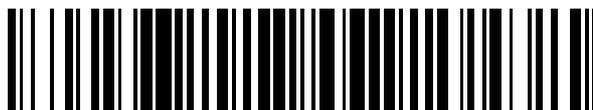


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 818**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2011 E 11704826 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2539304**

54 Título: **Proceso para la preparación de un alqueno**

30 Prioridad:

24.02.2010 EP 10250325

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

17.03.2014

73 Titular/es:

**BP P.L.C. (100.0%)
1 St. James's Square
London SW1Y 4PD, GB**

72 Inventor/es:

PARTINGTON, STEPHEN, ROY

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 448 818 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).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de un alqueno

La presente invención se refiere a la preparación de alquenos a partir de oxigenatos usando un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte.

- 5 El etileno y otros alquenos son productos químicos básicos importantes y son materiales de partida útiles para numerosos productos químicos, incluyendo productos poliméricos, tales como polietileno. Tradicionalmente se han producido los alquenos, tales como el etileno, mediante craqueo catalítico o al vapor de hidrocarburos derivados de petróleo sin refinar. Sin embargo, ya que el petróleo sin refinar es un recurso finito, existe interés en encontrar métodos alternativos, económicamente viables, para producir alquenos, en particular etileno, que puedan usar
- 10 materias primas no derivadas del petróleo sin refinar.

En años recientes, la búsqueda de materiales alternativos para la producción de alqueno ha conducido a la producción de alquenos mediante la deshidratación de alcoholes, tales como metanol y etanol, que pueden ser producidos mediante la fermentación, por ejemplo, de azúcares, almidones y/o materiales celulósicos, o que pueden ser producidos alternativamente a partir de gas de síntesis.

- 15 La patente de los Estados Unidos No. 5.177.114 divulga un proceso para la conversión de gas natural en hidrocarburos líquidos de calidad para gasolina y/u olefina(s) mediante la conversión del gas natural en un gas de síntesis, y convirtiendo el gas de síntesis en éter dimetilico y/o metanol sin purificar y convirtiendo además el éter dimetilico / metanol sin purificar en gasolina y olefina(s).

- 20 La patente de los Estados Unidos No. 5.817.906 divulga un proceso para producir olefina(s) ligera(s) a partir de una materia prima de oxigenato sin refinar que comprende alcohol y agua. El proceso emplea dos etapas de reacción. En primer lugar, se convierte el alcohol, usando una reacción con destilación, en un éter. Se hace pasar posteriormente el éter a una zona de conversión de oxigenato que contiene un catalizador de aluminosilicato metálico para producir una corriente de olefina ligera.

- 25 El documento EP 1792885 divulga un proceso para la producción de etileno a partir de una materia prima que contiene etanol. Se divulgan catalizadores a base de heteropoliácidos que son adecuados para la deshidratación de la materia prima de etanol.

El documento WO 2008/138775 A1 divulga un proceso para la deshidratación de uno o más alcoholes, proceso que comprende poner en contacto uno o más alcoholes en presencia de uno o más éteres con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte.

- 30 La patente de los Estados Unidos No. 4.398.050 describe la síntesis de una corriente de alcohol mixta y la purificación para producir una mezcla de etanol y propanol, que se deshidrata posteriormente a 0,05 - 0,1 MPa, 350 - 500 °C (ejemplo 1). La patente de los Estados Unidos No. 4.398.050 divulga específicamente Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $AlPO_4$ y $Ca_3(PO_4)_2$ como ejemplos de catalizadores de deshidratación adecuados, siendo divulgados como los catalizadores preferidos fosfato de calcio u óxido de aluminio alcalinizado.

- 35 Se ha observado que la deshidratación de alcoholes para producir alquenos, en particular la deshidratación de etanol para producir etileno, también puede dar como resultado la formación de alcanos. Se requieren alquenos de alta pureza para su uso en muchos procesos químicos, tales como en la producción de polímeros; por lo tanto puede ser necesario remover alcanos de las composiciones de alqueno producidas antes de utilizarlas. La remoción de alcanos de los alquenos, por ejemplo la remoción de etano del etileno producido, puede ser muy costosa y requerir muchos recursos.
- 40

La patente de los Estados Unidos No. 4.232.179 describe cómo puede deshidratarse etanol en reactores adiabáticos. Los ejemplos, con sílice/alúmina y alúmina, muestran que el contenido en etano en el producto de etileno está en el intervalo de 0,09 hasta 7,91% en peso; esto es inaceptable para la producción de polietileno sin purificación adicional.

- 45 El documento WO 2008/062157 A1 divulga un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte; un proceso para producir alquenos a partir de oxigenatos en presencia de dicho catalizador; y, el uso de dicho catalizador en un proceso para producir alquenos a partir de oxigenatos con una mayor productividad mientras que se reduce la formación de alcanos.

La presente invención proporciona un proceso mejorado para la producción de un alqueno a partir de un oxigenato en presencia de un catalizador de heteropoliácido; en particular, un proceso mejorado para la producción de un alqueno a partir de un oxigenato en términos de selectividad del alcano.

5 Por tanto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactante que contiene al menos un reactante oxigenato y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170 °C, en donde el proceso se inicia usando un procedimiento de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:

(i) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220 °C;

10 (ii) mantener el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220 °C durante un tiempo suficiente para remover el agua enlazada del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte;

(iii) bajo una atmósfera anhidra, reducir la temperatura del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (ii) hasta una temperatura por debajo de 220 °C; y

15 (iv) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de la etapa (iii) con la corriente de alimentación de reactante a una temperatura de al menos 170 °C.

La presente invención proporciona además un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactante que contiene al menos un reactante oxigenato y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170 °C, en donde el proceso se inicia usando un procedimiento de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:

20 (i) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220 °C;

25 (ii) mantener el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220 °C durante un tiempo suficiente para remover el agua enlazada del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte;

(iii) bajo una atmósfera anhidra, reducir la temperatura del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (ii) hasta una temperatura por debajo de 220 °C;

30 (iv) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de la etapa (iii) con una alimentación de reactante que contiene el componente del reactante oxigenato de la corriente de alimentación del reactante y sin agua a una temperatura de al menos 170 °C; y

(v) mientras se mantiene una temperatura de al menos 170 °C, añadir agua a la alimentación del reactante de la etapa (iv) para formar la corriente de alimentación del reactante.

