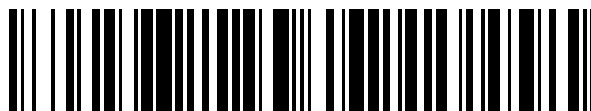


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 643**

51 Int. Cl.:
C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06808630 .5**
96 Fecha de presentación: **22.11.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1954657**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2008**

54 Título: **Procedimiento para la producción de etileno**

30 Prioridad:
29.11.2005 EP 05257320

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.04.2012

73 Titular/es:
**BP CHEMICALS LIMITED
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP,
GB**

72 Inventor/es:
**BAILEY, Craig;
BOLTON, Leslie William;
GRACEY, Benjamin Patrick;
LEE, Michael Keith y
PARTINGTON, Stephen Roy**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 379 643 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Procedimiento para la producción de etileno

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de etileno a partir de un material de alimentación que comprende etanol.

5 Tradicionalmente se han producido una o más olefinas mediante cracking con vapor de agua o catalítico de hidrocarburos. Sin embargo, a medida que descienden los recursos de petróleo el precio de este último aumenta de manera inevitable, lo cual hace que la producción de olefinas ligeras sea un procedimiento costoso. De este modo, existe una necesidad cada vez mayor de utilizar vías no basadas en petróleo para producir olefina(s) C2+, esencialmente etileno y propileno. Dicha(s) olefina(s) son útiles como materiales de partida para numerosos
10 productos químicos, incluyendo productos poliméricos tales como polietileno y polipropileno.

En los últimos años, la investigación para encontrar materiales alternativos para la producción de olefinas C2+ ha conducido al uso de alcoholes tales como metanol, etanol y alcoholes superiores. Dichos alcoholes se pueden producir por fermentación, por ejemplo, de azúcares y/o materiales celulósicos.

15 Alternativamente, los alcoholes se pueden producir a partir de gas de síntesis (también conocido como "singas"). El gas de síntesis se refiere a una combinación de hidrógeno y óxidos de carbono producida en una planta de gas de síntesis a partir de una fuente de carbono tal como gas natural, líquidos de petróleo, biomasa y materiales carbonados incluyendo carbón, materiales plásticos reciclados, residuos urbanos o cualquier otro material orgánico. De este modo, los alcoholes y sus derivados pueden proporcionar vías no basadas en petróleo para la producción de olefinas y otros hidrocarburos relacionados.

20 En general, la producción de oxigenatos, principalmente metanol, tiene lugar por vía de tres etapas de procedimiento. Las tres etapas del procedimiento son: preparación de gas de síntesis, síntesis de metanol y purificación de metanol. En la etapa de preparación de gas de síntesis, se puede emplear una etapa adicional en la cual se trata el material de alimentación, por ejemplo, el material de alimentación se purifica para separar azufre y otros venenos potenciales de los catalizadores antes de convertirse en gas de síntesis. Esta etapa adicional puede
25 ser efectuada también después de la preparación del gas de síntesis; por ejemplo, cuando se utiliza carbón o biomasa.

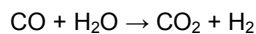
Son bien conocidos los procedimientos para producir mezclas de óxido u óxidos de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). Cada uno de ellos presenta sus ventajas e inconvenientes y la elección del uso de un procedimiento de reformado en particular viene gobernada por consideraciones económicas y de disponibilidad de corrientes de
30 alimentación, así como por la relación molar deseada de H₂:CO en el material de alimentación que resulta de la reacción de reformado. El gas de síntesis se puede preparar empleando cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica, incluyendo la oxidación parcial de hidrocarburos, el reformado con vapor de agua, el reformado calentado con gases, el reformado en microcanales (como se describe, por ejemplo, en US 6.284.217), reformado con plasma, reformado autotérmico y cualquier combinación de los anteriores. Una exposición de estas tecnologías de producción de gas de síntesis se ofrece en "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90, 92-93 (Abril 1999) y "Petrole et Techniques", N.415, 86-93 (Julio-Agosto 1998). También es conocido que el gas de síntesis se puede obtener mediante oxidación catalítica parcial de hidrocarburos en un reactor microestructurado como se ejemplifica en "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Editor W. Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, páginas 187-196. Alternativamente, el gas de síntesis se puede obtener mediante oxidación
40 catalítica parcial, con un corto tiempo de contacto, de materiales de alimentación hidrocarbonados como se describe en EP 0303438. Habitualmente, el gas de síntesis se obtiene mediante un procedimiento en "Reformador Compacto" como se describe en "Hydrocarbon Engineering", 2000, 6, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (Septiembre 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (Agosto 2000); WO 99/02254; y WO 200023689.

Habitualmente, para la producción comercial de gas de síntesis, la presión a la cual se obtiene el gas de síntesis oscila aproximadamente entre 2,0 y 7,5 MPa (20 a 75 bares) y la temperatura a la cual sale el gas de síntesis del reformador oscila aproximadamente entre 700 y 1.100° C. El gas de síntesis contiene una relación molar de hidrógeno a óxido de carbono - la cual depende del material de alimentación de gas de síntesis - que oscila entre 0,8 y 3.

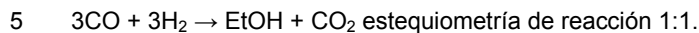
La síntesis de alcohol a partir del singas requiere una relación molar H₂:CO que habitualmente está comprendida
50 entre 1:1 y 2:1.

La entidad solicitante cree que la reacción de producción de alcohol, tal como etanol, a partir de gas de síntesis se puede escribir de manera que: 2CO + 4H₂ → EtOH + H₂O estequiometría de reacción 2:1. Sin embargo, además de esta reacción, puede ocurrir también fácilmente la reacción de desplazamiento agua gas y, de este modo, el

equilibrio bajo las condiciones habituales de la síntesis de alcohol favorece fuertemente la producción de dióxido de carbono e hidrógeno:



De este modo, la síntesis global del alcohol se puede escribir de manera que:



Además de esto, la reacción de desplazamiento agua gas permite la sustitución de CO_2 y H_2 por CO . De esta manera, la relación molar de singas requerida para la síntesis de alcohol se puede escribir en términos de $(\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2)$ y, en este caso, la relación requerida es de 2.

10 Sin embargo, la relación molar $\text{H}_2:\text{CO}$ usada en la práctica es habitualmente mayor debido a la formación de subproductos, tales como alcanos. La preparación de gas de síntesis, conocida también, además de lo indicado anteriormente, como reformado, puede tener lugar en una sola etapa, en donde se llevan a cabo todas las reacciones de reformado consumidoras y generadoras de energía. Por ejemplo, en un solo reformador con vapor de agua, tubular, la reacción es en general endotérmica, mientras que en el reformado autotérmico, se emplea la combustión de parte de la alimentación y producto para compensar el rendimiento autotérmico. El reformador con vapor de agua en una sola etapa da lugar normalmente a la producción de un exceso de hidrógeno. En una alternativa preferida, la preparación del gas de síntesis puede tener lugar en un procedimiento de reformado en dos etapas en donde el reformado primario en un reformador tubular con vapor de agua se combina con una etapa de reformado secundario activado con oxígeno y que, si se emplea por si sola, produce un gas de síntesis con una deficiencia en hidrógeno. Con esta combinación es posible ajustar la composición del gas de síntesis para obtener la composición más adecuada para la síntesis de metanol. Como alternativa, el reformado autotérmico se traduce en un esquema de procedimiento simplificado con un coste de capital más bajo. El reformado autotérmico es cuando un único reformador activado por oxígeno produce en primer lugar un gas de síntesis deficiente en hidrógeno y luego separa al menos una parte del dióxido de carbono presente, con el fin de obtener la relación molar deseada de hidrógeno a óxidos de carbono.

