(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 599 314**

(51) Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2006 PCT/GB2006/004351**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2007 WO07063280**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2006 E 06808629 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 1954656**

(54) Título: **Proceso para la producción de propileno**

(30) Prioridad:

29.11.2005 EP 05257321

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.02.2017

(73) Titular/es:

BP CHEMICALS LIMITED (100.0%)
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB

(72) Inventor/es:

BAILEY, CRAIG;
BOLTON, LESLIE, WILLIAM;
GRACEY, BENJAMIN, PATRICK;
LEE, MICHAEL, KEITH y
PARTINGTON, STEPHEN, ROY

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 599 314 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 producción de propileno

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para la producción de propileno a partir de un material de alimentación que comprende propanol.

[0002] Las olefinas tradicionalmente se han producido por craqueo de vapor o craqueo catalítico de hidrocarburos. Sin embargo, inevitablemente a medida que los recursos de petróleo disminuyen, el precio del petróleo seguirá aumentando; haciendo la producción de olefinas ligeras un proceso costoso. Por lo tanto existe una necesidad cada vez mayor de rutas de no derivados del petróleo para producir olefinas C2+, esencialmente etileno y propileno. Dichas olefinas son materiales de partida útiles para numerosos productos químicos incluyendo productos poliméricos tales como el polietileno y el polipropileno.

[0003] En los últimos años la búsqueda de materiales alternativos para la producción de olefinas C2+ ha llevado al uso de alcoholes tales como metanol, etanol y alcoholes superiores. Los alcoholes citados se pueden producir por la fermentación de, por ejemplo, azúcares y/o materiales celulósicos.

[0004] Como alternativa, los alcoholes se pueden producir a partir de gas de síntesis (también conocido como "syngas"). El gas de síntesis se refiere a una combinación de hidrógeno y óxidos de carbono producidos en una planta de gas de síntesis a partir de una fuente de carbono como el gas natural, líquidos de petróleo, biomasa y materiales carbonosos que incluyen carbón, plásticos reciclajes, residuos municipales, o cualquier material orgánico. Por lo tanto, los derivados del alcohol y el alcohol pueden proporcionar rutas basadas en no derivados del petróleo para la producción de olefinas y otros hidrocarburos relacionados.

[0005] En general, la producción de compuestos oxigenados, principalmente metanol, se lleva a cabo a través de un proceso en tres etapas. Las tres etapas del proceso son: preparación de gas de síntesis, síntesis de metanol, y purificación de metanol. En la etapa de preparación de gas de síntesis, se puede emplear una etapa adicional en donde se trata el material de alimentación, por ejemplo, el material de alimentación se purifica para eliminar el azufre y otros venenos catalíticos potenciales antes de convertirlo en gas de síntesis. Esta etapa adicional también puede llevarse a cabo después de la preparación del gas de síntesis, por ejemplo, cuando se emplea carbón o biomasa.

[0006] Los procesos para producir mezclas de óxidos de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) son bien conocidos. Cada uno tiene sus ventajas y desventajas y la elección de uso un proceso de reformado particular está dictada por consideraciones económicas y de la corriente de alimentación disponible, así como por la relación molar deseada de H2:C0 en el material de alimentación que resulta de la reacción de reformado. El gas de síntesis se puede preparar utilizando cualquiera de los procesos conocidos en la técnica, incluyendo la oxidación parcial de hidrocarburos, reformado con vapor, reformado de gas calentado, reformado de microcanal (como se describe en, por ejemplo, el documento de Estados Unidos 6.284.217, reformado por plasma, reformado autotérmico y cualquier combinación de los mismos. Una discusión 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 "Pétrole et Techniques", N. 415, 86-93 (julio-agosto 1998). También se sabe que el gas de síntesis se puede obtener por 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. Como alternativa, el gas de síntesis se puede obtener por oxidación parcial catalítica con un corto periodo de tiempo de contacto de materiales de alimentación hidrocarbonados como se describe en el documento EP 0303438. Normalmente el gas de síntesis se obtiene a través de un proceso de "Compact Reformer" como se describe en "Hydrocarbon Engineering", 20005, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9,34 (septiembre de 2000); "Today's Refinery", 15/8,9 (agosto de 2000); documento WO 99/02254; y documento WO 200023689.

