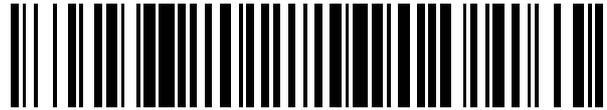


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 500 141**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2006 E 06744306 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 1902006**

54 Título: **Deshidratación de alcoholes mixtos**

30 Prioridad:

06.07.2005 EP 05254237

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

30.09.2014

73 Titular/es:

**BP CHEMICALS LIMITED (100.0%)
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES, MIDDLESEX TW16 7BP,
GB**

72 Inventor/es:

GRACEY, BENJAMIN PATRICK

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 500 141 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

Deshidratación de alcoholes mixtos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un alqueno o alquenos a partir de una carga de alimentación que comprende al menos un alcohol parafínico alifático monohidroxilado.

5 Una olefina u olefinas se han producido tradicionalmente mediante un craqueo al vapor o catalítico de hidrocarburos. Sin embargo, inevitablemente, como las fuentes de crudo están disminuyendo, el precio del crudo se está incrementando; lo que convierte a la producción de una olefina u olefinas ligeras en un procedimiento costoso. Así, hay una necesidad siempre creciente de rutas no petrolíferas para producir una olefina u olefinas C₂ y C₂₊, esencialmente etileno y propileno. Tal olefina u olefinas son materiales de partida útiles para numerosos productos químicos incluyendo productos poliméricos tales como polietileno.

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

15 Alternativamente, los alcoholes se pueden producir a partir de gas de síntesis. 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 petrolíferos, biomasa y materiales carbonosos incluyendo hulla, plásticos reciclados, residuos municipales o cualquier material orgánico. Así, un alcohol y derivados de alcohol pueden proporcionar rutas no basadas en petróleo para la producción de una olefina u olefinas y otros hidrocarburos relacionados.

20 Generalmente, la producción de materiales oxigenados, principalmente metanol, tiene lugar a través de tres etapas de procesamiento. Las tres etapas de procesamiento son: preparación de gas de síntesis, síntesis de metanol y purificación del metanol. En la etapa de preparación del gas de síntesis, se puede emplear un paso adicional en el que se trata la carga de alimentación, p. ej. la carga de alimentación se purifica para retirar azufre y otros venenos de catalizador potenciales antes de ser convertida en gas de síntesis. Este tratamiento también se puede efectuar después de la preparación del gas de síntesis; por ejemplo, cuando se emplea hulla o biomasa.

Se conocen bien procedimientos para producir mezclas de óxidos de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). Cada uno tiene sus ventajas y desventajas y la elección de usar un procedimiento de reformado particular está dictada por consideraciones económicas y de corrientes de alimentación disponibles, así como por la relación molar deseada de H₂:CO en la carga de alimentación resultante de la reacción de reformado. El gas de síntesis se puede preparar usando cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica incluyendo oxidación parcial de hidrocarburos, reformado al vapor, reformado calentado con gas, reformado con microcanales (según se describe, por ejemplo, en US 6.284.217 que se incorpora en la presente mediante referencia), reformado con plasma, reformado autotérmico y cualquier combinación de los mismos. Un análisis de estas tecnologías de producción de gas de síntesis se proporciona en "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90,92-93 (abril de 1999) y "Petrole et Techniques", N. 415, 86-93 (julio-agosto de 1998). También se prevé que el gas de síntesis se pueda obtener mediante oxidación parcial catalítica 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 parcial catalítica de tiempo de contacto corto de cargas de alimentación hidrocarbonadas según se describe en EP 0303438. Preferiblemente, el gas de síntesis se obtiene a través de un procedimiento de "Reformador Compacto" según se describe en "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (septiembre de 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (agosto de 2000); WO 99/02254 y WO 200023689.

45 Típicamente, para la producción comercial de gas de síntesis, la presión a la que se produce el gas de síntesis varía de aproximadamente 20 a 75 bar y la temperatura a la que el gas de síntesis sale del reformador varía de aproximadamente 700°C a 1.100°C. El gas de síntesis contiene una relación molar de hidrógeno a óxido de carbono que depende de la carga de alimentación de gas de síntesis - que varía de 0,8 a 3.

La preparación de gas de síntesis, también conocida como reformado, tiene lugar en una sola etapa en la que todas las reacciones de reformado que consumen energía se efectúan en un solo reformador de vapor tubular. El reformador de una sola etapa da como resultado una producción de hidrógeno sobrante. En una alternativa preferida, la preparación del gas de síntesis puede tener lugar en un procedimiento de reformado en dos etapas en el que el reformado primario en un reformador de vapor tubular se combina con una etapa de reformado secundario activada por oxígeno que 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 una alternativa, el reformado autotérmico - en el que un reformador activado por oxígeno independiente produce gas de síntesis que tiene una deficiencia de hidrógeno seguido por la retirada aguas abajo de

dióxido de carbono para restaurar la relación deseada de hidrógeno a óxido de carbono - da como resultado un esquema de procedimiento simplificado con menor coste de capital. El diseño del quemador es una parte importante de cualquier etapa activada por oxígeno. El quemador mezcla el hidrocarburo y el oxígeno y, mediante combustión a la llama, se proporciona calor para la conversión de los hidrocarburos.