35 El catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte usado en el proceso de la presente invención puede ser un catalizador nuevo o un catalizador usado previamente; si el catalizador es un catalizador usado previamente, antes de la etapa (i) del proceso, se trata preferiblemente el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte calentando el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 220 °C y haciendo pasar vapor sobre el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte calentado, seguido por calentamiento del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado con vapor hasta una temperatura de al menos 220 °C bajo una atmósfera anhidra.

40 El catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte usado en el proceso de la presente invención comprende un heteropoliácido colocado en un soporte adecuado para el catalizador.

45 El término "heteropoliácido", tal como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos de heteropoliácido en la forma de un ácido libre o en la forma de una sal del heteropoliácido, tal como sales de metal alcalino, sales de metal alcalinotérreo, sales de amonio, sales de catión voluminoso y/o sales metálicas (en donde las sales pueden ser o bien sales completas o parciales) de heteropoliácidos.

El anión del heteropoliácido comprende típicamente 12 - 18 átomos metálicos polivalentes enlazados a oxígeno, conocidos como los átomos periféricos, que rodean uno o más de los átomos centrales de manera simétrica. Los átomos periféricos se seleccionan adecuadamente de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tantalio y

combinaciones de los mismos. Los átomos centrales son preferiblemente silicio o fósforo; alternativamente, los átomos centrales pueden comprender uno cualquiera de una gran variedad de átomos de los grupos I - VIII de la tabla periódica de elementos, tales como cobre, berilio, cinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, circonio, vanadio, azufre, telurio, manganeso, níquel, platino, torio, hafnio, telurio y yodo. Los heteropoliácidos adecuados incluyen heteropoliácidos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff.

Preferiblemente, el componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte es un ácido heteropolitúngstico, es decir un heteropoliácido en el que los átomos periféricos son átomos de tungsteno. Ácidos heteropolitúngsticos preferidos para ser usados en el proceso de la presente invención son cualquiera de los basados en las estructuras de Keggin o de Wells-Dawson.

Los ejemplos de ácidos heteropolitúngsticos adecuados incluyen: ácido 18-tungstofosfórico ($H_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$); ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$); ácido 12-tungstosilícico ($H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$); hidrógeno tungstosilicato de cesio ($Cs_3H[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$); tungstofosfato monopotásico ($KH_5[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$); ácido 12-tungstosilícico monosódico ($NaK_3[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$); y tungstofosfato de potasio ($K_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$). También pueden usarse mezclas de dos o más ácidos y sales heteropolitúngsticos diferentes.

Más preferiblemente, el componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte se selecciona de ácido silicotúngstico, ácido fosfotúngstico y mezclas de los mismos, por ejemplo, ácido 12-tungstosilícico ($H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$), ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$) y mezclas de los mismos; incluso más preferiblemente el heteropoliácido es un ácido silicotúngstico; lo más preferiblemente el heteropoliácido es ácido 12-tungstosilícico.

Preferiblemente, el heteropoliácido empleado en la presente invención tiene un peso molecular superior a 700 e inferior a 8500, preferiblemente superior a 2800 e inferior a 6000. Tales heteropoliácidos también incluyen complejos diméricos de los mismos.

El estado de hidratación de los heteropoliácidos puede variar dependiendo de diversos factores, tales como temperatura, y se conocen diversos estados de hidratación para los heteropoliácidos. Típicamente, el estado de hidratación de los heteropoliácidos disminuye con el aumento de la temperatura; es decir, el número de moléculas de agua enlazadas al heteropoliácido disminuye con el aumento de la temperatura. Por tanto, se espera que el estado de hidratación del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte usado en el proceso de la presente invención, antes de ser sometido al proceso de puesta en marcha, es al menos uno; es decir, el componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tiene al menos una molécula de agua enlazada al mismo.

El catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte usado en el proceso de la presente invención puede prepararse convenientemente formando en primer lugar una disolución de heteropoliácido disolviendo un heteropoliácido en un disolvente adecuado, típicamente polar, y luego impregnando un soporte de catalizador adecuado con la disolución de heteropoliácido. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen agua, ésteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos y mezclas de los mismos, siendo los disolventes preferidos agua, etanol y mezclas de los mismos.

La cantidad de heteropoliácido en el soporte del catalizador está típicamente en el intervalo de 10% en peso hasta 80% en peso con base en el peso del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte, preferiblemente en el intervalo de 15% en peso hasta 60% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 20% en peso hasta 50% en peso. Preferiblemente, la carga de heteropoliácido promedio por área superficial del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte es al menos de $0,1$ micromoles/ m^2 .

El soporte del catalizador usado en el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte puede ser cualquier soporte de catalizador adecuado conocido en la técnica. Los ejemplos de materiales adecuados para el soporte del catalizador incluyen mordenitas (por ejemplo montmorillonita), arcillas, bentonita, tierra de diatomeas, titania, carbón activado, alúmina, sílice, sílice - alúmina, cogeles de sílice - titania, cogeles de sílice - zirconia, alúmina recubierta con carbono, zeolitas, óxido de cinc y óxidos pirolizados a la llama. Se prefieren los soportes de catalizador a base de sílice, tal como los soportes de gel de sílice y los soportes producidos por la hidrólisis a la llama de $SiCl_4$.

La forma del soporte del catalizador no es crítica para la presente invención, por ejemplo el soporte del catalizador puede estar en forma de polvo, en forma de gránulos, en forma de bolas, en forma esférica o en forma de un producto extruido.

Los ejemplos de materiales de soporte del catalizador y de catalizadores adecuados que pueden usarse en los catalizadores de heteropoliácido colocados en un soporte, así como las preparaciones de dichos catalizadores y soportes, se describen en el documento WO 2008/062157 A1.

La corriente de alimentación del reactante usada en el proceso de la presente invención comprende al menos un reactante oxigenato y agua.