[0007] Normalmente, para la producción de gas de síntesis comercial la presión a la que se produce el gas de síntesis oscila de aproximadamente 20 a 75 bar (200-750 kPa) y la temperatura a la que sale el gas de síntesis varía el reformador de aproximadamente 700 ºC a 1100 ºC. El gas de síntesis contiene una relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono –que depende del material de alimentación de gas de síntesis–que oscila de 0,8 a 3.

[0008] La síntesis de alcohol a partir de gas de síntesis requiere una relación molar de H2:CO que normalmente está entre 1:1 y 2:1.

[0009] Los solicitantes creen que la reacción de la producción de alcohol, tal como etanol, a partir de gas de síntesis se puede escribir así:
$2CO + 4H_2 \rightarrow EtOH + H_2O$ con una estequiometría de reacción de 2:1. Sin embargo, además de esta reacción, el desplazamiento del agua por gas también puede ocurrir fácilmente y por lo tanto el equilibrio bajo condiciones típicas de síntesis de alcohol favorece fuertemente la producción de dióxido de carbono e hidrógeno.

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

Así, la síntesis general del alcohol se puede escribir como: $3CO + 3\ H_2 \rightarrow EtOH + CO_2$ con una estequiometría de la reacción 1:1

[0010] Además de esto la reacción de desplazamiento de agua por gas permite que el CO_2 y e H_2 se sustituyan por CO. Así, la relación molar de gas de síntesis requerida para la síntesis de alcohol se puede escribir en términos de $(H_2\text{-}CO_2):(CO + CO_2)$ y en este caso la relación necesaria es de 2.

[0011] Sin embargo, la relación molar de H_2:CO utilizada en la práctica suele ser más alta debido a la formación de subproductos, tales como alcanos. La preparación de gas de síntesis, también conocida de lo mencionado anteriormente, como reformado puede tener lugar en una sola etapa, en el que se consigue la totalidad del consumo de energía y la generación de reacciones de reformado. Por ejemplo, en un reformador de vapor tubular individual la reacción en general es endotérmica, mientras que en el reformado autotérmico se utiliza la combustión de parte de la alimentación y del producto para equilibrar la carga de calor. El reformador de corriente de una sola etapa por lo general resulta en la producción de excedente de hidrógeno. En una alternativa preferida, la preparación de gas de síntesis puede tener lugar en un proceso de reformado de dos etapas en el que el reformado primario en un reformador de vapor tubular se combina con una etapa de reformado secundario alimentado con oxígeno que si se utiliza de manera aislada produce un gas de síntesis con deficiencia de hidrógeno. Con esta combinación es posible ajustar la composición del gas de síntesis utilizado, con el fin de obtener la composición más adecuada para la síntesis de metanol. Como alternativa, el reformado autotérmico resulta en un esquema de proceso simplificado con un menor coste de capital. El reformado autotérmico es cuando un reformador autónomo alimentado por oxígeno primero produce un gas de síntesis deficiente de hidrógeno, y a continuación se elimina al menos una porción del dióxido de carbono presente, con el fin de obtener la relación molar deseada de hidrógeno a óxidos de carbono.