25 La reacción a partir de gas de síntesis a oxigenatos, tal como metanol, es una reacción exotérmica limitada en cuanto al equilibrio. La conversión por paso a metanol es favorecida por bajas temperaturas pero, por consideraciones económicas, ha de mantenerse un equilibrio entre la velocidad y la conversión. También requiere altas presiones sobre un catalizador heterogéneo dado que las reacciones que producen metanol exhiben un descenso de volumen. Como se describe en la Patente US No. 3.326.956, la síntesis de metanol a baja presión está basada en un catalizador de óxido de cobre-óxido de zinc-alúmina que habitualmente opera a una presión nominal de 5-10 MPa y a temperaturas que oscilan aproximadamente entre 150 y 450° C sobre una variedad de catalizadores, incluyendo $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt y Pd. Se prefieren los catalizadores a base de ZnO para la producción de metanol y dimetiléter. El catalizador a base de cobre para la síntesis de metanol a baja presión es suministrado comercialmente por proveedores tales como BASF, ICI Ltd del Reino Unido y Haldor-Topsoe. Los rendimientos en metanol a partir de catalizadores a base de cobre están en general por encima del 99,5% de los $\text{CO} + \text{CO}_2$ presentes convertidos. El agua es un subproducto conocido de la conversión del gas de síntesis a oxigenatos. Un artículo titulado "Selection of Technology for Large Methanol Plants", por Helge Høla-Larsen, presentado en la 1994 World Methanol Conference, Nov. 30-Dec. 1, 1994, en Geneva, Switzerland, e incorporado aquí solo con fines de referencia, revisa los desarrollos en la producción de metanol y muestra como una reducción adicional en los costes de la producción de metanol se traducirá en la construcción de plantas muy grandes con capacidades que se aproximan a las 10.000 toneladas métricas por día.

45 La Patente US No. 4.543.435 describe un procedimiento para convertir un material de alimentación de oxigenato que comprende metanol, dimetiléter o similar, en un reactor de conversión de oxigenato, a hidrocarburos líquidos que comprenden olefina(s) C2-C4 e hidrocarburos C5+. La(s) olefina(s) C2-C4 son comprimidas para recuperar un gas rico en etileno. El gas rico en etileno se recicla al reactor de conversión del oxigenato. La Patente US No. 4.076.761 describe un procedimiento para convertir oxigenatos a gasolina con el retorno de un producto gaseoso rico en hidrógeno a una planta de gas de síntesis o a la zona de reacción de conversión del oxigenato.

50 La Patente US No. 5.177.114 describe un procedimiento para la conversión de gas natural a hidrocarburos líquidos con calidad de gasolina y/u olefina(s) mediante conversión del gas natural a un gas de síntesis y conversión del gas de síntesis a metanol y/o dimetiléter en bruto y posterior conversión del metanol/dimetiléter en bruto a gasolina y olefinas.

55 La solicitud de patente internacional No. 93/13013 de Kvisle et al. se refiere a un método mejorado para producir un catalizador de silicio-alumino-fosfato que es más estable a la desactivación por coquificación. La patente describe que, después de un periodo de tiempo, todos dichos catalizadores usados para convertir metanol a olefina(s) (MTO) pierden la capacidad activa para convertir el metanol a hidrocarburos, debido principalmente a que la estructura

cristalina microporosa resulta coquificada, es decir, queda rellena de compuestos carbonáceos de baja volatilidad que bloquean la estructura porosa. Los compuestos carbonados pueden ser separados por métodos convencionales tal como combustión en aire.

5 La publicación EPO No. 0 407 038A1 describe un método para preparar dialquiléteres que comprende alimentar una corriente que contiene un alcohol alquílico a un reactor de columna de destilación dentro de una zona de alimentación, poner en contacto la corriente con una estructura de destilación catalítica ácida sólida en lecho fijo para formar el correspondiente dialquiléter y agua y, simultáneamente, fraccionar el éter producto respecto del agua y materiales sin reaccionar.

10 La Patente US No. 5.817.906 describe un procedimiento para producir olefina(s) ligera(s) a partir de un material de alimentación de oxigenato en bruto que comprende alcohol y agua. El procedimiento utiliza dos etapas de reacción. En primer lugar, el alcohol se convierte, empleando una reacción con destilación, a un éter. El éter se pasa entonces a una zona de conversión del oxigenato que contiene un catalizador de aluminosilicato metálico para producir una corriente de olefinas ligeras.

15 Existe una química bien conocida que se puede emplear para producir una o más olefinas a partir de uno o más alcoholes, es decir, el procedimiento de metanol a olefina u olefinas-MTO (tal como se describe en Handbook of Petroleum refining processes tercera edición, Capítulo 15.1 editor R.A. Meyers publicado por McGraw Hill).

20 Dicho procedimiento MTO puede ser descrito como el acoplamiento deshidratante de metanol a una o más olefinas. Se cree que este mecanismo procede por vía de un acoplamiento de fragmentos C1 generados por la deshidratación de metanol catalizada con ácido, posiblemente por vía de un metiloxonio intermedio. Sin embargo, el principal inconveniente de dicho procedimiento MTO es que se co-produce una variedad de olefinas junto con subproductos aromáticos y alcánicos, lo cual hace a su vez muy difícil y costoso el poder recuperar la olefina u olefinas deseadas con alta pureza.

25 Se sabe que los tamices moleculares tales como los catalizadores zeolíticos y no zeolíticos, cristalinos, microporosos, en particular silicoaluminofosfatos (SAPO), promueven la conversión de oxigenatos por la química de metanol a olefinas (MTO) a mezclas de hidrocarburos. Numerosas patentes describen este procedimiento para diversos tipos de tales catalizadores: Patentes US Nos. 3.928.483, 4.025.575, 4.252.479 (Chang et al.); 4.496.786 (Santilli et al.); 4.547.616 (Avidan et al.); 4.677.243 (Kaiser); 4.843.183 (Inui); 4.499.314 (Seddon et al.); 4.447.669 (Harmon et al.); 5.095.163 (Barger); 5.191.141 (Barger); 5.126.308 (Barger); 4.973.792 (Lewis); y 4.861.938 (Lewis).

30 La reacción MTO comprende una etapa de alta energía de activación (posiblemente en la etapa de producción de metanol o dimetiléter) por lo que para conseguir una elevada conversión es necesario emplear altas temperaturas, por ejemplo 300-450° C. Sin embargo, desafortunadamente el hecho de trabajar a tales temperaturas elevadas conduce a problemas importantes tales como desactivación del catalizador, coquificación y formación de subproductos. Con el fin de reducir al mínimo dichos problemas, las reacciones se pueden efectuar a temperaturas más bajas, pero ello necesita reactores más grande y un reciclaje grande y costoso de compuestos intermedios y reactantes.

Otro inconveniente importante asociado con el procedimiento MTO es que se co-obtienen subproductos aromáticos y alcánicos junto con la olefina u olefinas y ambos son difíciles y costosos de separar de los productos deseados, por ejemplo, la separación de etileno y etano es un procedimiento costoso.

40 Estas y otras desventajas del estado de la técnica demuestran que existe la necesidad de disponer de un procedimiento mejorado y/o alternativo para la producción de olefinas C2 y C3 a partir de alcoholes.

45 La solución a estas y otras desventajas es aportada por la presente invención, la cual se refiere concretamente a un nuevo procedimiento no-MTO que procede por vía de la deshidratación de etanol a olefinas. Esta reacción de deshidratación se caracteriza porque se forman dobles enlaces carbono-carbono por eliminación de agua únicamente y no incluye el acoplamiento de fragmentos carbonados como ocurre en el caso de la química MTO. Debe apreciarse que durante la deshidratación de etanol, se forman subproductos. Esto se puede formar por acoplamiento de fragmentos alquílicos, por ejemplo, oligomerización de olefinas catalizada por ácidos, tal como: 2 propileno → hexeno.

Los subproductos también se pueden formar por deshidrogenación de alcohol, por ejemplo, etanol → acetaldehído + H₂ (J. Catalysis 1989, 117, pp. 135-143 Y. Matsumura, K. Hashimoto y S. Yoshida).