5 La reacción desde el gas de síntesis hasta materiales oxigenados tales como metanol es una reacción exotérmica limitada por el equilibrio que está favorecida por bajas temperaturas. También requiere altas presiones sobre un catalizador heterogéneo ya que las reacciones que producen metanol exhiben una disminución de volumen. Según se divulga en la Pat. EE. UU. N° 3.326.956, la síntesis de metanol a baja presión se basa en un catalizador de óxido de cobre-óxido de cinc-alúmina que típicamente trabaja a una presión nominal de 5-10 MPa y temperaturas que
10 varían de aproximadamente 150°C a 450°C sobre una variedad de catalizadores, incluyendo CuO/ZnO/Al₂O₃, CuO/ZnO/Cr₂O₃, ZnO/Cr₂O₃, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt y Pd. Se prefieren catalizadores basados en ZnO para la producción de metanol y éter dimetílico. El catalizador de síntesis de metanol a baja presión basado en cobre está disponible comercialmente de proveedores tales como BASF, ICI Ltd. del Reino Unido, y Haldor-Topsoe. Los rendimientos de metanol a partir de catalizadores basados en cobre están generalmente por encima de 99,5% del CO+CO₂ convertido presente. El agua es un subproducto de la conversión del gas de síntesis en materiales oxigenados. Un documento titulado "Selection of Technology for Large Methanol Plants", de Helge Holm-Larsen, presentado en la 1994 World Methanol Conference, 30 de nov.-1 de dic. de 1994, en Ginebra, Suiza, e incorporado en la presente mediante referencia, revisa los avances en la producción de metanol y muestra cómo una reducción adicional en los costes de la producción de metanol dará como resultado la construcción de plantas muy grandes
20 con capacidades que se aproximan a 10.000 toneladas métricas al día.

La Pat. EE. UU. N° 4.543.435 divulga un procedimiento para convertir una carga de alimentación de materiales oxigenados que comprende metanol, éter dimetílico o similares en un reactor de conversión de materiales oxigenados en hidrocarburos líquidos que comprenden una olefina u olefinas C₂-C₄ e hidrocarburos C₅+. La olefina u olefinas C₂-C₄ se comprimen para recuperar un gas rico en etileno. El gas rico en etileno se recicla al reactor de
25 conversión de materiales oxigenados. La Pat. EE. UU. N° 4.076.761 divulga un procedimiento para convertir materiales oxigenados en gasolina con el retorno de un producto gaseoso rico en hidrógeno hasta una planta de gas de síntesis o la zona de reacción de conversión de materiales oxigenados. La Pat. EE. UU. N° 5.177.114 divulga un procedimiento para la conversión de gas natural en hidrocarburos líquidos de calidad para gasolina y/o una olefina u olefinas convirtiendo el gas natural en un gas de síntesis, y convertir el gas de síntesis en metanol y/o éter dimetílico bruto y además convertir el metano/éter dimetílico bruto en gasolina y una olefina u olefinas. La Solicitud de Patente Internacional N° 93/13013 de Kvisle y cols. se refiere a un método mejorado para producir un catalizador de silico-alumino-fosfato que es más estable a la desactivación por coquificación. La patente divulga que, después de un período de tiempo, todos estos catalizadores usados para convertir metanol en una olefina u olefinas (MTO) pierden la capacidad activa para convertir metanol en hidrocarburos principalmente debido a que la estructura cristalina microporosa se coquifica; esto es, se rellena con compuestos carbonosos de baja volatilidad que bloquean la estructura de los poros. Los compuestos carbonosos se pueden retirar mediante métodos convencionales tales como combustión al aire.

La publicación EPO N° 0 407 038A1 describe un método para producir éteres dialquílicos que comprende alimentar una corriente que contiene un alcohol alquílico a un reactor de columna de destilación en una zona de alimentación,
40 poner en contacto la corriente con una estructura de destilación catalítica ácida sólida de lecho fijo para formar el éter dialquílico correspondiente y agua, y simultáneamente fraccionar el producto de éter del agua y los materiales sin reaccionar.

La Pat. EE. UU. N° 5.817.906 describe un procedimiento para producir una olefina u olefinas ligeras a partir de una carga de alimentación de material oxigenado bruto que comprende alcohol y agua. El procedimiento emplea dos
45 fases de reacción. En primer lugar, el alcohol se convierte usando la reacción con destilación en un éter. A continuación, el éter se hace pasar posteriormente a una zona de conversión de materiales oxigenados que contiene un catalizador de aluminosilicato metálico para producir una corriente de olefinas ligeras.