[0012] La reacción de gas de síntesis a compuestos oxigenados tales como metanol es una reacción exotérmica limitada por el equilibrio. La conversión por paso a metanol se ve favorecida por las bajas temperaturas, pero el equilibrio entre la velocidad y la conversión se debe mantener por consideraciones económicas. También requiere altas presiones sobre un catalizador heterogéneo, puesto que las reacciones que producen metanol muestran una disminución de volumen. Como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.326.956, la síntesis de metanol a baja presión se basa en un catalizador de óxido de cobre-óxido de cinc- alúmina que funciona normalmente a una presión nominal de 5 a 10 MPa y a temperaturas que oscilan de aproximadamente 150 ºC a 450 ºC sobre una variedad de catalizadores, incluyendo $CuO/ZnO/Al_2O_3$, $CuO/ZnO/Cr_2O_3$, ZnO/Cr_2O_3, Fe, Co, Ni, Ru, Os, Pt y Pd. Se prefieren los catalizadores a base de ZnO para la producción de metanol y dimetil éter. el catalizador de síntesis de metanol a base de cobre a baja presión está disponible en el mercado de proveedores tales como BASF, ICI Ltd. del Reino Unido, y Haldor-Topsoe. Los rendimientos de metanol a partir de catalizadores a base de cobre generalmente se encuentran sobre el 99,5 % de los CO + CO_2 presentes convertidos. El agua es un subproducto conocido de la conversión del gas de síntesis a compuestos oxigenados. En un documento titulado Selection of Technology for Large, en Ginebra, Suiza, y que se incorpora en el presente documento como referencia, se revisan los avances en la producción de metanol y muestra cómo una mayor reducción en los costes de producción de metanol dará lugar a la construcción de plantas muy grandes con capacidades que se aproximan a las 10.000 toneladas métricas por día.

[0013] La patente de Estados Unidos n.º 4.543.435 desvela un proceso para convertir un material de alimentación oxigenado que comprende metanol, dimetil éter o similares en un reactor de conversión de compuestos oxigenados en hidrocarburos líquidos que comprenden olefinas C2-C4 e hidrocarburos C5+. Las olefinas C2-C4 se comprimen para recuperar un gas rico en etileno. El gas rico en etileno se recicla al reactor de conversión de compuestos oxigenados. La patente de Estados Unidos n.º 4.076.761 desvela un proceso para convertir compuestos oxigenados en gasolina con el retorno de un producto gaseoso rico en hidrógeno a una planta de gas de síntesis o a la zona de reacción de conversión de compuestos oxigenados. La patente de Estados Unidos n.º 5.177.114 desvela un proceso para la conversión de gas natural a hidrocarburos de líquido de grado de gasolina y/u olefinas mediante

la conversión de gas natural a un gas de síntesis, y la conversión del gas de síntesis en metanol crudo y/o éter dimetílico y convertir adicionalmente el metanol crudo/dimetil éter a la gasolina y las olefinas. La solicitud de patente internacional n.º 93/13013 a Kvisle et al., se refiere a un método mejorado para producir un catalizador de silicio-alumino-fosfato, que es más estable a la desactivación por coquización. La patente desvela que después de un período de tiempo, todos estos catalizadores utilizados para convertir el metanol a olefinas (MTO) pierden la capacidad activa para convertir el metanol en hidrocarburos principalmente debido a que la estructura cristalina microporosa se coquiza; es decir, se llena de compuestos carbonosos de baja volatilidad que bloquean la estructura de los poros. Los compuestos carbonosos pueden ser eliminados por métodos convencionales tales como combustión al aire.

[0014] La publicación EPO n.º 0 407 038A1 describe un método para la *producción* de éteres de dialquilo que comprende introducir una corriente que contiene un alcohol de alquilo a un reactor de columna de destilación en una zona de alimentación, poniendo en contacto la corriente con una estructura de destilación catalítica ácida sólida de lecho fijo para formar el dialquil éter correspondiente y el agua, y al mismo tiempo fraccionar el producto de éter del agua y los materiales sin reaccionar.

[0015] La patente de Estados Unidos n.º 5.817.906 describe un proceso para producir olefinas ligeras de un material de alimentación oxigenado en bruto que comprende alcohol y agua. El proceso emplea dos etapas de reacción. En primer lugar, el alcohol se convierte utilizando la reacción con destilación a un éter. El éter se hace pasar posteriormente a una zona de conversión de compuestos oxigenados que contiene un catalizador de aluminosilicato de metal para producir una corriente de olefinas ligeras.