5 Preferiblemente, el componente del reactante de oxigenato de la corriente de alimentación del reactante, también denominado en el presente documento como el(los) reactante(s) oxigenato, usado(s) en el proceso de la presente invención es un alcohol y/o un derivado de alcohol. Los derivados de alcohol preferidos que pueden usarse en el proceso de la presente invención son éteres; por tanto el(los) reactante(s) oxigenato usado(s) en el proceso de la presente invención es(son) preferiblemente un alcohol y/o un derivado de éter del mismo. Preferiblemente, el(los) alcohol(es) y/o derivado(s) del(de los) mismo(s) en el(los) reactante(s) oxigenato del proceso de la presente invención son alcoholes alifáticos monohídricos que tienen de dos a seis átomos de carbono y/o derivados de éter de los mismos. Más preferiblemente, el(los) reactante(s) oxigenato del proceso de la presente invención se seleccionan de etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol, dietil éter, éter dipropílico, diisopropil éter, di-n-butil éter, di-t-butil éter, etoxipropano, etoxiisopropano, etoxi-n-butano, etoxi-t-butano, propoxiisopropano, propoxi-n-butano, propoxi-t-butano, isopropoxi-n-butano, isopropoxi-t-butano, n-butoxi-t-butano y mezclas de los mismos. Incluso más preferiblemente, el(los) reactante(s) oxigenato del proceso de la presente invención es etanol y/o derivados del mismo, en particular etanol y/o dietil éter. Lo más preferiblemente, los reactantes oxigenato del proceso de la presente invención son etanol y dietil éter, es decir la corriente de alimentación de reactante usada en el proceso de la presente invención contiene etanol, dietil éter y agua.

20 En una forma de realización particular de la presente invención, el componente del reactante oxigenato de la corriente de alimentación de reactante usado en el proceso de la presente invención es una composición de oxigenato que comprende al menos el 95% en peso de etanol y/o dietil éter, con base en la cantidad total de oxigenatos, más preferiblemente al menos el 98% en peso de etanol y/o dietil éter, lo más preferiblemente al menos el 99,5% en peso de etanol y/o dietil éter.

25 Preferiblemente, la cantidad de agua en la corriente de alimentación del reactante del proceso de la presente invención es a lo sumo del 50% en peso, más preferiblemente a lo sumo del 20% en peso, lo más preferiblemente a lo sumo del 10% en peso, o incluso a lo sumo del 5% en peso, con base en el peso total de agua y oxigenato en la corriente de alimentación del reactante. Preferiblemente, la cantidad de agua en la corriente de alimentación del reactante es al menos del 0,1% en peso, más preferiblemente al menos del 0,5% en peso y lo más preferiblemente al menos del 1% en peso, con base en el peso total de agua y oxigenato en la corriente de alimentación del reactante.

30 De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, las condiciones de operación bajo las cuales se lleva a cabo el proceso de deshidratación son tales que el proceso de deshidratación es siempre operado en un estado de fase de vapor.

35 La temperatura a la que se realiza el proceso de deshidratación de acuerdo con la presente invención (el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato) es de al menos 170°C, preferiblemente en el intervalo de 180 a 270°C, más preferiblemente en el intervalo de 190 a 260°C y lo más preferiblemente en el intervalo de 200 a 250°C.

40 La presión a la que se realiza el proceso de deshidratación de acuerdo con la presente invención (el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato) es preferiblemente una presión en el intervalo de 0,1 MPa a 4,5 MPa, más preferiblemente a una presión en el intervalo de 1,0 MPa a 3,5 MPa y lo más preferiblemente a una presión en el intervalo de 1,0 MPa a 2,8 MPa.

45 La composición de producto del proceso de la presente invención comprende típicamente alquenos, reactante(s) oxigenato sin reaccionar (por ejemplo alcoholes), éteres, agua y alcanos. Típicamente, los alquenos se separan de la composición del producto y el(los) reactante(s) oxigenato sin reaccionar (por ejemplo alcoholes) y preferiblemente se reciclan nuevamente los éteres al proceso de la presente invención. Típicamente, al menos parte del agua de la composición del producto también se recircula de nuevo al proceso de la presente invención junto con el(los) reactante(s) oxigenato sin reaccionar y éteres.

50 Debido a que los alquenos y sus alcanos correspondientes tienen puntos de ebullición relativamente próximos, la composición de alqueno que se separa de la composición del producto a menudo contiene los alcanos correspondientes que se han producido. Por tanto, es muy deseable minimizar la cantidad de alcanos producidos durante la preparación de alquenos a partir de oxigenatos.

55 Se ha encontrado sorprendentemente que la cantidad de alcanos producidos durante el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato comprende poner en contacto una corriente de alimentación del reactante que contiene al menos un reactante oxigenato y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170°C, varía dependiendo del modo en el que se inicia el proceso. Por tanto, al iniciar el proceso usando el proceso de puesta en marcha descrito en la presente invención, es posible proporcionar

un proceso en el que la cantidad de alcanos producidos se controla en un nivel bajo con respecto a los procesos iniciados usando un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte en los que dicho catalizador no ha sido sometido a un tratamiento para remover el agua enlazada del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte.

- 5 Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato que comprende poner en contacto una corriente de alimentación del reactante que contiene al menos un reactante oxigenato y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170°C, en donde el proceso se inicia usando un proceso de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:
- 10 (i) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220 °C;
- (ii) mantener el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220 °C durante un tiempo suficiente para remover el agua enlazada del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte;
- 15 (iii) bajo una atmósfera anhidra, reducir la temperatura del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (ii) hasta una temperatura por debajo de 220 °C; y
- (iv) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de la etapa (iii) con la corriente de alimentación de reactante a una temperatura de al menos 170 °C.

Debido a la naturaleza de los heteropoliácidos, el proceso para preparar catalizadores de heteropoliácido colocados en un soportes, y la carga de dichos catalizadores en una zona de reacción, el componente de heteropoliácido quedará expuesto de manera casi segura al agua (tal como humedad en la atmósfera) bajo condiciones en las cuales puede unirse al componente de heteropoliácido, y por lo tanto el estado de hidratación del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte antes del calentamiento del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte en la etapa (i) del proceso de puesta en marcha estará por encima de cero (es decir el componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tiene moléculas de agua unidas químicamente al mismo). Por tanto, en el proceso de la presente invención, el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte antes de ser sometido al proceso de puesta en marcha de la presente invención es un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte en el que el componente de heteropoliácido del mismo tiene un estado de hidratación por encima de cero.