50 El estado del hidrógeno liberado puede no ser como hidrógeno libre, sino como hidrógeno quimiosorbido, de particular relevancia es la reacción de hidrogenación por transferencia, por ejemplo etileno + H₂ → etano 2 etanol → acetaldehído + etano + agua

Se sabe que la formación de alcanos del mismo número de átomos de carbono se suma de manera importante a la complejidad y coste de la producción de olefinas purificadas para la preparación de polímeros. Por ejemplo, el cracking catalítico industrialmente practicado de materiales de alimentación hidrocarbonados, para producir olefinas útiles en la preparación de polímeros, es un procedimiento de alto coste, con una alta proporción del coste implicado en la separación de olefinas y alcanos del mismo número de átomos de carbono. Es decir, la separación de etano de etileno y propano de propileno (como se describe en Handbook of Petroleum refining processes tercera edición, Capítulo 3 editor R.A. Meyers publicado por McGraw Hill). Esto constituye también un inconveniente para el proceso MTO (Ibid capítulo 15.1). La deshidratación de etanol a etileno ha sido practicada comercialmente en lugares tales como Brasil e India, aunque a pequeña escala. Las condiciones de reacción indicadas son tales que se consigue una alta conversión por paso a olefina, por ejemplo a 0,2-0,3 MPa (1-2 bares relativos), >350C. Se trata de un procedimiento de alta selectividad pero produce niveles inaceptables de alcanos para su uso directo en la preparación de polietileno. Suelen indicarse niveles aceptables menores de 500 ppm de etano y metano combinados.

La práctica real de la deshidratación conduce a olefinas que necesitan una purificación costosa antes de utilizarse en los procedimientos de polimerización actuales, al igual que ocurre en el caso de MTO. La Patente US No. 5.475.183 describe un procedimiento para la producción de olefinas ligeras por deshidratación de alcoholes inferiores que tienen 2-4 átomos de carbono sobre un catalizador de alúmina en fase vapor. Las condiciones de reacción típicas ofrecidas en los ejemplos son 300-400° C a 0,9-1,0 MPa (8-18 bares relativos), indicándose selectividades a olefinas comprendidas entre 65 y 97%.

La Patente GB No. 2094829 describe cómo puede producirse etileno en una pluralidad de reactores adiabáticos en fase vapor, en donde partes de los productos líquidos que contienen alcohol sin convertir son reciclados. Las condiciones de reacción descritas, para la carga de alimentación, son de 400-520° C y una presión de 2,0-4,0 MPa (19-39 bares relativos). El producto de salida se mantiene a por lo menos 1,9 MPa (18 bares relativos) antes de ser purificado criogénicamente. No se ofrecen ejemplos de la selectividad pronosticada. La Patente US No. 4.232.179 describe también cómo se puede deshidratar etanol en reactores adiabáticos. Los ejemplos, con sílice/alúmina y alúmina, muestran que el contenido en etano del producto de etileno se encuentra por encima de 923-100.000 ppm en peso con respecto a etileno. Esto es inaceptable para la producción de polietileno sin que se efectúe una purificación adicional.

La Patente DD No. 245866 describe cómo pueden obtenerse olefinas C2 a C4 a partir de mezclas de alcoholes derivadas de singas por tratamiento en fase vapor con un catalizador zeolítico a temperaturas de 300-500° C y presiones de 200-1.000 kPa. El análisis de los ejemplos ha demostrado que se presenta una conversión importante a hidrocarburos C5 y superiores. Los ejemplos describen la deshidratación de mezclas de alcoholes C1 a C7. El ejemplo 1 describe la deshidratación de una mezcla de 76% de metanol, 7,1% de etanol, 4,3% de etanol, 0,5% de isopropanol, 4,3% de n-propanol, 3,9% de iso-butanol, 2% de butanoles, 2,1% de alcohol amílico, 0,9% de hexanoles, 0,2% de heptanoles + resto otros oxigenatos, para proporcionar 143,2 g de etileno, 96,8 g de propeno, 77,9 g de buteno, 174,3 g de hidrocarburos C5+. Sobre el catalizador zeolítico modificado ocurre una conversión claramente importante de mitades carbonadas inferiores a fragmentos carbonados superiores.

La Patente US No. 4.398.050 describe la síntesis de una corriente mixta de alcoholes y la purificación para proporcionar una mezcla de etanol y propano que posteriormente se deshidrata a 0,05-0,1 (0,5-1 bar), 350-500° C (ejemplo 1). La reivindicación principal menciona la separación de metanol antes de la deshidratación, pero no la separación de alcoholes C4 y superiores.

La Patente US No. 4.423.270 describe la deshidratación de etanol en fase vapor y presión atmosférica sobre un catalizador soportado de ácido fosfórico con agua adicional y un ácido fosfórico alquil-sustituido. Las temperaturas de reacción empleadas son de 300-400° C y los experimentos se efectuaron a presión atmosférica en un tubo de vidrio. Los rendimientos registrados de etileno fueron de 88-101%, sin ofrecer detalles en cuanto a la formación de subproductos.

La Patente US No. 4.727.214 describe la deshidratación de etanol sobre una zeolita cristalina de aluminosilicato. Las condiciones reivindicadas se encuentran entre 1 y 10 bares y 126 y 526° C. Se aportan detalles de la formación de subproductos en una fracción decimal y se indica una selectividad a etileno de 100%. Sin embargo, a partir de la Patente no resulta claro si se puede preparar material adecuado para etileno de calidad polimérica sin purificación adicional para separar etano.

Se dispone de una información experimental limitada para la deshidratación de n-propanol (Journal of Catalysis 169, 67-75 (1997) G. Larsen et al., J. Phy. Chem. B 109/3345-3354). La entidad solicitante ha comprobado que la deshidratación procede de manera similar a la indicada anteriormente para etanol, con formación similar de subproductos, por ejemplo, alcanos, aldehídos, cetonas, oligómeros. Sin embargo, la tasa de formación de oligómeros es la más importante.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de etileno a partir de etanol.

La figura 1 representa una modalidad de un esquema de procedimiento de acuerdo con la presente invención. Esta modalidad comprende etapas de procedimiento opcionales y/o preferidas de acuerdo con la presente invención. Las letras de referencia indicadas en la figura 1 corresponden a las utilizadas en la presente descripción y reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de etileno a partir de un material de alimentación de etanol A, caracterizado por las siguientes etapas:

1. el material de alimentación de etanol A se hace reaccionar en un reactor en fase vapor en donde el etanol se convierte a una temperatura comprendida entre 160 y 270° C y a una presión por encima de 0,1 MPa pero por debajo de 4,5 MPa, a una corriente de producto B que comprende etileno, dietiléteres, agua y etanol sin convertir,
2. se enfría dicha corriente de producto B,
3. se desune dicha corriente de producto enfriada B en una unidad de separación para proporcionar una primera corriente C que comprende etileno y dietiléteres y una segunda corriente de producto D que comprende agua, dietiléteres y etanol sin convertir,
4. se alimenta dicha corriente de producto D a una unidad de deshidratación en donde la corriente de agua F se separa de la corriente de dietiléteres y etanol sin convertir E,
5. se recicla dicha corriente E al reactor de deshidratación de la etapa 1,
6. se enfría dicha corriente de producto C,
7. se alimenta dicha corriente de producto enfriada C a una unidad de purificación en donde la corriente de dietiléteres G se separa de la corriente de etileno H, y
8. opcionalmente, se recicla la corriente de etiléteres G bien a la unidad de deshidratación de la etapa 4 o bien directamente al reactor de deshidratación de la etapa 1.

De acuerdo con una modalidad preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de un hidrocarburo a etileno en donde la alimentación de etanol A de la etapa 1 anterior procede de la separación de un material de alimentación mixto de oxigenatos de etanol y propanol.

De acuerdo con otra modalidad preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de hidrocarburos a etileno, que comprende las etapas de:

- a. convertir los hidrocarburos, en un reactor de singas, a una mezcla de óxido u óxidos de carbono e hidrógeno,
- b. convertir dicha mezcla de óxido u óxidos de carbono e hidrógeno de la etapa (a), en presencia de un catalizador en partículas en un reactor a una temperatura comprendida entre 200 y 400° C y una presión de 5 a 20 MPa, a un material de alimentación que comprende etanol,
- c. utilizar al menos parte de dicho material de alimentación que comprende etanol como la alimentación de etanol A y proceder de acuerdo con las etapas 1 a 8 descritas anteriormente y de acuerdo con la presente invención, para producir dicho etileno.