[0016] Hay una química bien conocida que se puede emplear para producir olefinas a partir de alcoholes, es decir, el proceso de metanol a olefinas -MTO- (como se describe en Handbook of Petroleum refining processes, tercera edición, Capítulo 15.1 editor RA Meyers publicado por McGraw Hill).

[0017] Dicho proceso MTO se puede describir como el acoplamiento deshidratante de metanol a olefinas. Este mecanismo se piensa que procede a través de un acoplamiento de fragmentos C1 generados por la deshidratación catalizada por ácido de metanol, posiblemente a través de un intermedio de metiloxonio. Sin embargo, la principal desventaja de dicho proceso MTO es que se producen conjuntamente un rango de olefinas junto con subproductos aromáticos y alcanos, que a su vez hace que sea muy difícil y costoso para las olefinas deseadas con una alta pureza.

[0018] Se sabe que los tamices moleculares tales como los catalizadores de zeolita cristalina microporosa y no zeolíticos, en particular silicoaluminofosfatos (SAPO), promueven la conversión de compuestos oxigenados por metanol a química de olefina (MTO) a mezclas de hidrocarburos. Varias patentes describen los distintos tipos de estos catalizadores que se pueden utilizar en este proceso, tales como: patente de Estados Unidos n.º 3.928.483, 4.025.575, 4.252.479 (Chang et al.); 4.496.786 (Santilli et al.); 4.547.616 (Avidan et al.); 4.677.243 (Kaiser); 4.843.183 (Inui); 4.499.314 (Seddon et al.); 4.447.669 (Harmon et al.); 5.095.163 (barger); 5.191.141 (barger); 5.126.308 (barger); 4.973.792 (Lewis); y 4.861.938 (Lewis).

[0019] La reacción MTO tiene una alta energía de activación, posiblemente en la etapa de activación de metanol o dimetil éter de manera con el fin de lograr velocidades razonables a menudo hay necesidad de altas temperaturas, por ejemplo, 300-450 ºC. Sin embargo, por desgracia operar a estas dichas altas temperaturas da lugar a problemas importantes, tales como la desactivación del catalizador, la coquización y la formación significativa de subproductos. Con el fin de minimizar estos problemas las reacciones se pueden operar a temperaturas más bajas, pero esto requiere reactores más grandes, además de una gran reciclaje costoso de intermedios y reactivos.

[0020] Otra desventaja principal asociada con el proceso MTO es que se producen subproductos aromáticos y alcanos junto con las olefinas y son difíciles y costosos de separar de los productos deseados, por ejemplo, la separación de etileno y etano es un proceso costoso.

[0021] Estas y otras desventajas de la técnica anterior muestran que existe una necesidad de un proceso mejorado y/o alternativo para la producción de olefinas C2 y C3 a partir de alcoholes.

[0022] La solución a estos y otros inconvenientes se proporciona por la presente invención, que se refiere específicamente a un nuevo proceso no MTO que procede a través de la deshidratación de propanol en olefinas. Esta reacción de deshidratación se caracteriza por que se forman dobles enlaces carbono-carbono por eliminación solo de agua y no incluye el acoplamiento de fragmentos de carbono como es el caso en la química de MTO. Cabe

señalar que para la deshidratación de propanol, se forman subproductos. Estos pueden formarse por acoplamiento de fragmentos de alquilo, por ejemplo, oligomerización de olefinas catalizada por ácido, tales como: 2 propileno hexeno →

[0023] Los subproductos también se pueden formar por deshidrogenación del alcohol, por ejemplo etanol → acetaldehído + H2 (J. Catalysis 1989.117, pp135-143 Y. Matsumura, K. Hashimoto y S. Yoshida).