Aunque sin querer restringirse a la teoría, se cree que llevando a cabo las etapas (i) y (ii) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente, se remueve el agua que está unida al componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte, y que al menos parte del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte se reduce hasta estar en el estado de hidratación cero (es decir, el componente de heteropoliácido no tiene moléculas de agua unidas). Por tanto, por medio de la expresión "remover el agua unida del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte" se entiende que al menos parte del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte ha reducido a cero su estado de hidratación; más preferiblemente en al menos el 50% en peso del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte ha reducido a cero su estado de hidratación; lo más preferiblemente al menos el 75% en peso del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte ha reducido a cero su estado de hidratación. Por lo tanto, al menos parte del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tiene un estado de hidratación cero (sin moléculas de agua unidas) cuando se pone en contacto con el reactante oxigenato o la corriente de alimentación del reactante.

Aunque el proceso para preparar alquenos a partir de oxigenatos usando un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte puede llevarse a cabo en condiciones que conducirían a / mantendrían un estado de hidratación del componente de heteropoliácido de uno o más (es decir, teniendo el componente de heteropoliácido al menos una molécula de agua unida), se cree que la propensión de que el proceso produzca alcanos aumenta con el incremento de la cantidad del componente de heteropoliácido que no está en el estado de hidratación cero durante el inicio del proceso.

Preferiblemente, cualquiera de las dos o ambas etapas (i) y (ii) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente se llevan a cabo bajo una corriente de gas inerte. Por el término "gas inerte" tal como se usa en el presente documento, se entiende un gas que no se consume en la reacción del proceso de la presente invención, y que no es consumido por ningún otro proceso que pueda ser catalizado por el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte. Los ejemplos de gases inertes adecuados son nitrógeno, argón, helio, metano y dióxido de carbono. Preferiblemente, el gas inerte se selecciona de nitrógeno, argón y helio, más preferiblemente el gas inerte es nitrógeno. Por el término "corriente de gas inerte" tal como se usa en el presente documento, se entiende que la atmósfera bajo la cual tiene lugar la etapa, es un gas inerte que se remueve y se repone constantemente con gas

inerte fresco (o recirculado) (es decir, un flujo de gas). Por ejemplo, la "corriente de gas inerte" es preferiblemente una corriente de gas de nitrógeno.

Por lo tanto, la etapa (i) y/o la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente se llevan a cabo preferiblemente bajo una corriente de gas de nitrógeno.

5 La temperatura a la cual se calienta el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte en la etapa (i) y se mantiene en la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente es de al menos 220°C. Se pueden utilizar temperaturas superiores ya que esto puede aumentar la velocidad a la que se elimina el agua unida del
10 componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte. Por lo tanto, se prefiere que la temperatura a la cual se calienta el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte en la etapa (i) y mantenida en la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente es superior a 220°C; por ejemplo, pueden usarse convenientemente temperaturas de al menos 230°C, al menos 240°C o incluso al menos 250°C. En una forma de realización preferida de la presente invención, la temperatura a la cual se calienta el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte en la etapa (i) y mantenida en la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha es de al menos 240°C. Preferiblemente, la temperatura a la cual se calienta el catalizador de heteropoliácido
15 colocado en un soporte en la etapa (i) y mantenida en la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha es a lo sumo de 450°C, más preferiblemente a lo sumo de 400°C, incluso más preferiblemente a lo sumo de 350°C.

La cantidad de tiempo que el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte se mantiene a una temperatura de al menos 220°C en la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha es suficiente para eliminar al menos una parte de, preferiblemente la mayor parte de, más preferiblemente toda, el agua unida del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soportado. Debido a que la eliminación de agua unida del
20 componente de heteropoliácido de un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte es endotérmica, la persona capacitada podrá determinar cuándo se produce tal proceso y/o cuándo se ha completado la eliminación del agua unida del componente de heteropoliácido de un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte controlando el flujo de calor y la pérdida de peso del catalizador durante la etapa (i) y la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha; o cuando se llevan a cabo la etapa (i) y la etapa (ii) bajo una corriente de gas inerte, controlando la cantidad de agua presente en el flujo de gas de salida.

Preferiblemente, la etapa (ii) se realiza durante un tiempo suficiente de tal forma que ya no pueda detectarse la eliminación de agua del componente de heteropoliácido.

En una forma de realización de la presente invención, la cantidad de tiempo a la que se mantiene el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220°C en la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha es de al menos 1 hora, preferiblemente al menos 2 horas, más preferiblemente al menos 5 horas, incluso más preferiblemente al menos 10 horas, lo más preferiblemente al menos 20 horas.

Debido a que temperaturas superiores pueden aumentar la velocidad a la que se elimina el agua unida del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte, es preferible mantener el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) a la temperatura de al menos 220°C en la etapa (ii) durante más tiempo cuando se usan temperaturas inferiores en comparación con cuando se usan temperaturas superiores. Por lo tanto, en una forma de realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 220°C durante al menos 10 horas, más preferiblemente al menos 20 horas. En otra forma de realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 230°C durante al menos 5 horas, más preferiblemente al menos 10 horas. En aun otra forma de realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 240°C durante al menos 2 horas, más preferiblemente al menos 5 horas. En aún otra forma de realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 250°C durante al menos 1 hora, más preferiblemente al menos 2 horas.

Aunque sin querer restringirse a la teoría, se cree que a temperaturas de al menos 220°C, cualquier agua presente en la atmósfera en la que está presente el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte no se unirá al componente de heteropoliácido del catalizador y no evitará que se elimine el agua que puede ya estar unida al componente de heteropoliácido.

Por lo tanto, tanto la etapa (i) como la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha pueden llevarse a cabo bajo una atmósfera anhidra o hidratada. Por el término "atmósfera anhidra" se entiende una atmósfera que sería considerada por una persona capacitada en la materia como que no contiene esencialmente agua con respecto al proceso de la presente invención; preferiblemente, por el término "atmósfera anhidra", tal como se usa en el presente documento,

se entiende una atmósfera que no contiene más de 5 ppm en volumen de agua. Por el término "atmósfera hidratada" se entiende una atmósfera que sería considerada por una persona capacitada en la materia como aquella que contiene agua con respecto al proceso de la presente invención; preferiblemente, por el término "atmósfera hidratada", tal como se usa en el presente documento, se entiende una atmósfera que contiene más de 5 ppm en volumen de agua.