En los procedimientos de la invención es útil cualquier corriente de alimentación que contenga hidrocarburos que se pueda convertir a un material de alimentación que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, con suma preferencia un gas de síntesis (o "singas").

El material de alimentación hidrocarbonado usado para la generación de singas es preferentemente un material carbonado, por ejemplo biomasa, plástico, nafta, colas de refinería, gases metalúrgicos, residuos urbanos, carbón, coque y/o gas natural; siendo el carbón y el gas natural el material carbonado preferido y consistiendo con suma preferencia el material de alimentación hidrocarbonado en gas natural.

Los materiales de alimentación que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno, por ejemplo, gas de síntesis, pueden experimentar una purificación antes de alimentarse a cualquiera de las zonas de reacción. La purificación del gas de síntesis se puede efectuar mediante procedimientos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, Weissermel, K. and Arpe H-J., Industrial Organic Chemistry, Second, Revised and Extended Edition, 1993, pp. 19-21.

De acuerdo con la presente invención, el método para la producción de olefinas a partir de alcoholes procede por vía de la deshidratación de dichos alcoholes. Estas reacciones de deshidratación se distinguen del referido procedimiento MTO en que aunque no se requiere un acoplamiento de los fragmentos carbonados en el procedimiento de deshidratación, se forma un doble enlace C-C durante la eliminación de agua y, como resultado, se puede conseguir una selectividad muy elevada. En general, las condiciones empleadas en el procedimiento MTO son mucho más severas que aquellas empleadas en la deshidratación de alcoholes aquí descritas.

Se cree que la deshidratación del material de alimentación de acuerdo con la presente invención (Chem. Eng. Comm. 1990 vol. 95 pp. 27-39 C.L. Chang, A.L. DeVera y D.J. Millar) procede o bien por la deshidratación directa a una o más olefinas y agua:

Ecuación 1



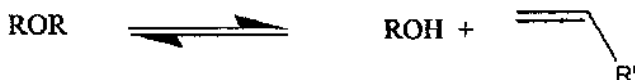
5

o bien por vía de un éter intermedio:

Ecuación 2



Ecuación 3



10

en donde R es un grupo etilo y R' es hidrógeno.

También se ha descrito la conversión directa del éter a dos moles de olefina y agua (Chem. Eng. Res and Design 1984 Vol 62 pp 81-91).

15 Todas las reacciones antes mostradas son catalizadas normalmente por ácidos de Lewis y/o Bronsted. La ecuación 1 muestra la eliminación directa endotérmica de alcohol a una o más olefinas y agua. Compitiendo con la ecuación 1 están las ecuaciones 2 y 3; la reacción de eterificación exotérmica (ecuación 2) y la eliminación endotérmica de uno o más éteres para producir una o más olefinas y alcohol (ecuación 3). Sin embargo, se dice que la reacción de deshidratación de alcoholes a una o más olefinas es en general endotérmica.

20 Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención comienza preferentemente con un material de alimentación oxigenado que comprende etanol y propanol, por ejemplo una mezcla de etanol y n-propanol y/o iso-propanol.

Dicho material de alimentación de oxigenato puede comprender éteres homo y mixtos de estos alcoholes, por ejemplo, dietiléter, n-propiléter, etil n-propiléter, etilisopropiléter, n-propilisopropiléter e iso-propiléter.

25 Los oxigenatos empleados como material de alimentación comprenden preferentemente, como alcoholes, únicamente una mezcla de etanol y n-propanol.

De acuerdo con la presente invención, la relación molar de etanol a n-propanol en el material de alimentación de oxigenatos que ha de separarse en la alimentación de etanol A, es preferentemente mayor de 1:2 pero menor de 20:1 y, más preferentemente, es mayor de 1:1 pero menor de 10:1, con suma preferencia mayor de 2:1 y menor de 5:1.

30 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el material de alimentación de oxigenatos y/o el material de alimentación A tienen un contenido en iso-propanol menor de 5% en peso, preferentemente menor de 1% en peso, con suma preferencia menor de 0,1% en peso e idealmente no contienen iso-propanol.

35 Una medida caracterizante preferida de acuerdo con la presente invención es que el material de alimentación de oxigenatos y/o el material de alimentación A tienen un contenido total en alcoholes C3+ (definidos como alcoholes que tienen al menos 4 átomos de carbono, por ejemplo, n-butanol, iso-butanol, pentanol) menor de 5% en peso, con preferencia menor de 1% en peso, con suma preferencia menor de 0,1% en peso e idealmente no contienen alcoholes C3+. Se puede emplear una destilación convencional de acuerdo con la presente invención con el fin de reducir/eliminar los C3+ del correspondiente material de alimentación A.

En realidad, la entidad solicitante ha descubierto de manera sorprendente que la presencia de alcoholes C3+ puede ser perjudicial para el proceso de producción de una o más olefinas de la presente invención, por ejemplo, la entidad solicitante cree que los mismos son responsables de un incremento del alcanos preparado durante la producción de la olefina.

5 Otra modalidad preferida de acuerdo con la presente invención es que el material de alimentación de oxigenatos y/o el material de alimentación A tienen un contenido en metanol menor de 5% en peso, con preferencia menor de 2% en peso, con suma preferencia menor de 0,5% en peso e idealmente no existe metanol. Como consecuencia de la eliminación de metanol pueden surgir las correspondientes ventajas, es decir

- 10 (i) prevención de la formación de dimetiléter - el DME es difícil de separar de propileno y etileno en comparación con el dietiléter,
 (ii) prevención de la química MTO,
 (iii) prevención de la alquilación de olefinas, por ejemplo, propileno a buteno,
 (iv) prevención de la formación de metiléter (que es más difícil de separar del etileno),
 (v) menos residuos,
 15 (vi) menor toxicidad,
 (vii) menor presión de vapor - más fácil de transportar,
 (viii) una mejor relación C:O en el material de alimentación para su transporte, es decir, menos producción de agua.

De acuerdo con la presente invención se puede utilizar destilación convencional con el fin de reducir/eliminar el metanol y alcoholes C3+ del correspondiente material de alimentación.

20 Cuando se obtiene un material de alimentación mixto de etanol y propanol a partir de la etapa b) antes indicada, se lleva a cabo entonces preferentemente una separación del material de alimentación de etanol y propanol en un material de alimentación de etanol A y un material de alimentación de propanol A2. Dicha separación se efectúa preferentemente en una columna de destilación convencional.

25 La separación se efectúa preferentemente de tal modo que el material de alimentación de etanol resultante puede tolerar la presencia de algo de propanol. Por tanto, el contenido en propanol del material de alimentación A es con preferencia de al menos 50 ppm, más preferentemente al menos 0,1% en peso de propanol o al menos 1% en peso de propanol. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el material de alimentación A comprende menos de 10% en peso, más preferentemente menos de 2% en peso de propanol.

30 Las condiciones de reacción preferidas de la deshidratación en fase vapor de acuerdo con la etapa 1 de la presente invención son tales que ocurre una conversión moderada a olefina en el reactor. La corriente de producto líquido después de separar la olefina comprende fundamentalmente alcoholes sin reaccionar, éteres y agua. Es preferible reciclar la mayor parte de los alcoholes y éteres al reactor de deshidratación después de la separación del agua subproducto.

35 Para los fines de la presente invención y reivindicaciones adjuntas, una conversión moderada del material de alimentación de etanol A a etileno significa que se convierte, por paso, menos de 10% a 80% y más preferentemente 20 a 60% de dicho etanol introducido en el reactor de deshidratación. El término "conversión" se define como la relación entre el número de moles de etileno producido versus el número de moles de etanol (y fragmentos derivados de etanol en éteres) que se alimentan al reactor o reactores de deshidratación en fase vapor.