[0024] El estado del hidrógeno liberado puede no ser en forma de hidrógeno libre, sino como hidrógeno quimisorbido. De especial relevancia es la reacción de hidrogenación de transferencia, por ejemplo, etileno + H2 → etano 2 etanol → acetaldehído + etano + agua

[0025] La formación de alcanos del mismo número de carbonos se sabe que añade complejidad y costes significativos a la hora de producir olefinas purificadas para la fabricación de polímeros. Por ejemplo el craqueo catalítico practicado industrialmente de materiales de alimentación de hidrocarburos para producir olefinas para la producción de polímero es un proceso que requiere mucho capital con una relación significativa de los costes involucrados en la separación de olefinas del mismo número y alcanos. Es decir, la separación de etano a partir de etileno y propano a partir de propileno (como se describe en el Handbook of Petroleum refining processes, tercera edición, Capítulo 3, editor RA Meyers publicado por McGraw Hill). Esto también es una desventaja para el proceso MTO, (Ibid, capítulo 15.1). La deshidratación de etanol a etileno se ha puesto en práctica en el mercado en lugares como Brasil y la India, aunque a pequeña escala. Las condiciones de reacción indicadas son tales que la alta conversión por paso a olefina se logra a, por ejemplo, 1-2 barg, > 350 ºC. Es un proceso de alta selectividad, pero produce niveles inaceptables de alcanos para su uso directo en la preparación de polietileno. Los niveles aceptables citados a menudo son inferiores a 500 ppm de etano y metano combinados. La práctica actual de deshidratación da lugar a olefinas que necesitan una purificación cara antes de su uso en procesos de polimerización actuales, como también es el caso de MTO.

[0026] La patente de Estados Unidos n.º 5.475.183 describe un proceso para la producción de olefinas ligeras mediante la deshidratación de alcoholes inferiores que tienen 2-4 átomos de carbono en un catalizador de alúmina en la fase de vapor. Las condiciones de reacción típicas dadas en los ejemplos son 300-400 ºC a 8-18 barg con selectividades de olefina reportadas de entre el 65 y el 97 %.

[0027] La patente de GB n.º 2.094.829 describe cómo se puede producir etileno en una pluralidad de reactores adiabáticos en fase de vapor con partes de los productos líquidos que contienen alcohol no convertido que se reciclan. Las condiciones de reacción se describen como que la material de alimentación está a 400-520 ºC y una presión de 19 a 39 barg. El producto de salida se mantiene al menos a 18 barg antes de ser purificado criogénicamente. No se han dado ejemplos de la selectividad predicha. La patente de EE.UU. n.º 4.232.179 también describe cómo se puede deshidratar el etanol en reactores adiabáticos. Los ejemplos, con sílice/alúmina, y alúmina muestran que el contenido de etano en el producto de etileno es superior a 923-100000 ppm en peso en etileno. Esto es inaceptable para la producción de polietileno sin purificación adicional.

[0028] La patente DD n.º 245866 describe cómo se pueden obtener olefinas de C2 a C4 a parir de mezclas de alcoholes derivadas de gas de síntesis por tratamiento en fase vapor con un catalizador de zeolita entre 300-500 ºC y 200-1000 kPa. El análisis de los ejemplos ha demostrado que se produce una conversión significativa a hidrocarburos C5 y superiores. Los ejemplos describen la deshidratación de mezclas de alcoholes C1 a C7. El Ejemplo 1 describe la deshidratación de una mezcla del 76 % de metanol, 7,1 % de etanol, 4,3 % de etanol, 0,5 % de isopropanol, 4,3 % de n-propanol, 3,9 % de iso-butanol, 2 % de butanoles, 2,1 % de alcohol de amilo, 0,9 % de hexanoles, 0,2 % de heptanoles + el resto de otros compuestos oxigenados para dar 143,2 g de etileno, 96,8 g de propeno, 77,9 g de buteno, 174,3 g de hidrocarburos C5 +. Es evidente que la conversión significativa de restos de carbono inferiores a fragmentos de carbono más altos se produce en el catalizador de zeolita modificada.