5

Aun cuando el uso de una atmósfera anhidra durante las etapas (i) y (ii) del proceso de puesta en marcha no es esencial, ya que la etapa (iii) del proceso de puesta en marcha debe llevarse a cabo bajo una atmósfera anhidra, es preferible que, al menos el último período de la ejecución de la etapa (ii) se lleve a cabo bajo una atmósfera anhidra.

10

Por tanto, en una forma de realización preferida de la presente invención, la etapa (i) y la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha se realizan bajo una atmósfera anhidra.

Sin embargo, puesto que se cree que el agua no se unirá al componente de heteropoliácido a temperaturas de al menos 220°C, en una forma de realización alternativa de la presente invención, la etapa (i) y/o la etapa (ii) del proceso de puesta en marcha se realizan en presencia de agua; por ejemplo la etapa (i) puede realizarse en presencia de agua y la etapa (ii) puede realizarse en condiciones anhidras, o viceversa.

15

En la etapa (iii) del proceso de puesta en marcha, bajo una atmósfera anhidra, se reduce la temperatura del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (ii) hasta una temperatura inferior a 220°C y se mantiene el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente bajo una atmósfera anhidra hasta que se pone en contacto con la corriente de alimentación del reactante, o una alimentación de reactante que comprende el(los) reactante(s) oxigenato y sin agua.

20

En una forma de realización de la presente invención, durante la etapa (iii) del proceso de puesta en marcha, se mantiene el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente a una temperatura de al menos 170°C hasta que se pone en contacto con la corriente de alimentación del reactante o una alimentación de reactante que comprende reactante(s) oxigenato y sin agua.

25

En una forma de realización preferida de la presente invención, el contacto del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte con la corriente de alimentación del reactante en el proceso de puesta en marcha (etapa (iv)) se realiza en dos etapas:

(iv') poner en contacto el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de la etapa (iii) con una alimentación del reactante que comprende reactante(s) oxigenato y sin agua a una temperatura de al menos 170°C; y

30

(v') mientras se mantiene una temperatura de al menos 170°C, se añade agua a la alimentación de reactante de la etapa (iv') para formar la corriente de alimentación del reactante.

Por tanto, en esta forma de realización de la presente invención se proporciona un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato que comprende poner en contacto una corriente de alimentación del reactante que contiene al menos un reactante oxigenato y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170°C, en donde el proceso se inicia utilizando un proceso de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:

35

(i) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220 °C;

(ii) mantener el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220 °C durante un tiempo suficiente para remover el agua enlazada del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte;

40

(iii) bajo una atmósfera anhidra, reducir la temperatura del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (ii) hasta una temperatura por debajo de 220 °C;

(iv) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de la etapa (iii) con una alimentación de reactante que contiene el componente del reactante oxigenato de la corriente de alimentación del reactante y sin agua a una temperatura de al menos 170 °C; y

45

(v) mientras se mantiene una temperatura de al menos 170 °C, añadir agua a la alimentación del reactante de la etapa (iv) para formar la corriente de alimentación del reactante.

Preferiblemente, en la etapa (iv) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente (etapa (iv')), la presión parcial del (de los) reactante(s) oxigenato en la alimentación de reactante es a lo sumo de 2 MPa, más

preferiblemente a lo sumo de 1 MPa, incluso más preferiblemente a lo sumo de 0,5 MPa. Convenientemente, la presión parcial del (de los) reactante(s) oxigenato en la alimentación de reactante de la etapa (iv) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente (etapa (iv')) será de al menos 0,1 MPa, preferiblemente al menos 0,2 MPa, más preferiblemente al menos 0,3 MPa.

5 Adicionalmente, por el término "sin agua" usado en la etapa (iv) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente (etapa (iv')) se entiende que la alimentación de reactante sería considerada por la persona capacitada en la materia como que no contiene esencialmente agua con respecto al proceso de la presente invención; preferiblemente, por el término "sin agua" usado en la etapa (iv) del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente (etapa (iv')) se entiende que la alimentación de reactante no contiene más de 5 ppm en volumen de agua.

10 Aunque pueden usarse catalizadores nuevos de heteropoliácido colocados en un soporte y catalizadores de heteropoliácido colocados en un soporte que han sido empleado previamente en la preparación de alquenos a partir de oxigenatos en el proceso de la presente invención, se prefiere que si el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte es uno que ha sido usado previamente, entonces dicho catalizador se regenera antes de emplearse en el proceso de la presente invención.

15 Por el término "catalizador nuevo de heteropoliácido colocado en un soporte", se entiende un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte que no ha sido empleado previamente como catalizador en ninguna reacción, es decir un catalizador no gastado o regenerado. Por el término "regenerado" cuando se usa en relación con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte, se entiende que un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte cuya eficiencia en el proceso de la presente invención es inferior a la deseada que ha sido tratado posteriormente para aumentar la eficiencia del catalizador en el proceso de la presente invención. El término "eficiencia en el proceso de la presente invención" se usa para abarcar una o más entre la actividad del catalizador, la selectividad por el alqueno y la selectividad por el alcano. Independientemente, es deseable una alta actividad del catalizador en el proceso de la presente invención; es deseable una alta selectividad por el alqueno en el proceso de la presente invención; y es deseable una alta selectividad por el alcano en el proceso de la presente invención.

20 Antes de emplear el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte en el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato de la presente invención, el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte puede ser tratado opcionalmente calentándolo hasta una temperatura de al menos 220°C y haciendo pasar vapor sobre el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte calentado, seguido por el calentamiento del catalizador de heteropoliácido soportado tratado con vapor hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra. Preferiblemente, el calentamiento inicial del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 220°C en este tratamiento opcional se realiza bajo una atmósfera anhidra.

25 Este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte puede realizarse convenientemente antes de la etapa (i) del proceso de puesta en marcha. Alternativamente, el tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte puede realizarse durante las etapas (i) y (ii) del proceso de puesta en marcha. En tal forma de realización de este tipo, la etapa (i) se realiza bajo una atmósfera anhidra, y durante la etapa (ii) se hace pasar vapor sobre el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte calentado seguido por el mantenimiento del catalizador a una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra.