40 De acuerdo con la presente invención, para el reactor generador de etileno, se producen, durante la etapa de deshidratación, algo de etanol y opcionalmente cantidades limitadas de uno o más éteres derivados de propanol tales como dietiléter, n-propiléter, etil-n-propiléter, etilisopropiléter, n-propilisopropiléter e iso-propiléter. De acuerdo con la presente invención es preferible proceder con una etapa de separación adicional; así, preferentemente al menos 80% en peso, más preferentemente al menos 90% en peso, con suma preferencia al menos 99% en peso, incluso más preferentemente al menos 99,9% en peso del éter o éteres se separan de la olefina u olefinas. Al menos
 45 parte, preferentemente la totalidad, del éter o éteres separados, son entonces preferentemente reciclados al respectivo reactor o reactores de deshidratación en fase vapor.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, al menos parte, preferentemente la totalidad de dicho reciclado de éter, se pre-mezcla con la alimentación nueva de etanol (corriente A) antes de entrar en el reactor de deshidratación en fase vapor de la etapa 1.

50 La formación de éteres es termodinámicamente favorable. Esta formación de éteres facilita la separación de agua del reciclado. El etanol, n-propanol e iso-propanol son total o significativamente miscibles en agua y forman fácilmente azeótropos con agua, lo cual impide así la separación de agua, un subproducto de la reacción, de las corrientes de reciclado. Sin embargo, la formación de éteres, tales como dietiléter y di-n-propiléter (los cuales tienen ambos una

solubilidad en agua limitada y un azeótropo de muy bajo contenido en agua), permite la recuperación de agua mediante el uso de un decantador, incluso en presencia de alcoholes sin reaccionar.

De acuerdo con al presente invención, la presencia de agua es permisible en los materiales de alimentación de etanol y propanol A a deshidratar; dicho material de alimentación puede comprender hasta 50% en peso de agua, pero preferentemente dicho material de alimentación comprende menos de 25% en peso de agua y con suma preferencia el material de alimentación comprende menos de 20% en peso de agua. Sin embargo, debido a los costes de trabajo tales como el tamaño del reactor, el calor de vaporización y la capacidad térmica del agua, es preferible trabajar con materiales de alimentación que contienen niveles más bajos de agua, por ejemplo, menos de 10% en peso, preferentemente menos de 5% en peso de agua. Cuando se emplean heteropoliácidos como catalizadores, el nivel de agua en contacto con el catalizador puede afectar a la estabilidad y actividad del catalizador. Por ejemplo, los heteropoliácidos muestran una menor estabilidad catalítica a niveles bajos de agua (<1% en peso) y una menor actividad a niveles altos de agua (>50% en peso). Para el experto en la materia es evidente que el nivel óptimo de agua dependerá de la interacción de un conjunto complejo de variables incluyendo la composición de la alimentación de alcohol, la presión, la temperatura y la naturaleza del heteropoliácido empleado. Se puede decir que este procedimiento presenta una buena capacidad para separar agua y por tanto facilita el uso de bioetanol y otros bioalcoholes. La operación a una conversión media con separación de agua durante el reciclo, tiene la ventaja de que permite una convergencia hacia las condiciones de reacción óptimas del procedimiento. La presencia de agua en la alimentación puede también aumentar la dificultad de la separación del alcohol debido a la presencia de azeótropos alcohol-agua lo cual sirve para estrechar la diferencia de punto de ebullición durante la separación.

De acuerdo con la modalidad sumamente preferida de la presente invención, el etanol y el dietiléter juntos con el agua representan al menos 90% en peso y preferentemente al menos 99% en peso del material de alimentación A introducido en el reactor de deshidratación en fase vapor.

Se pueden añadir otras fuentes de etanol bien a la columna de separación de alcohol o bien directamente a las alimentaciones del reactor, por ejemplo, bioetanol a la corriente A.

El reactor en fase vapor usado para deshidratar el material de alimentación de etanol A de acuerdo con la presente invención se hace trabajar preferentemente a una temperatura comprendida entre 160 y 270° C, con preferencia entre 180 y 270° C, más preferentemente entre 190 y 260° C y con suma preferencia entre 200 y 250° C.

El reactor en fase vapor usado para la deshidratación del material de alimentación A de acuerdo con la presente invención se hace trabajar preferentemente a una presión por encima de 0,1 MPa pero menor de 4,5 MPa, más preferentemente a una presión de por encima de 1,5 MPa pero menor de 3,5 MPa y con suma preferencia a una presión de por encima de 1,8 MPa pero menor de 2,8 MPa.

De acuerdo con la presente invención, las condiciones operativas son tales que el procedimiento de deshidratación trabaja siempre en estado de fase vapor. Una modalidad preferida es que la presión operativa en el procedimiento de deshidratación es siempre de al menos 0,1 MPa, preferentemente 0,2 MPa, por debajo de la presión en el punto de rocío y/o que la temperatura operativa en el procedimiento de deshidratación es al menos 10° C por encima de la temperatura del punto de rocío de la alimentación que entra en el reactor de deshidratación en fase vapor (la mezcla de alimentación de alcohol y/o la mezcla resultante de la adición del reciclo) y de la composición del producto que está presente dentro del reactor de deshidratación. Esta última dependerá de factores tales como la composición de la alimentación inicial y el grado de conversión en el reactor.

Para los fines de la presente invención, la "temperatura del punto de rocío" se define como una temperatura de umbral. Por ejemplo, para una mezcla dada, a una presión dada, si la temperatura del sistema se sube por encima de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como un gas seco. Similarmente, por debajo de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como un vapor conteniendo algo de líquido. Similarmente, la "presión del punto de rocío" se define como una presión de umbral. Por ejemplo, para una mezcla determinada, a una temperatura determinada, si la presión del sistema se encuentra por debajo de la presión del punto de rocío, la mezcla existirá como un gas seco; por encima de la presión del punto de rocío, la mezcla existirá como un vapor conteniendo algo de líquido.

Los reactores son construidos para competir con la formación exotérmica de éteres y con la deshidratación endotérmica a olefinas. La temperatura de reacción se mantiene preferentemente dentro de un pequeño intervalo de temperaturas, ya que una temperatura demasiado baja reduce la proporción de olefina producida y puede conducir a la condensación de reactantes, y una temperatura demasiado alta puede conducir a que la olefina resulte contaminada por niveles inaceptables de subproductos, tales como alcanos del mismo número de átomos de carbono. Preferentemente, el perfil de temperatura del lecho de catalizador es menor de 30° C, más preferentemente menor de 15° C y con suma preferencia menor de 10° C. Para un reactor adiabático de un solo lecho, la reacción endotérmica global, si se deja proceder hasta el equilibrio termodinámico, podría resultar en una caída teórica de

temperatura de 180° C. Evidentemente, el problema reside en el control térmico mediante el diseño del reactor. Diseños de reactor adecuados incluyen aquellos capaces de manipular flujos térmicos, tales como reactores de lecho fijo, lecho fluidificado, multitubulares y de lecho fijo múltiple con calentadores entre las etapas. Opcionalmente, el control térmico se puede mejorar inyectando alimentación nueva de alcohol, precalentada, en varios puntos del lecho del reactor, en cuyos puntos la reacción exotérmica de eterificación puede contrarrestar parcialmente la endotermia global. La alimentación también se puede calentar adicionalmente a una temperatura por encima de la temperatura de reacción, con el fin de aportar una fuente de calor adicional. También se puede añadir una porción de la corriente de reciclo en varios puntos a lo largo del reactor con calentamiento adicional, pero es preferible añadir la proporción principal de esta corriente en el extremo frontal del reactor.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, el procedimiento de deshidratación, descrito en la presente invención, no se efectúa en una columna de destilación reactiva. La expresión "columna de destilación reactiva" se refiere a una combinación de columna de destilación y reactor.

De manera sorprendente, la entidad solicitante ha comprobado que el uso de una alimentación mixta de éter y alcohol se traduce en un mayor rendimiento y selectividad a olefinas. Este descubrimiento sorprendente ha demostrado que el hecho de realizar el procedimiento de la presente invención con un reciclo resulta ventajoso para la productividad y selectividad del procedimiento de producción de olefinas. Además de esto, la opción de conducir la eterificación separada sobre el material de alimentación de alcohol, antes de la deshidratación, constituye también una modalidad de esta invención.