Existe una química muy conocida que se puede emplear para producir una olefina u olefinas a partir de un alcohol o alcoholes, es decir, el llamado procedimiento de metanol hasta olefina u olefinas - MTO.

50 Este método - Procedimiento MTO - se puede describir como el acoplamiento deshidratante de metanol hasta una olefina u olefinas. Se cree que este mecanismo avanza a través de un acoplamiento de fragmentos C₁ generados mediante la deshidratación de metanol catalizada por ácido, posiblemente a través de un producto intermedio de metiloxonio. Sin embargo, la principal desventaja del procedimiento MTO es que se coproduce una gama de olefina u olefinas junto con subproductos aromáticos y de alcano, lo que a su vez hace muy difícil y costoso recuperar la olefina u olefinas deseadas.
55

Se sabe que tamices moleculares tales como la zeolita cristalina microporosa y catalizadores no zeolíticos, particularmente silicoaluminofosfatos (SAPO), promueven la conversión de materiales oxigenados mediante la química de metanol hasta olefina (MTO) en mezclas de hidrocarburos. Numerosas patentes describen este

procedimiento para diversos tipos de estos catalizadores: Pat. EE. UU. N° 3.928.483, 4.025.575, 4.252.479 (Chang y cols.); 4.496.786 (Santilli y cols.); 4.547.616 (Avidan y cols.); 4.677.243 (Kaiser); 4.843.183 (Inui); 4.499.314 (Seddon y cols.); 4.447.669 (Harmon y cols.); 5.095.163 (Barger); 5.191.141 (Barger); 5.126.308 (Barger); 4.973.792 (Lewis); y 4.861.938 (Lewis).

5 Esta reacción tiene una alta energía de activación, posiblemente en la etapa de activación de metanol o éter dimetilico, de modo que a fin de conseguir una alta conversión a menudo se necesitan altas temperaturas, p. ej. 450°C, para hacer avanzar las reacciones. Convencionalmente, se han puesto en práctica en tales sistemas diversos medios, tales como un reciclado de catalizador calentado y sistemas de calentamiento Downtherm, a fin de
10 obtener estas condiciones de alta temperatura. Sin embargo, desgraciadamente, trabajar a dichas altas temperaturas conduce a importantes problemas tales como desactivación del catalizador, coquificación y formación de subproductos. A fin de evitar estos problemas las reacciones se pueden realizar a temperaturas inferiores, pero esto necesita un reciclado costoso de productos intermedios y reaccionantes.

Otra importante desventaja asociada con este método es que los subproductos aromáticos y de alcano se coproducen junto con la olefina u olefinas y ambos son difíciles y costosos de separar de los productos deseados, p.
15 ej., separar etileno y etano es un procedimiento costoso.

Estas y otras desventajas de la técnica anterior muestran que existe una necesidad de un procedimiento mejorado y/o alternativo para la producción de una olefina u olefinas C₂₊ a partir de alcoholes.

La solución es proporcionada por la presente invención que se refiere específicamente a un nuevo procedimiento no MTO y que avanza a través de la deshidratación del alcohol o los alcoholes C₂₊ hasta olefinas.

20 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de alquenos a partir de una carga de alimentación que comprende alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que tienen de 2 a 3 átomos de carbono en el que los alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que contienen de 2 a 3 átomos de carbono se deshidratan hasta los correspondientes alquenos del mismo número de carbonos, caracterizado porque los
25 alcoholes presentes en la carga de alimentación consisten en etanol, propanol o propanoles, y la carga de alimentación contiene menos de 1% en peso de alcoholes C₃₊ (p. ej. butanoles o alcoholes de un número de carbonos superior) y menos de 1% en peso de metanol; preferiblemente el propanol o los propanoles presentes en la carga de alimentación consisten en n-propanol y/o iso-propanol; y lo más preferiblemente el propanol presente en la carga de alimentación consiste en n-propanol.

Según una realización preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de un
30 hidrocarburo en un alqueno o alquenos que comprende las etapas de

a. convertir en un reactor de gas de síntesis un hidrocarburo en una mezcla de un óxido u óxidos de carbono e hidrógeno,

b. convertir dicha mezcla de un óxido u óxidos de carbono e hidrógeno procedente de la etapa a en presencia de un catalizador en partículas en un reactor bajo una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y una presión de 50 a
35 200 bar en una carga de alimentación que comprende al menos un alcohol parafínico alifático monohidroxilado que tiene alcoholes de 2 a 3 átomos de carbono,

c. tratar dicha carga de alimentación procedente de la etapa b a fin de tener menos de 1% en peso de metanol y menos de 1% en peso de alcoholes C₃₊, y

d. deshidratar la carga de alimentación tratada de la etapa c hasta los correspondientes alqueno o alquenos del
40 mismo número de carbonos a una presión de más de 0,5 MPa pero menos de 4,0 MPa y una temperatura de menos de 300°C.