30 Preferiblemente, la atmósfera anhidra para el proceso de puesta en marcha o para el tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte es una atmósfera de gas inerte anhidra, más preferiblemente una corriente de gas inerte; típicamente, la atmósfera anhidra es una corriente de gas de nitrógeno.

35 Este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte antes de emplear dicho catalizador en el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato de la presente invención puede realizarse o bien en un catalizador nuevo o bien en un catalizador que ha sido usado previamente en el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato. En particular, se ha encontrado que este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte antes del empleo de dicho catalizador en el proceso de la presente invención es particularmente beneficioso cuando el catalizador heterogéneo colocado en un soporte que se utiliza en el proceso de la presente invención ha sido empleado previamente en un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato; en particular, mediante el uso de este tratamiento opcional en un catalizador heterogéneo colocado en un soporte que ha sido empleado previamente en un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato, la selectividad por el alcano del catalizador es inferior a cuando no se ha realizado este tratamiento opcional.

40 Por tanto, por medio del uso de este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte antes de emplear dicho catalizador en el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato de la presente invención, se puede regenerar un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte usado

previamente; en particular, la selectividad por el alcano del catalizador puede reducirse en comparación con la selectividad por el alcano del catalizador antes del tratamiento opcional descrito anteriormente.

5 Aunque sin querer restringirse a la teoría, se cree que este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte elimina más contaminantes del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de los que serían removidos haciendo pasar sólo gas nitrógeno sobre el catalizador o haciendo pasar sólo vapor sobre el catalizador.

Por lo tanto, la presente invención proporciona adicionalmente un proceso para tratar un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte que comprende las etapas:

10 (a) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 220°C y hacer pasar vapor sobre dicho catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte; y

(b) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado de acuerdo con la etapa (a) hasta al menos 220°C en una atmósfera anhidra.

Preferiblemente, el calentamiento inicial del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 220°C en la etapa (a) se realiza bajo una atmósfera anhidra.

15 Preferiblemente, la etapa (b) de este proceso para tratar un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte se realiza directamente después de la etapa (a) mientras se mantiene el catalizador a una temperatura de al menos 220°C a lo largo de todo el proceso. Por lo tanto, el proceso para tratar un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte comprende preferiblemente las etapas de:

20 (a') calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra;

(b') mientras se mantiene el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220°C, se hace pasar vapor sobre dicho catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte;

(c') mientras se mantiene el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220°C, se interrumpe el paso de vapor sobre dicho catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte; y

25 (d') se mantiene el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220°C en una atmósfera anhidra.

Preferiblemente, la etapa (b') del proceso anterior se realiza durante al menos 30 minutos, más preferiblemente al menos 1 hora. Preferiblemente, la etapa (d') del proceso anterior se realiza durante al menos 30 minutos, más preferiblemente al menos 1 hora, incluso más preferiblemente durante al menos 2 horas.

30 El proceso anterior puede realizarse antes de la etapa (i) del proceso de puesta en marcha descrito en el presente documento, o puede realizarse alternativamente durante las etapas (i) y (ii) del proceso de puesta en marcha.

35 Por lo tanto, en una forma de realización preferida, el proceso anterior para tratar un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte comprende calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera de nitrógeno, mientras se mantiene el catalizador a una temperatura de al menos 220°C, se hace pasar vapor sobre el catalizador, preferiblemente durante al menos una hora, seguido por el paso de una corriente de gas de nitrógeno sobre el catalizador.

40 Una vez que se ha tratado el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte como se describió anteriormente, se puede someterse luego directamente al proceso de la presente invención sin enfriar primero el catalizador hasta una temperatura inferior a 220°C, o se puede enfriar en primer lugar hasta una temperatura inferior a 220°C.

45 Convenientemente, cuando el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte que debe ser tratado mediante un proceso tal como se describió anteriormente es un catalizador gastado, o un catalizador que ha sido empleado previamente en un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato, entonces el tratamiento del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte mediante el proceso descrito anteriormente puede realizarse antes de remover el catalizador de un reactor y/o disponer el catalizador.

Por tanto, la presente invención aún proporciona adicionalmente un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato que comprende poner en contacto una corriente de alimentación del reactante que comprende

al menos un reactante oxigenado y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170°C, en donde el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte ha sido previamente usado en un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenado y ha sido regenerado mediante un proceso para tratar un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tal como se describió anteriormente en el presente documento, y en donde el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenado se inicia mediante un proceso de puesta en marcha tal como se describió anteriormente en el presente documento.

La presente invención proporciona además el uso del proceso de puesta en marcha descrito anteriormente para un proceso para producir alquenos a partir de oxigenados usando un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte, para reducir la cantidad de alcanos producidos con respecto a un proceso correspondiente que se inició usando un proceso de puesta en marcha que no comprendía tanto la etapa (i) como la etapa (ii).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se realizaron todos en un microrreactor que tenía un diámetro interno de 15 mm, una longitud de 69 cm y que tenía un pozo termométrico de 5 mm (diámetro externo) insertado en el reactor en dirección axial. El pozo termométrico insertado en el reactor contenía cuatro termopares estando el primero en una zona de precalentamiento en la que se convierte en vapor la alimentación de líquido, y los otros tres se ubican en el lecho del catalizador. Se controló la presión del proceso mediante una válvula de control de presión (PCV) con todos los vapores que salen del reactor pasando hacia el lado de baja presión de la PCV. Una parte del gas de salida fue direccionado hacia un CG para análisis en línea de los productos.

El catalizador usado en los ejemplos fue ácido silicotúngstico (de Nippon Inorganic Chemicals) soportado sobre bolitas de sílice Q15 CariAct (marca comercial) (de Fuji Silysia) a una concentración de 275 g/kg de ácido silicotúngstico.

En todos los ejemplos, se cargaron aproximadamente 2,7 g del catalizador anterior, que es equivalente a un volumen a granel de 5 cm³, en el reactor. También se mezcló el catalizador con un diluyente inerte de sílice A372 Davicat (marca comercial) (también conocido como G57) (2,7 g, que tenía de 0,25 a 0,5 mm de diámetro). Se usó el diluyente para llenar los huecos entre las partículas de catalizador permitiendo una buena interacción de los reactantes con el catalizador (es decir, sin canalización).