De este modo, de acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el material de alimentación de etanol A comprende al menos 10% en peso, con preferencia al menos 15% en peso, preferentemente al menos 30% en peso y con suma preferencia al menos 50% en peso de éteres, pero menos de o igual a 85% en peso de éteres. Dichos éteres son preferentemente éteres derivados de etanol, tal como dietiléter para el material de alimentación A. Dado que también puede ser tolerado el propanol en el material de alimentación de etanol A, dichos éteres pueden ser también éteres derivados de propanol, tales como di-n-propiléter, n-propilisopropiléter, di-iso-propiléter, n-propiletiléter e iso-propiletiléter. Dichos éteres se pueden producir durante la etapa de deshidratación, durante la etapa de síntesis de alcoholes, durante una etapa adicional de eterificación por separado, o simplemente añadidos al material o materiales de alimentación.

Un aspecto caracterizante preferido de acuerdo con la presente invención es que el material de alimentación A tiene un contenido en éteres derivados de C1 (por ejemplo, metiléter, metilpropiléter) y de C3+ (definido como teniendo al menos una cadena de 4 átomos de carbono, por ejemplo, n-butiletiléter, butilpropiléter) menor de 5% en peso, con preferencia menor de 1% en peso, con suma preferencia menor de 0,1% en peso e idealmente no están presentes éteres derivados de C1 y/o C3+.

De acuerdo con otra modalidad de la presente invención, se ha comprobado que la presencia de aldehídos en el material de alimentación de oxigenatos y/o material de alimentación A resulta perjudicial para la vida de servicio del catalizador. Por tanto, el contenido en aldehídos en dichos materiales de alimentación es con preferencia menor de 1% en peso, más preferentemente menor de 0,1% en peso. Con el fin de conseguir la ausencia requerida de aldehídos, es preferible separar dichos aldehídos de los materiales de alimentación de alcoholes a deshidratar, sometiendo dichos materiales de alimentación de alcoholes a cualquiera de los siguientes tratamientos: un lavado con bisulfito; una hidrogenación con borohidruro; una hidrogenación con hidrógeno; o un tratamiento de destilación. El tratamiento de destilación se puede combinar con un tratamiento químico tal como una condensación Aldólica catalizada con cáustico o un tratamiento con borohidruro para mejorar su eficiencia en la separación de aldehídos. La reacción de deshidratación también puede producir pequeñas cantidades de aldehídos que pueden ser separados preferentemente por tratamiento de manera similar.

Según otra modalidad de la presente invención, el material de alimentación de oxigenatos y/o el material de alimentación A y/o las corrientes de reciclo deberán estar con preferencia sustancialmente libres de bases volátiles e iones metálicos que pueden causar la desactivación del catalizador. Los iones de metales de transición tales como los metales de corrosión comunes, por ejemplo, Cu, Fe y Ni, también pueden catalizar reacciones de transferencia de hidrógeno y conducir a pérdida de calidad de las corrientes olefinicas como consecuencia de una producción incrementada de aldehídos y alcanos. Las aminas volátiles se pueden separar convenientemente por tratamientos tales como destilación y/o mediante el uso de lechos de protección (habitualmente lechos de resina de intercambio iónico ácida). Los iones metálicos también se pueden separar convenientemente mediante el uso de lechos protectores, pero el diseño cuidadoso de la alimentación y unidad o unidades de vaporización puede aportar una protección importante.

Las olefinas tales como etileno y propileno, usadas en la producción de polímeros, en virtud de los altos índices de actividad y renovación de los catalizadores empleados para la polimerización, son susceptibles a la presencia de bajas cantidades de impurezas; estas pueden ser separadas por tratamientos bien conocidos para las olefinas.

Alternativamente, algunas de estas impurezas, tales como compuestos de azufre, que pueden estar presentes en bio-etanol, se pueden separar por pre-tratamiento del material de alimentación.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, los alcoholes presentes en el material de alimentación de oxigenatos son transportados desde un lugar distante antes de ser separados y deshidratados a una o más olefinas por medio del procedimiento anterior. Para los fines de esta invención y de las reivindicaciones adjuntas, el término "lugar distante" se refiere a un lugar que está situado a más 100 km de las unidades de deshidratación de alcoholes.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el catalizador usado para la deshidratación del material de alimentación de etanol A consiste en uno o más catalizadores heterogéneos. Los mismos incluyen, pero no de forma limitativa, heteropoliácidos, soportes sulfonados (por ejemplo, Nafion y resinas de intercambio iónico, zirconia sulfonada, zirconia Pt sulfonada), Niobia, ácido fosfórico sobre soportes silíceos (sílice, Kieselguhr, arcillas), zeolitas, zeolitas modificadas con metales, mordenitas y mezclas de las mismas; preferentemente heteropoliácidos y resinas de intercambio iónico; más preferentemente heteropoliácidos; y con suma preferencia ácido 12-tungstosilícico, ácido 12-tungstofosfórico, ácido 18-tungstofosfórico y ácido 18-tungstosilícico y sales parciales de los mismos.

El término "heteropoliácido" tal y como aquí se emplea y a lo largo de toda la descripción de la presente invención, está destinado a incluir, inter alia, sales de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amonio, ácidos libres, cationes voluminosos y/o sales metálicas (en donde las sales pueden ser sales totales o parciales) de heteropoliácidos. Por tanto, los heteropoliácidos usados en la presente invención son aniones complejos de alto peso molecular que comprenden átomos de metales polivalentes enlazados con oxígeno. Habitualmente, cada anión comprende 12-18 átomos de metales polivalentes enlazados con oxígeno. Los átomos de metales polivalentes, conocidos como átomos periféricos, rodean a uno o más átomos centrales de un modo simétrico. Los átomos periféricos pueden ser uno o más de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo o cualquier otro metal polivalente. Los átomos centrales son con preferencia silicio o fósforo, pero alternativamente pueden comprender cualquiera de una gran variedad de átomos de los Grupos I-VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Estos incluyen cobre, berilio, zinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, zirconio, vanadio, azufre, telurio, manganeso, níquel, platino, torio, hafnio, cerio, arsénico, vanadio, iones antimonio, telurio y yodo. Heteropoliácidos adecuados incluyen los heteropoliácidos Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Ejemplos específicos de heteropoliácidos adecuados son los siguientes:

30	ácido 18-tungstofosfórico	- H ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
	ácido 12-tungstofosfórico	- H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
	ácido 12-molibdofosfórico	- H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
	ácido 12-tungstosilícico	- H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
	ácido 12-molibdosilícico	- H ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
35	hidrogenotungstosilicato de cesio	- Cs ₃ H[SiW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O

y el ácido libre o sales parciales de los siguientes heteropoliácidos:

	tungstofosfato monopotásico	- KH ₅ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
	ácido 12-tungstosilícico monosódico	- NaK ₃ [SiW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
40	tungstofosfato potásico	- K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
	molibdofosfato sódico	- Na ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
	molibdodifosfato amónico	- (NH ₄) ₆ [P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
	molibdovanadofosfato potásico	- K ₅ [PMoV ₂ O ₄₀].xH ₂ O

Además, se pueden emplear mezclas de diferentes heteropoliácidos y sales. Los heteropoliácidos preferidos para utilizarse en el procedimiento descrito por la presente invención consisten en uno o más heteropoliácidos que están basados en las estructuras de Keggin o Wells-Dawson; más preferentemente, el heteropoliácido elegido para emplearse en el procedimiento descrito por la presente invención consiste en uno o más de los siguientes: ácido silicotungstico, ácido fosfotungstico, ácido silicomolibdico y ácido fosfomolibdico; y con suma preferencia, el heteropoliácido elegido para emplearse en el procedimiento descrito por la presente invención consiste en uno o más ácidos silicotungsticos.