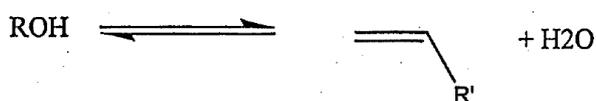
Según una realización preferida de la presente invención, la etapa de deshidratación se realiza en un reactor en fase de vapor o en fase líquida, p. ej. reactores discontinuos, de flujo, semicontinuos, una columna de destilación reactiva a presión y temperatura elevadas para producir los correspondientes alqueno o alquenos del mismo número de
45 carbonos y opcionalmente un éter o éteres.

Según una realización de la presente invención, la presión a la que se realiza la etapa de deshidratación es mayor de 0,5 MPa pero menor de 4,0 MPa y preferiblemente mayor de 1,8 MPa pero menor de 2,7 MPa. La temperatura empleada durante esta etapa de deshidratación está controlada por el punto de ebullición de los componentes especificados a la presión dada, y es menor de 300°C y preferiblemente menor de 250°C. No se excluyen
50 temperaturas y presiones fuera de los límites indicados, sin embargo, no están dentro de las realizaciones preferidas de la presente invención.

Según la presente invención, el método para la producción de un alqueno o alquenos a partir de un alcohol o alcoholes avanza a través de la deshidratación de alcoholes C₂ y C₂₊; para que esto se produzca deben estar presentes uno o más hidrógenos α, p. ej. fenol, neopentilglicol, por ejemplo el 2,2,dimetil-propan-1-ol no se deshidratará a través de este mecanismo mientras que el etanol, el n-propanol y el t-butanol lo harán. Estas reacciones de deshidratación se distinguen del susodicho procedimiento MTO en que, aunque no se requiera el acoplamiento de 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 alta. En general, las condiciones empleadas en el procedimiento MTO son mucho más rigurosas que las empleadas en la deshidratación de alcoholes. Ventajosamente, según la presente realización preferida, el procedimiento de la presente invención, es decir la conversión de la carga de alimentación en un alqueno o alquenos y, opcionalmente, un éter o éteres, se efectúa en una sola columna de destilación reactiva, reduciendo de ese modo los costes de capital y energía.

Se cree que la deshidratación de la carga de alimentación avanza bien a través de la deshidratación directa de un alqueno o alquenos y agua;

Ecuación 1

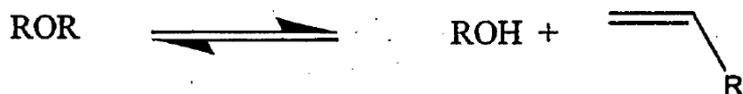


o bien a través de un producto intermedio de éter;

Ecuación 2



Ecuación 3



donde R y R' son un grupo etilo, propilo, butilo o pentilo.

Todas las principales reacciones que se producen en el recipiente de deshidratación mostradas anteriormente son catalizadas por catalizadores ácidos. La Ecuación 1 muestra la eliminación endotérmica directa de un alcohol hasta un alqueno o alquenos 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 un éter o éteres para producir un alqueno o alquenos y un alcohol (Ecuación 3). Sin embargo, la deshidratación global de alcoholes en un alqueno o alquenos es un procedimiento endotérmico.

Las Ecuaciones 1, 2 y 3 están todas limitadas por el equilibrio. Sin embargo, según una realización de la presente invención, las tres reacciones se producen en una columna de destilación reactiva y hay una conversión incrementada para las reacciones limitadas por el equilibrio como resultado de la retirada continua de productos a través de destilación. Este beneficio se espera basándose en el principio de Le Châtelier, que establece que si se impone cualquier perturbación sobre un sistema en equilibrio, el sistema se ajustará por sí mismo para restablecer el equilibrio. Por lo tanto, según esta realización, la conversión de una reacción limitada por el equilibrio se incrementa más allá de su límite termodinámico debido a la retirada continua de los productos a través de destilación y como resultado hay una concentración incrementada de los reaccionantes. De ahí que el producto olefínico se concentre en la parte superior de la columna de destilación reactiva junto con el éter o los éteres y se denomina el producto de cabeza; y el agua se concentre en la base de la columna de destilación reactiva y se conoce como el producto de base. El alcohol o los alcoholes y el éter o los éteres que tienen azeótropos de agua son de punto de ebullición intermedio y se concentran en la zona de reacción de la columna de destilación reactiva.