[0029] La patente de Estados Unidos n.º 4.398.050 describe la síntesis de una corriente mixta de alcohol y su purificación para dar una mezcla de etanol y propanol, que posteriormente se deshidrata a 0,5-1 bar (50-100 kPa), 350-500 ºC (ejemplo 1). La reivindicación principal menciona la eliminación del metanol antes de la deshidratación, pero no la eliminación de alcoholes C4 y superiores.

[0030] La patente de EE.UU. n.º 4.423.270 describe la deshidratación en fase vapor a presión atmosférica del etanol sobre un catalizador de ácido fosfórico soportado con agua adicional y un ácido fosfórico sustituido con alquilo. Las temperaturas de reacción empleadas se encuentran entre 300-400 ºC y los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica en un tubo de vidrio. Los rendimientos reportados de etileno variaron entre el 88-101 %,

no se desvelan detalles de la formación de subproductos.

[0031] La patente de Estados Unidos n.º 4.727.214 describe la deshidratación de etanol sobre una zeolita de aluminosilicato cristalino. Las condiciones reivindicadas son entre 1 y 10 bar (100-1000 kPa) y 126 y 526 ºC. Los detalles de la formación de subproductos se suministran con un decimal y se reporta una selectividad para el etileno del 100 %. Sin embargo, no está claro a partir de la patente si se puede preparar material adecuado para etileno de calidad de polímero sin purificación adicional para la eliminación de etano.

[0032] La información experimental disponible es limitada para la deshidratación de n-propanol (Journal of Catalysis 169,67-75 (1997) G. Larsen et al., J. Phy. Chem B 109/8 3345-3354), se ha comprobado que la deshidratación procede de una manera similar a la descrita para el etanol, con una formación de subproductos semejante, por ejemplo, alcanos, aldehídos, cetonas, oligómeros. La velocidad de formación de oligómero es sin embargo más significativa.

[0033] La presente invención se refiere a un proceso para la producción de propileno a partir de propanol.

[0034] La Figura 1 representa una forma de realización de un esquema de proceso de acuerdo con la presente invención. Esta dicha forma de realización comprende las etapas de proceso opcionales y/o preferidas de acuerdo con la presente invención. Las referencias a letras en la Figura 1 corresponden a las utilizadas en la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

[0035] La presente invención se refiere a un proceso para la producción de propileno a partir de un material de alimentación de propanol A2 caracterizado por las siguientes etapas:

1. El material de alimentación de propanol A2 se hace reaccionar en un reactor de fase de vapor en el que el propanol se convierte a una temperatura comprendida entre 160 y 270 ºC y a una presión por encima de 0,1 MPa pero inferior a 4,5 MPa en una corriente de producto B2 que comprende propileno, éteres de propilo, agua y propanoles no convertidos y/o isomerizados,
2. dicha corriente de producto B2 se enfría,
3. dicha corriente de producto B2 enfriada se desacopla en una unidad de separación para dar una primera corriente C2 que comprende propileno y éteres de propilo, y una segunda corriente de producto D2 que comprende de agua, éteres de propilo y propanoles no convertidos y/o isomerizados,
4. dicha corriente de producto D2 se introduce a una unidad de deshidratación en la que la corriente de agua F2 se separa de la corriente E2 de éteres de propilo y propanoles no convertidos y/o isomerizados,
5. dicha corriente E2 se recircula hacia el reactor de deshidratación de la etapa 1,
6. dicha corriente de producto C2 se enfría,
7. dicha corriente de producto C2 enfriada se introduce a una unidad de purificación en la que la corriente G2 de éteres de propilo se separa de la corriente H2 de propileno, y
8. opcionalmente, la corriente G2 de éteres de propilo se recircula hacia una unidad de deshidratación de la etapa 4 o directamente al reactor de deshidratación de la etapa 1.