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo A

Para los siguientes ejemplos, se usó la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1.

Tabla 1

Alimentación de líquido	
Etanol (% en peso)	33,00
Éter dietílico (% en peso)	66,50
Agua (% en peso)	1,50
Tasa de alimentación	
Tasa de alimentación de líquido (g/min)	0,377
Nitrógeno (g/min)	0,1150

En el ejemplo 1, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 250°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min.) y se mantuvo a 250°C bajo la corriente de nitrógeno durante 2 horas. Se redujo luego la temperatura hasta 180°C y se redujo la presión hasta 3 barg. Una vez que la temperatura del catalizador era de 180°C y la presión era de 3 barg, se introdujo la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1 en el reactor a una presión de 3 barg y se mantuvieron estas condiciones durante 36 horas. Se aumentó luego la temperatura hasta 240°C y se aumentó la presión hasta 30 barg durante una hora y se mantuvo el reactor bajo estas condiciones. El rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del

reactante detallada en la Tabla 1 es proporcionado por la composición del producto después de 98 horas en la corriente registrada en la Tabla 2 a continuación.

5 En el ejemplo comparativo A, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 180°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min.) y se mantuvo a 180°C bajo la corriente de nitrógeno durante 30 minutos. Se introdujo luego la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1 en el reactor a una presión de 20 barg y se mantuvieron estas condiciones durante 2 horas. Se aumentó luego la temperatura hasta 240°C y se aumentó la presión hasta 30 barg durante diez minutos y se mantuvo el reactor bajo estas condiciones. El rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1 es proporcionado por la composición del producto después de 85 horas en la corriente registrada en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ejemplo	Rendimiento de etileno por unidad de volumen y de tiempo (g/l/h)	Etano (ppm en peso en producto de etileno)	C ₄ * (ppm en peso en producto de etileno)	Acetaldehído (ppm en peso en producto de etileno)
1	973	330	4137	997
A	877	600	3384	1912
*- Hidrocarburos que contienen cuatro átomos de carbono, principalmente butenos				

15 Como puede observarse a partir de los resultados presentados en la Tabla 2, la concentración de etano presente en la composición del producto cuando se inició el proceso usando el proceso de la presente invención, es significativamente inferior a la del ejemplo comparativo A, en donde se inició el proceso sin someter el catalizador a una temperatura de al menos 220°C antes de la introducción de la corriente de alimentación del reactante.

Ejemplo 2 y ejemplo comparativo B

20 En el ejemplo 2, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 250°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min.) y se mantuvo a 250°C bajo la corriente de nitrógeno durante 2 horas. Se redujo luego la temperatura hasta 180°C, seguido por una reducción de la presión hasta 3 barg. Una vez que la temperatura del catalizador era de 180°C y la presión era de 3 barg, se añadió etanol al nitrógeno para formar una corriente de alimentación de etanol que se introdujo en el reactor a una presión de 3 barg (tasa de alimentación de etanol: 0,362 g/min; tasa de alimentación de nitrógeno: 0,115 g/min.) y se mantuvieron estas condiciones durante 17 horas. Se aumentaron luego la temperatura y la presión hasta 240°C y 20 barg, y se mantuvieron bajo estas condiciones durante 26 horas. Se reemplazó la corriente de alimentación de etanol por la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1 y se aumentó la presión del reactor hasta 30 barg. Se mantuvo el reactor bajo estas condiciones y el rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1 es proporcionado por la composición del producto después de 87 horas en la corriente registrada en la Tabla 3 a continuación.

30 En el ejemplo comparativo B, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 250°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min) y se mantuvo a 250°C bajo la corriente de nitrógeno durante 2 horas. Se redujo luego la temperatura hasta 170°C. Una vez que la temperatura del catalizador era de 170°C, se introdujo vapor en el reactor a una presión de 3 barg (tasa de alimentación de agua: 0,059 g/min; tasa de alimentación de nitrógeno: 0,051 g/min) y se mantuvieron estas condiciones durante 19 horas. Se reemplazó gradualmente la alimentación de agua al reactor por una alimentación de etanol durante un periodo de 2 horas (tasa de alimentación de etanol: 0,402 g/min; tasa de alimentación de nitrógeno: 0,050 g/min). Se aumentaron luego la temperatura y la presión hasta 240°C y 30 barg durante un periodo de una hora, tiempo durante el cual, se reemplazó la corriente de alimentación de etanol por la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1. Se mantuvo el reactor a 240°C y 30 barg y se proporciona el rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 1 mediante la composición del producto después de 90 horas en la corriente registrada en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3

Ejemplo	Rendimiento de etileno por unidad de volumen y de tiempo (g/l/h)	Etano (ppm en peso en producto de etileno)	C ₄ * (ppm en peso en producto de etileno)	Acetaldehído (ppm en peso en producto de etileno)
2	929	271	3989	987
B	943	573	8079	1712
*- Hidrocarburos que contienen cuatro átomos de carbono, principalmente butenos				

5 Como puede observarse a partir de los resultados presentados en la Tabla 3, la concentración de etano presente en la composición de producto cuando se inició el proceso usando el proceso de la presente invención es significativamente inferior a la del ejemplo comparativo B, en donde el agua estaba presente durante la etapa (iii) del proceso de puesta en marcha del proceso de la presente invención.

Ejemplo 3 y ejemplo comparativo C

La corriente de alimentación del reactante usada en los siguientes ejemplos se detalla en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Alimentación de líquido	
Etanol (% en peso)	48,24
Éter dietílico (% en peso)	48,20
Agua (% en peso)	3,56
Tasa de alimentación	
Tasa de alimentación de líquido (g/min)	0,386
Nitrógeno (g/min)	0,0917

10

El catalizador usado en el ejemplo comparativo C era un catalizador usado cuyo rendimiento en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 4 se proporciona mediante la composición inicial de producto registrada en la Tabla 5 más abajo (la temperatura y la presión del proceso usadas para la preparación de la composición de producto inicial fueron de 240°C y 30 barg).