Se sabe bien que cuando se usa un catalizador heterogéneo en fase de vapor el etanol inhibe la eliminación de éter dietílico en virtud de su interacción más fuerte con el catalizador. Esto puede conducir a una secuencia de reacciones. Por ejemplo, cuando se alimenta etanol a un reactor de flujo con un catalizador de deshidratación, predominan las Ecuaciones 1 y 2 hasta que la concentración de etanol disminuye hasta un nivel en el que el éter puede competir eficazmente por los puntos catalíticos. La competición de dos reaccionantes por un punto activo puede ser descrita por el mecanismo de Langmuir Hinselwood (p. ej. Chemical Kinetics 3ª edición autor K. J. Laidler P 249 - 251, editores Harper and Row Nueva York). Se ha encontrado que esta interacción para reactores

discontinuos o de flujo reduce la velocidad de producción de etileno hasta que el etanol se ha consumido en su mayor parte, p. ej. Collection of czechoslovak chemical comms 1986 51 (4) p763-73 V. Moravek y M. Kraus.

5 Sin embargo, según esta realización preferida, la presente invención puede vencer esta limitación a través de una combinación de reacción y destilación. Por ejemplo, en la columna de destilación reactiva el éter o los éteres y el alcohol o los alcoholes se separan según esto por sus azeótropos y por sus puntos de ebullición. Así, el éter o los éteres se concentran sobre el catalizador en posiciones diferentes a las del alcohol o los alcoholes y de ahí que esto dé como resultado una disminución de la inhibición de la reacción por alcohol.

10 La columna de destilación reactiva en la que se efectúa preferiblemente el procedimiento se refiere a una columna de destilación y un reactor combinados. Las partes internas de la columna de destilación reactiva están dispuestas para proporcionar una pluralidad de "platos teóricos" que ayudan a la separación de los productos de los reaccionantes. Las partes internas de la columna son habitualmente las usadas en la destilación convencional, por ejemplo, platos tamizadores, un relleno no estructurado y estructurado, una campana burbujeadora y mezclas de los mismos. Este aparato particular es muy eficaz para promover el contacto vapor-líquido y, por lo tanto, la destilación fraccionada del producto o los productos de los reaccionantes. El catalizador o los catalizadores empleados pueden ser bien homogéneos o bien heterogéneos, siendo la opción preferida un catalizador o catalizadores homogéneos.

20 Según la presente invención, cuando se usa un catalizador o catalizadores heterogéneos, el catalizador o los catalizadores se envenenan de modo que tengan una interacción máxima con los reaccionantes y los productos intermedios de reacción; esto se puede conseguir soportando el catalizador o los catalizadores sobre las partes internas de la columna, por ejemplo, las resinas de intercambio iónico se han soportado; en balas de algodón, sobre platos tamizadores, bolsas de fibra de vidrio, en plantas de destilación reactiva de metil-terc-butil-éter (MTBE). El catalizador o los catalizadores también pueden proporcionar el relleno de la columna, por ejemplo, se pueden revestir, extruir, moldear en anillos de Raschig o cualquier otro tipo conocido de relleno de columna. El catalizador o los catalizadores también pueden estar interdispersados con rellenos de columna no modificados. El catalizador o los catalizadores heterogéneos tienen una ventaja añadida ya que la separación de los reaccionantes y los productos es trivial, esto es, se realiza mediante separación física, p. ej. filtración.

30 Según la presente invención, el catalizador o los catalizadores heterogéneos adecuados incluyen, pero no se limitan a, heteropoliácidos insolubles, soportes sulfonados (p. ej. Nafion y resinas de intercambio iónico), zeolitas, zeolitas modificadas con metal, mordenitas y mezclas de los mismos; preferiblemente heteropoliácidos y resinas de intercambio iónico; más preferiblemente heteropoliácidos; y lo más preferiblemente sales de ácido 12-tungstosilícico y ácido 18-tungstosilícico.

35 Los heteropoliácidos de la presente invención son aniones complejos de alto peso molecular que comprenden átomos metálicos polivalentes conectados por oxígeno. Típicamente, cada anión comprende 12-18 átomos metálicos polivalentes conectados por oxígeno. Los átomos metálicos polivalentes, conocidos como átomos periféricos, rodean uno o más átomos centrales de un modo simétrico. Los átomos periféricos pueden ser uno o más de molibdeno, volframio, vanadio, niobio, tántalo, o cualquier otro metal polivalente. Los átomos centrales son preferiblemente silicio o fósforo, pero alternativamente pueden comprender uno cualquiera de una gran variedad de átomos de los Grupos I-VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. Estos incluyen cobre, berilio, cinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, circonio, vanadio, azufre, telurio, manganeso, iones níquel, platino, torio, hafnio, cerio, arsénico, vanadio, antimonio, telurio y yodo. Heteropoliácidos adecuados incluyen heteropoliácidos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Ejemplos específicos de heteropoliácidos adecuados son como sigue:

Ácido 18-tungstosilícico	- $H_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$
Ácido 12-tungstosilícico	- $H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$
Ácido 12-molibdofosfórico	- $H_3[PMo_{12}O_{40}].xH_2O$
Ácido 12-tungstosilícico	- $H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
Ácido 12-molibdosilícico	- $H_4[SiMo_{12}O_{40}].xH_2O$
Hidrogenotungstosilicato de cesio y el ácido libre o las sales parciales de los siguientes heteropoliácidos:	- $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$
Tungstosilicato potásico	- $K_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$

(continuación)

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
Molibdodivanadofosfato potásico	- K ₅ [PMoV ₂ O ₄₀].xH ₂ O

5 Los heteropoliácidos empleados en la presente invención pueden tener pesos moleculares de más de 700 y menos de 8.500, preferiblemente más de 2.800 y menos de 6.000. Tales heteropoliácidos también incluyen complejos dímeros.

10 Para preparar los catalizadores que se pueden usar ventajosamente en la presente invención, un soporte de catalizador se impregna con una solución no acuosa del heteropoliácido y el catalizador se precipita preparando una sal de baja solubilidad in situ. Tal solución se prepara disolviendo el heteropoliácido en un disolvente no acuoso. Disolventes adecuados incluyen disolventes polares tales como alcoholes, cetonas y aldehídos. Alcoholes adecuados incluyen alcoholes C₁ a C₈, preferiblemente, alcoholes C₁ a C₄ y lo más preferiblemente metanol y etanol. Cetonas adecuadas son cetonas C₂ a C₄, p. ej. acetona. La concentración de heteropoliácido en la solución es preferiblemente de 10 a 80% en peso, más preferiblemente de 20 a 60% en peso y lo más preferiblemente de 30 a 50% en peso.

15 La impregnación se puede llevar a cabo usando la técnica del humedecimiento incipiente, con una fase de neutralización parcial para preparar el catalizador insoluble. Se puede emplear cualquier técnica de secado adecuada, prefiriéndose la evaporación en un evaporador giratorio de sobremesa estándar.

20 Alternativamente, el soporte de catalizador se puede sumergir en la solución acuosa y dejarse embeber y a continuación añadirse una solución de ion conjugado para precipitar el HPA sobre el soporte. A continuación, el soporte impregnado se puede lavar y secar. Esto se puede conseguir usando cualquier técnica de separación convencional, incluyendo, por ejemplo, decantación y/o filtración. Una vez recuperado, el soporte impregnado se puede secar, preferiblemente poniendo el soporte en un horno. Alternativamente, o adicionalmente, se puede emplear un desecador. La cantidad de heteropoliácido impregnado sobre el soporte está adecuadamente en el intervalo de 10% en peso a 60% en peso y preferiblemente de 30% en peso a 50% en peso basado en el peso total del heteropoliácido y el soporte.

30 Soportes de catalizador adecuados incluyen soportes de sílice, tales como soportes de gel de sílice y soportes producidos por la hidrólisis a la llama de SiCl₄. Los soportes preferidos están sustancialmente libres de metales o elementos extraños que puedan afectar adversamente a la actividad catalítica del sistema. Así, soportes de sílice adecuados son al menos 99% p/p puros. Las impurezas ascienden a menos de 1% p/p, preferiblemente menos de 0,60% p/p y más preferiblemente menos de 0,30% p/p. El volumen de poros del soporte es 0,3-1,2 ml/g, preferiblemente 0,6-1,0 ml/g. El radio de poro medio (antes del uso) del soporte es de 10 a 500 Å, preferiblemente de 30 a 100 Å. El soporte tiene una resistencia a la compresión de al menos 2 kg fuerza, adecuadamente al menos 5 kg fuerza, preferiblemente al menos 6 kg y más preferiblemente al menos 7 kg. La densidad aparente del soporte es al menos 380 g/l, preferiblemente al menos 440 g/l.

35 Soportes de gel de sílice adecuados incluyen Grace 57 y 1371, prefiriéndose Grace N° 1371. Grace N° 1371 tiene un tamaño de partícula medio de 0,1-3,5 mm. Sin embargo, estas partículas se pueden triturar y tamizar hasta tamaños menores de, por ejemplo, 0,5-2 mm, si se desea.

40 Soportes adecuados producidos por la hidrólisis a la llama de SiCl₄ se pueden preparar mediante la nodulización de AEROSIL® 200 (de Degussa). Un ejemplo de tal soporte es Support 350. Procedimientos de nodulización adecuados se describen en la Patente de EE. UU. 5.086.031, particularmente en los ejemplos. El diámetro de partícula medio de los nódulos es de 2 a 10 mm, preferiblemente de 4 a 6 mm.