Los heteropoliácidos empleados en la presente invención pueden tener pesos moleculares mayores de 700 y menores de 8.500, con preferencia mayores de 2.800 y menores de 6.000. Dichos heteropoliácidos incluyen también complejos dímeros.

El catalizador soportado se puede preparar convenientemente disolviendo el heteropoliácido elegido en un disolvente adecuado, en donde los disolventes adecuados incluyen disolventes polares tales como agua, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos; siendo los disolventes sumamente preferidos agua destilada y/o

etanol. La solución ácida resultante tiene una concentración de heteropoliácido comprendida preferentemente entre 10 y 80% en peso, más preferentemente entre 20 y 70% en peso y con suma preferencia entre 30 y 60% en peso. Esta solución se añade entonces al soporte elegido (o alternativamente el soporte se sumerge en la solución). El volumen real de solución ácida añadida al soporte no está limitado y, por tanto, puede ser un volumen suficiente para conseguir humedad incipiente o impregnación en húmedo, en donde la impregnación en húmedo (es decir, la preparación empleando un exceso de volumen de solución ácida con respecto al volumen de poros del soporte) constituye el método conocido para los fines de la presente invención.

El heteropoliácido soportado resultante puede ser modificado y se pueden formar entonces varias sales del heteropoliácido en la solución acuosa bien antes o bien durante la impregnación de la solución ácida sobre el soporte, sometiendo el heteropoliácido soportado a un contacto prolongado con una solución de una sal metálica adecuada o por adición de ácido fosfórico y/u otros ácidos minerales.

Cuando se utilice una sal metálica soluble para modificar el soporte, la sal se toma en la concentración deseada, con la solución de heteropoliácido. Se deja entonces que el soporte se impregne en dicha solución ácida durante un tiempo adecuado (por ejemplo, unas cuantas horas), con agitación periódica, tras lo cual se filtra, empleando medios adecuados, con el fin de separar cualquier exceso de ácido.

Cuando la sal es insoluble, es preferible impregnar el catalizador con el HPA y luego valorar con el precursor de la sal. Este método puede mejorar la dispersión de la sal de HPA. También se pueden emplear otras técnicas tal como impregnación en vacío.

El soporte impregnado puede ser entonces lavado y secado. Esto se puede conseguir empleando cualquier técnica de separación convencional incluyendo, por ejemplo, decantación y/o filtración. Una vez recuperado, el soporte impregnado puede ser secado, preferentemente colocando el soporte en un horno a elevada temperatura. Alternativa o adicionalmente, se puede emplear un desecador. A escala comercial, esta etapa de secado suele conseguirse mediante una purga de un gas inerte caliente tal como nitrógeno.

La cantidad de heteropoliácido impregnado sobre el soporte resultante es adecuadamente de 10 a 80% en peso y con preferencia de 20 a 50% en peso basado en el peso total del heteropoliácido y soporte.

El peso del catalizador tras el secado y el peso del soporte empleado, se pueden utilizar para obtener el peso del ácido sobre el soporte deduciendo este último del primero, proporcionando la carga del catalizador como "g de heteropoliácido/kg de catalizador". También se puede calcular la carga del catalizador en "g de heteropoliácido/litro de soporte" empleando la densidad aparente conocida o medida del soporte. La carga catalítica preferida de heteropoliácido es de 150 a 600 g de HPA/kg de catalizador.

Debe apreciarse que los estados de oxidación polivalentes y estados de hidratación de los heteropoliácidos, indicados anteriormente y tal como se representan en las fórmulas habituales de algunos compuestos específicos, únicamente se aplican al ácido nuevo antes de ser impregnados sobre el soporte, y especialmente antes de someterse a las condiciones del procedimiento de deshidratación. El grado de hidratación del heteropoliácido puede afectar a la acidez del catalizador soportado y, por tanto, a su actividad y selectividad. De este modo, cualquiera o ambas de estas acciones de impregnación y deshidratación pueden cambiar el estado de hidratación y oxidación de los metales en los heteropoliácidos, es decir, la especie catalítica real utilizada, bajo las condiciones dadas del procedimiento, puede no proporcionar los estados de hidratación/oxidación de los metales en los heteropoliácidos usados para impregnar el soporte. Como es natural, por tanto, cabe esperar que dichos estados de hidratación y oxidación puedan también ser diferentes en los catalizadores agotados después de la reacción.

Los soportes catalíticos adecuados pueden encontrarse en forma de polvo o pueden ser gránulos, pellets, esferas o extruidos e incluyen, pero no de forma limitativa, mordenitas, por ejemplo montmorillonita, arcillas, bentonita, tierra de diatomeas, titania, carbón activo, alúmina, sílice-alúmina, cogeles de sílice-titania, cogeles de sílice-zirconia, alúmina revestida con carbón, zeolitas, óxido de zinc, óxidos pirolizados a la llama. Los soportes pueden consistir en óxidos mixtos, óxidos neutros o débilmente básicos. Se prefieren los soportes de sílice, tales como soportes de gel de sílice y soportes producidos por hidrólisis a la llama de SiCl_4 . Los soportes preferidos están sustancialmente libres de metales o elementos extraños que pudieran afectar de manera adversa a la actividad catalítica del sistema. De este modo, los soportes de sílice adecuados tienen una pureza de al menos 99% p/p. Las impurezas ascienden a menos de 1% p/p, con preferencia menos de 0,60% p/p y más preferentemente menos de 0,30% p/p. El volumen de poros del soporte es con preferencia mayor de 0,50 ml/g., preferentemente mayor de 0,8 ml/g. El radio medio de los poros (antes de su uso) del soporte es de 10 a 500 Å, con preferencia de 30 a 175 Å, más preferentemente de 50 a 150 Å y con suma preferencia de 60 a 120 Å. El área superficial BET es con preferencia de 50 a 600 m²/g y con suma preferencia de 150 a 400 m²/g.

El soporte preferido tiene una resistencia media a la trituración de una sola partícula de al menos 1 kg fuerza, adecuadamente al menos 2 kg fuerza, preferentemente al menos 6 kg y más preferentemente al menos 7 kg. La densidad aparente del soporte es de al menos 380 g/l, con preferencia al menos 395 g/l.

- 5 La resistencia a la trituración de una partícula individual se determinó empleando un calibrador de fuerza Mecmesin que mide la fuerza mínima necesaria para triturar una partícula entre platos paralelos. La resistencia a la trituración está basada en el valor medio de aquellos determinados para una serie de 50 partículas catalíticas.

- 10 El área superficial BET, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poros y el radio medio de poros se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77° K, empleando un analizador de adsorción volumétrica estática Micromeritics TRISTAR 3000. El procedimiento usado fue una aplicación de los métodos de las Normas Británicas BS4359:Part 1:1984 "Recommendations for gas adsorption (BET) methods" and BS7591:Part 2:1992, "Porosity and pore size distribution of materials" - Method of evaluation by gas adsorption. Los datos resultantes fueron reducidos empleando el método BET (en el intervalo de presión 0,05-0,20 P/Po y el método de Barrett, Joyner & Halenda (BJH) (para diámetros de poros de 20-1.000 Å), para proporcionar el área superficial y la distribución de tamaños de poros respectivamente.

- 15 Referencias adecuadas para los referidos métodos de reducción de datos son Brunauer, S. Emmett, P.H. & Teller, E.J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) y Barret, E.P. Joyner, LG & Halenda P.P. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73 373-380.

Las muestras de los soportes fueron gasificadas durante 16 horas a 120° C aproximadamente bajo un vacío de 5 x 10⁻³ Torr antes del análisis.

- 20 Los soportes de sílice adecuados incluyen, pero no de forma limitativa, GraceDavison G57, GraceDavison 1252, GraceDavison 1254, Fuji Silysia CariAct Q15, Fuji Silysia CariAct Q10, Aerolyst 3045 y Aerolyst 3043. El diámetro medio de las partículas del soporte es de 2 a 10 mm, con preferencia de 3 a 6 mm. Sin embargo, estas partículas pueden ser trituradas y tamizadas a tamaños más pequeños, por ejemplo, de 0,5-2 mm, si así se desea.