15 En el ejemplo comparativo C, inmediatamente después de registrar el rendimiento del catalizador usado y mientras se mantenían la temperatura y la presión de reacción en el reactor que contenía el catalizador usado (240°C y 30 barg), se interrumpió la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 4 anterior y se reemplazó con una corriente de nitrógeno de purga durante 24 horas a una temperatura de 240°C y una presión de 30 barg (tasa de alimentación de nitrógeno: 0,0917 g/min). Mientras que se mantenía una temperatura de 240°C, se redujo la presión hasta 2 - 3 barg y se hizo pasar vapor sobre el catalizador durante 23 horas (tasa de alimentación de agua: 0,059 g/min; tasa de alimentación de nitrógeno: 0,115 g/min). Después de haber hecho pasar el vapor sobre el catalizador, se detuvo la alimentación de agua y se la reemplazó por la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 4 anterior. Se aumentó la presión hasta 30 barg y se mantuvieron las condiciones de reacción durante un período de 72 horas. Se proporciona el rendimiento del catalizador regenerado con vapor en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 4 mediante la composición del producto registrada en la Tabla 5 a continuación.

20

25

5 En el ejemplo 3, inmediatamente después de registrar el rendimiento del catalizador en el ejemplo comparativo C y mientras que se mantenían la temperatura y la presión de la reacción en el reactor, se interrumpió la corriente de alimentación del reactante y se la reemplazó con una corriente de nitrógeno de purga durante 30 minutos a una temperatura de 240°C y una presión de 30 barg (tasa de alimentación de nitrógeno: 0,0917 g/min). Se redujo luego la presión hasta 2 barg durante 5 horas más. Mientras que se mantenía una temperatura de 240°C, se aumentó la presión hasta 3 barg y se hizo pasar vapor sobre el catalizador durante 18 horas (tasa de alimentación de agua: 0,059 g/min; tasa de alimentación de nitrógeno: 0,115 g/min). Después de haber hecho pasar el vapor sobre el catalizador, se detuvo la alimentación de agua y se la reemplazó con una purga de nitrógeno a 240°C y 3 barg (0,115 g/min) durante un periodo de 25 horas. Se enfrió luego el catalizador hasta 180°C a 3 barg de nitrógeno. Una vez se había enfriado el catalizador hasta 180°C, se introdujo una corriente de alimentación de etanol en el reactor y se aumentaron la temperatura y la presión del reactor hasta 240°C y 30 barg (tasa de alimentación de etanol: 0,402 g/min; tasa de alimentación de nitrógeno: 0,115 g/min). Una vez que la temperatura y la presión habían alcanzado los 240°C y 30 barg, se reemplazó la corriente de alimentación de etanol por la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 4. Se proporciona el rendimiento del catalizador regenerado en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactante detallada en la Tabla 4 mediante la composición del producto registrada en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Ejemplo	Rendimiento de etileno por unidad de volumen y de tiempo (g/l/h)	Etano (ppm en peso en producto de etileno)	C ₄ * (ppm en peso en producto de etileno)	Acetaldehído (ppm en peso en producto de etileno)
Inicial	722	954	7399	2175
C	703	750	5890	974
3	637	393	7588	744
*- Hidrocarburos que contienen cuatro átomos de carbono, principalmente butenos				

20 Como puede observarse a partir de los resultados presentados en la Tabla 5, la concentración de etano presente en la composición del producto cuando se regeneró e inició el catalizador usando el proceso de la presente invención es significativamente inferior que el rendimiento inicial del catalizador usado y el rendimiento del catalizador que ha sido regenerado de acuerdo con el ejemplo comparativo C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato que comprende poner en contacto una corriente de alimentación del reactante que contiene al menos un reactante oxigenato y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170°C, en donde el proceso se inicia usando un proceso de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:
- (i) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220 °C;
 - (ii) mantener el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220 °C durante un tiempo suficiente para remover el agua enlazada del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte;
 - 10 (iii) bajo una atmósfera anhidra, reducir la temperatura del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (ii) hasta una temperatura por debajo de 220 °C; y
 - (iv) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de la etapa (iii) con la corriente de alimentación de reactante a una temperatura de al menos 170 °C.
- 15 2. Un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato que comprende poner en contacto una corriente de alimentación del reactante que contiene al menos un reactante oxigenato y agua con un catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 170°C, en donde el proceso se inicia usando un proceso de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:
- (i) calentar el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte a una temperatura de al menos 220 °C;
 - (ii) mantener el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220 °C durante un tiempo suficiente para remover el agua enlazada del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte;
 - 20 (iii) bajo una atmósfera anhidra, reducir la temperatura del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (ii) hasta una temperatura por debajo de 220 °C;
 - (iv) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte de la etapa (iii) con una alimentación de reactante que contiene el componente del reactante oxigenato de la corriente de alimentación del reactante y sin agua a una temperatura de al menos 170 °C; y
 - 25 (v) mientras se mantiene una temperatura de al menos 170 °C, añadir agua a la alimentación del reactante de la etapa (iv) para formar la corriente de alimentación del reactante.
- 30 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la presión parcial del componente de oxigenato en la alimentación de reactante de la etapa (iv) es a lo sumo de 2 MPa.
- 35 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que antes de la etapa (i) del proceso, el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte se trata mediante calentamiento del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 220 °C y haciendo pasar vapor sobre el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte calentado, seguido por calentamiento del catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado con vapor a una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra.
- 40 5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa (i) se realiza bajo una atmósfera anhidra, y durante la etapa (ii), se hace pasar vapor sobre el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte calentado seguido por el mantenimiento del catalizador a una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 4 o la reivindicación 5, en el que el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte ha sido previamente empleado en un proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenato.
- 45 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa (i), se calienta el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte hasta una temperatura de al menos 240°C.

8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene a una temperatura de al menos 240°C.
- 5 9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene a una temperatura de al menos 220°C durante al menos una hora.
- 10 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el al menos un reactante oxigenado en la corriente de alimentación del reactante es un alcohol y/o un derivado de alcohol.
- 10 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que al menos un reactante oxigenado en la corriente de alimentación del reactante es etanol y/o dietil éter.
12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte es un catalizador de ácido silicotúngstico colocado en un soporte.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el catalizador de heteropoliácido colocado en un soporte es un catalizador de ácido 12-tungstosilícico colocado en un soporte.
- 15 14. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenado, se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 180°C hasta 270°C.
- 15 15. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el proceso para la preparación de un alqueno a partir de un oxigenado, se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 MPa hasta 4,5 MPa.