45 Una realización adicional de dicha invención es cuando el soporte de catalizador, según se usa en la presente invención, se trata en primer lugar con un agente de fluoración; se cree que, debido a la naturaleza altamente electronegativa del flúor, el efecto resultante es que las propiedades electrónicas del soporte de catalizador se modificarán y se cree que esto permite las siguientes ventajas: inercia del soporte y/o acidez mejorada, mejorando así la selectividad global y/o la actividad del catalizador.

Agentes de fluoración que se pueden usar para tratar el soporte pueden comprender, pero no se limitan a; fluoruro de hidrógeno, soluciones acuosas de ácido fluorhídrico, mezclas de ácido fluorhídrico con cantidades menores de otros ácidos tales como ácidos clorhídrico o acético o soluciones ácidas a las que se han añadido ciertas sales de

aluminio o soluciones débiles de ácido hidrofúosilícico que contienen una sal de aluminio. El tratamiento de dicho soporte de catalizador con soluciones acuosas de ácido fluorhídrico se puede realizar embebiendo las partículas del catalizador en una solución del ácido de entre 1 y 8% de ácido durante un período de entre 1 y 24 horas. A continuación, el soporte fluorado se puede impregnar con el catalizador elegido.

5 Según la presente invención también se pueden emplear un catalizador o catalizadores homogéneos en la deshidratación de la carga de alimentación hasta un alcohol o alcoholes.

Según una realización de la presente invención, también se pueden emplear un catalizador o catalizadores homogéneos en la columna de destilación reactiva. El catalizador o los catalizadores homogéneos preferidos son de un punto de ebullición superior que los reaccionantes y los productos y como resultado residirán predominantemente en la fase o las fases líquidas de la columna y finalmente se concentrarán en la marmita de reacción. La interacción entre dichos catalizador o catalizadores y reaccionantes en la zona de reacción se puede controlar variando la cantidad de catalizador o catalizadores reciclada a la columna de destilación reactiva y cambiando las partes internas de las columnas para incrementar la retención de líquido. La separación de los catalizadores homogéneos del agua que se acumula en el hervidor se puede conseguir condensando por encima del hervidor una corriente de vapor predominantemente de agua pura. Una ventaja de usar un catalizador o catalizadores homogéneos es que la concentración de catalizador se puede alterar libremente. Además de que los catalizadores desactivados se pueden eliminar fácilmente del sistema y reemplazarse por catalizador reciente. La solución de catalizador homogéneo recuperada del hervidor se recicla a continuación a la columna. Se pueden emplear uno o más puntos de adición para concentrar el catalizador cuando se requiera.

20 Catalizadores homogéneos adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico, ácido tríflico, ácido sulfúrico, heteropoliácidos y ácido fosfórico; se prefieren el ácido fosfórico y los ácidos organosulfónicos.

Cuando se usa una columna de destilación reactiva, dichos éter o éteres que se producen son esencialmente un éter o éteres derivados de alcoholes C₂-C₃ tales como éter dietílico, éter n-propílico, éter iso-propílico y éteres mixtos; tales como etil-isopropil-éter.

Los estudios termodinámicos han mostrado que la presente invención permite que la deshidratación de una mezcla de etanol y propanol o propanoles hasta los correspondientes alqueno o alquenos se efectúe con una selectividad muy superior y una conversión alta inesperada. Dicha conversión superior mejora la economía del procedimiento drásticamente ya que debido a la falta de subproductos ya no hay una necesidad de realizar separaciones costosas de subproductos y productos como con el procedimiento MTO.

La carga de alimentación de materiales oxigenados brutos que se deshidrata hasta un alqueno o alquenos comprende al menos un alcohol C₂-C₃ que puede ser, por ejemplo, etanol, n-propanol, iso-propanol y mezclas de los mismos, la carga de materiales oxigenados puede comprender homoéteres y éteres mixtos de estos alcoholes. Típicamente, se empleará una mezcla de al menos dos alcoholes que se seleccionan de alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que tienen de 2 a 3 átomos de carbono, preferiblemente se usará una mezcla de al menos dos alcoholes seleccionados de alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que tienen de 2 a 3 átomos de carbono y lo más preferiblemente se usará una mezcla de etanol y n-propanol.

Un rasgo característico según la presente invención es que la carga de alimentación que se ha de deshidratar comprende una cantidad limitada de alcoholes C₃₊. Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, el contenido de alcoholes C₃₊, es decir los alcoholes con más de 3 átomos de carbono (p. ej. n-butanol, isobutanol, pentanol), total de la carga de alimentación que se ha de deshidratar es menor de 1% en peso, preferiblemente menor de 0,1% en peso.

En efecto, los Solicitantes han descubierto inesperadamente que la presencia de alcoholes C₃₊ era perjudicial para el procedimiento de producción de alqueno o alquenos según la presente invención. Una destilación convencional se puede usar según la presente invención a fin de reducir/eliminar los alcoholes C₃₊ de la carga de alimentación de alcoholes.