- 25 Otra modalidad de la invención es aquella en donde el soporte catalítico elegido se trata primeramente con un agente de fluoración; la entidad solicitante cree que cumpliendo plenamente con esta modalidad, el catalizador llegará a ser más inerte y/o ácido mejorando así la selectividad y/o eficacia del catalizador durante el referido procedimiento de deshidratación.

La figura 1 representa una modalidad de un esquema de procedimiento de acuerdo con la presente invención. Dicha modalidad comprende etapas de procedimiento opcionales y/o preferidas de acuerdo con la presente invención.

- 30 Las letras empleadas para ilustrar las respectivas corrientes de alimentación/producto corresponden a las definiciones dadas en el texto anterior y reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de etileno a partir de un material de alimentación de etanol A, caracterizado por las siguientes etapas:
 - 5 1. el material de alimentación de etanol A se hace reaccionar en un reactor en fase vapor en donde el etanol se convierte a una temperatura comprendida entre 160 y 270° C y a una presión por encima de 0,1 MPa pero por debajo de 4,5 MPa, a una corriente de producto B que comprende etileno, dietiléteres, agua y etanol sin convertir,
 2. se enfría dicha corriente de producto B,
 3. se desune dicha corriente de producto enfriada B en una unidad de separación para proporcionar una primera corriente C que comprende etileno y dietiléteres y una segunda corriente de producto D que comprende agua, dietiléteres y etanol sin convertir,
 - 10 4. se alimenta dicha corriente de producto D a una unidad de deshidratación en donde la corriente de agua F se separa de la corriente de dietiléteres y etanol sin convertir E,
 5. se recicla dicha corriente E al reactor de deshidratación de la etapa 1,
 6. se enfría dicha corriente de producto C, y
 - 15 7. se alimenta dicha corriente de producto enfriada C a una unidad de purificación en donde la corriente de dietiléteres G se separa de la corriente de etileno H.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la corriente de etiléteres G se recicla bien a la unidad de deshidratación de la etapa 4 o bien directamente al reactor de deshidratación de la etapa 1 de la reivindicación 1.
3. Procedimiento para la conversión de hidrocarburos a etileno, que comprende las etapas de:
 - 20 a. convertir los hidrocarburos, en un reactor de singas, a una mezcla de óxido u óxidos de carbono e hidrógeno,
 - b. convertir dicha mezcla de óxido u óxidos de carbono e hidrógeno de la etapa (a), en presencia de un catalizador en partículas en un reactor a una temperatura comprendida entre 200 y 400° C y una presión de 5 a 20 MPa, a un material de alimentación de oxigenatos que comprende etanol, y
 - 25 c. utilizar al menos parte de dicho material de alimentación que comprende etanol como la alimentación de etanol A y proceder de acuerdo con las etapas de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para producir dicho etileno.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de alimentación de oxigenatos y/o el material de alimentación A tienen un contenido en iso-propanol menor de 5% en peso, preferentemente menor de 1% en peso, con suma preferencia menor de 0,1% en peso e idealmente no contienen iso-propanol.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de alimentación de oxigenatos y/o el material de alimentación A tienen un contenido en alcoholes C3+ menor de 5% en peso, preferentemente menor de 1% en peso, con suma preferencia menor de 0,1% en peso e idealmente no contienen alcoholes C3+.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el material de alimentación de oxigenatos y/o el material de alimentación A tienen un contenido en metanol menor de 5% en peso, preferentemente menor de 2% en peso, con suma preferencia menor de 0,5% en peso e idealmente no contienen metanol.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el etanol, el dietiléter y el agua representan al menos 90% en peso, preferentemente al menos 99% en peso de la alimentación de etanol A introducida en el reactor de deshidratación en fase vapor.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación de etanol A comprende al menos 10% en peso, preferentemente al menos 15% en peso, preferentemente al menos 30% en peso y con suma preferencia al menos 50% en peso de éteres, pero menos de o igual a 85% en peso de éteres; consistiendo dichos éteres en dietiléter y opcionalmente di-n-propiléter y/o n-propilisopropiléter y/o di-isopropiléter.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la alimentación de etanol A comprende menos de 5% en peso, preferentemente menos de 1% en peso, con suma preferencia menos de 0,1% en peso de éteres C1 y/o éteres derivados de C3+ e idealmente no están presentes éteres derivados de C1 y/o C3+.

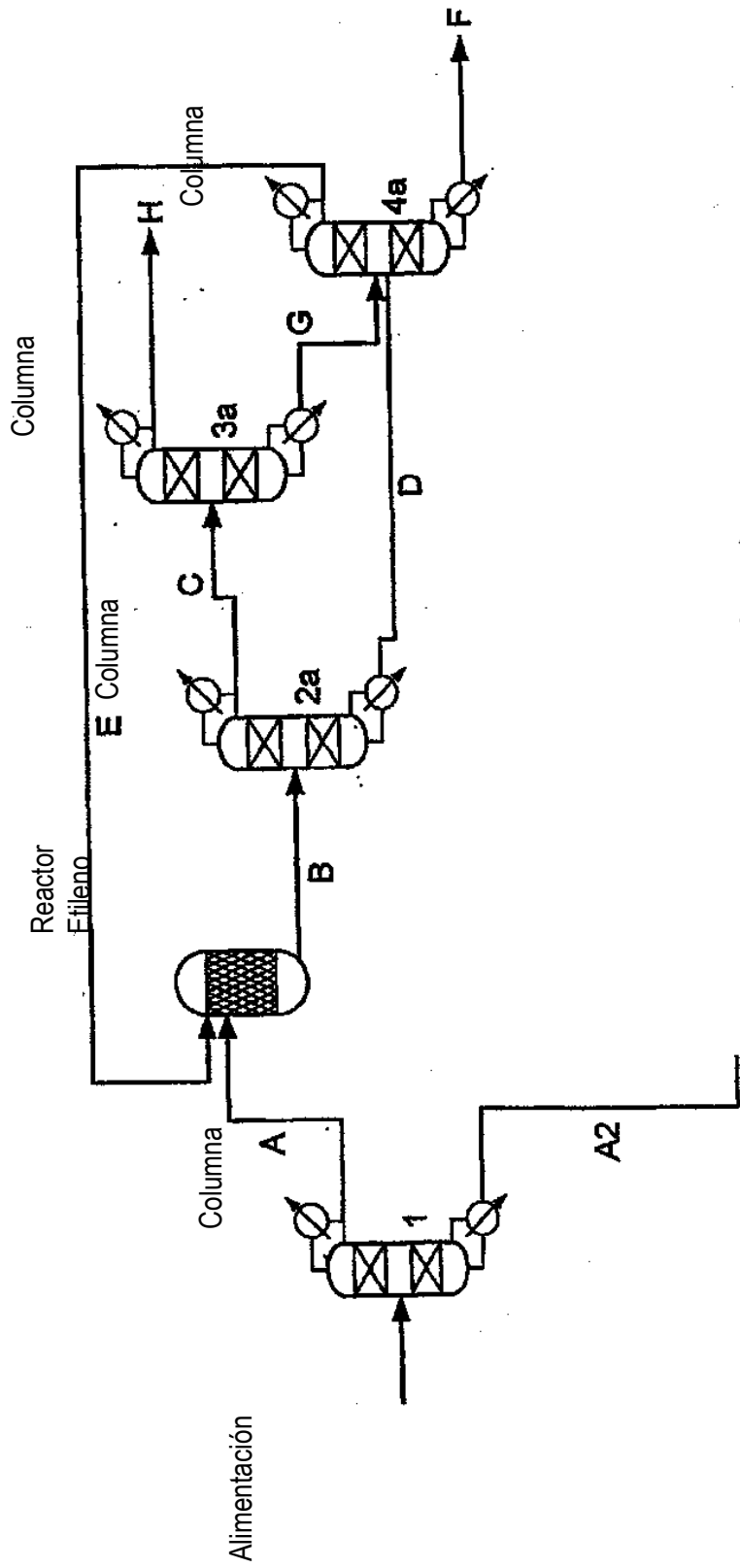


Fig.1