Otra realización preferida según la presente invención es que la carga de alimentación de alcohol o alcoholes comprende una cantidad de metanol limitada. Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, el contenido de metanol de la carga de alimentación de alcohol o alcoholes es menor de 1% en peso, y más preferiblemente menor de 0,1% en peso.

Una destilación convencional se puede usar según la presente invención a fin de reducir el metanol de la carga de alimentación de alcoholes.

Según la presente invención, se puede permitir agua en la carga de alimentación de material oxigenado bruto; en el

modo de funcionamiento preferido la carga de alimentación de material oxigenado bruto puede comprender hasta 50% en peso de agua. En otro modo, que utiliza la capacidad de una columna de destilación reactiva para separar eficazmente el agua, se puede usar bioetanol bruto y otros bioalcohol o bioalcoholes que pueden comprender en su mayor parte agua.

- 5 Según la realización más preferida de la presente invención, los alcoholes C₂-C₃ junto con el agua representan al menos 90% en peso de la carga de alimentación de materiales oxigenados brutos introducida en la columna de destilación reactiva.

En una realización preferida, la destilación reactiva puede tener como una coalimentación una corriente de éteres como la definida previamente en la presente.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de alquenos a partir de una carga de alimentación que comprende alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que tienen de 2 a 3 átomos de carbono en el que los alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que contienen de 2 a 3 átomos de carbono se deshidratan hasta los correspondientes alquenos del mismo número de carbonos, caracterizado porque los alcoholes presentes en la carga de alimentación consisten en etanol, propanol o propanoles, y la carga de alimentación contiene menos de 1% en peso de metanol y menos de 1% en peso de alcoholes C₃₊; y la etapa de deshidratación se realiza a una presión de más de 0,5 MPa pero menos de 4,0 MPa y una temperatura de menos de 300°C.
2. Procedimiento para la conversión de un hidrocarburo en alquenos que comprende las etapas de
- convertir en un reactor de gas de síntesis un hidrocarburo en una mezcla de un óxido u óxidos de carbono e hidrógeno,
 - convertir dicha mezcla de un óxido u óxidos de carbono e hidrógeno procedente de la etapa a en presencia de un catalizador en partículas en un reactor bajo una temperatura comprendida entre 200 y 400°C y una presión de 50 a 200 bar en una carga de alimentación que comprende al menos un alcohol parafínico alifático monohidroxilado que tiene alcoholes de 2 a 3 átomos de carbono,
 - tratar dicha carga de alimentación procedente de la etapa b a fin de tener menos de 1% en peso de metanol y menos de 1% en peso de alcoholes C₃₊, y
 - deshidratar la carga de alimentación tratada de la etapa c hasta los correspondientes alquenos del mismo número de carbonos a una presión de más de 0,5 MPa pero menos de 4,0 MPa y una temperatura de menos de 300°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que tanto el metanol como los alcoholes C₃₊ se retiran de la carga de alimentación de la etapa b.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador usado para deshidratar los alcoholes hasta alquenos es un catalizador heterogéneo elegido entre heteropoliácidos insolubles, soportes sulfonados (p. ej. Nafion y resinas de intercambio iónico), zeolitas, zeolitas modificadas con metales, mordenitas y mezclas de los mismos; preferiblemente heteropoliácidos y resinas de intercambio iónico; más preferiblemente heteropoliácidos; y lo más preferiblemente sales de ácido 12-tungstosilícico y ácido 18-tungstosfosfórico.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador usado para deshidratar los alcoholes hasta alquenos es un catalizador homogéneo, preferiblemente un catalizador de punto de ebullición superior - que los reaccionantes y los productos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el catalizador se elige entre ácidos sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico, ácido tríflico, ácidos sulfúricos, heteropoliácidos y ácido fosfórico; ácido fosfórico y ácidos organosulfónicos.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que tienen de 2 a 3 átomos de carbono presentes en la carga de alimentación que se ha de deshidratar hasta alquenos consisten en etanol y propanol o propanoles, etanol y n-propanol o etanol e iso-propanol.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga de alimentación que se ha de deshidratar hasta alquenos también comprende homoéteres y/o éteres mixtos de etanol y/o propanol o propanoles.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que los alcoholes parafínicos alifáticos monohidroxilados que tienen de 2 a 3 átomos de carbono consisten en una mezcla de etanol y n-propanol.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga de alimentación que se deshidrata hasta alquenos contiene menos de 0,1% en peso de metanol.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la carga de alimentación que se deshidrata hasta alquenos contiene menos de 0,1% en peso de alcoholes C₃₊.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que una alimentación de éter

adicional se añade a la carga de alimentación de alcohol que se ha de deshidratar.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la presión a la que se realiza la etapa de deshidratación es mayor de 1,8 MPa pero menor de 2,7 MPa.

5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura empleada durante la etapa de deshidratación es menor de 250°C.