[0036] De acuerdo con una forma de realización preferida, la presente invención proporciona un proceso para la conversión de hidrocarburos a propileno en el que la alimentación A2 de propanol utilizada en la etapa 1 en el presente documento anteriormente procede de la separación de un material de alimentación mixto oxigenado de etanol y propanol.

[0037] De acuerdo con otra forma de realización preferida, la presente invención proporciona un proceso para la conversión de hidrocarburos a propileno que comprende las etapas de

a. la conversión de hidrocarburos en un reactor de gas de síntesis en una mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno,
b. la conversión de la citada mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno de la etapa (a) en presencia de un catalizador en partículas en un reactor bajo una temperatura comprendida entre 200 y 400 ºC y una presión de 5 a 20 MPa en un material de alimentación que comprende propanol,
c. la utilización de al menos parte de dicho material de alimentación que comprende propanol como alimentación de propanol A2 y proceder según las etapas 1 a 8 anteriores y de acuerdo con la presente invención para producir dicho propileno.

[0038] Cualquier corriente de alimentación que contiene hidrocarburos que se pueda convertir en un material de alimentación que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, lo más preferentemente un gas de síntesis (o

"syngas"), es útil en los procesos de la invención.

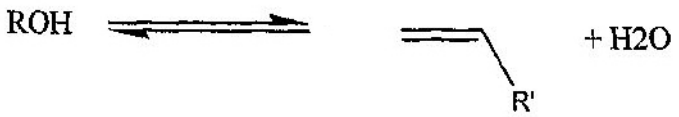
[0039] El material de alimentación de hidrocarburos utilizado para la generación de gas de síntesis preferentemente es un material carbonoso, por ejemplo biomasa, plástico, nafta, fondos de refinería, fundición de gas, residuos municipales, carbón, coque y/o gas natural; el carbón y el gas natural es el material carbonoso preferido y lo más preferentemente el material de alimentación de hidrocarburos es gas natural.

[0040] Los materiales de alimentación que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno, por ejemplo, gas de síntesis se pueden someter a purificación antes de su introducción en cualquiera de las zonas de reacción. La purificación del gas de síntesis se puede llevar a cabo por procesos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, Weissermel, K. y HJ Arpe, Industrial Organic Chemistry, Segunda edición revisada y extendida, 1993, págs. 19-21.

[0041] De acuerdo con la presente invención, el método para la producción de olefinas a partir de alcoholes procede a través de la deshidratación de dichos alcoholes. Estas reacciones de deshidratación se distinguen de las del proceso MTO mencionado anteriormente en que, aunque no se requiere acoplamiento de fragmentos de carbono en el proceso de deshidratación, se forma un doble enlace C-C durante la eliminación de agua y como como consecuencia se puede lograr una alta selectividad. En general, las condiciones empleadas en el proceso MTO son mucho más severas que las empleadas en la deshidratación del alcohol descrito en el presente documento.

[0042] Se cree que la deshidratación del material de alimentación de acuerdo con la presente invención (Chem. Eng Comm 1990 vol 95 pp27-39 C. L. Chang, A. L. DeVera y D.J. Miller) procede por la deshidratación directa a olefinas y agua;

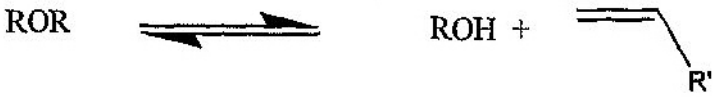
Ecuación 1



a través de un intermedio éter;

Ecuación 2

Ecuación 3



en las que R es un grupo propilo. R' es un grupo metilo. También se ha informado de la conversión directa del éter a dos moles de olefina y agua (Chem. Eng. Res y Design 1984 Vol 62 pp. 81-91).

[0043] Todas las reacciones que se muestran más arriba normalmente están catalizadas por ácidos de Lewis y/o Bronsted. La ecuación 1 muestra la eliminación endotérmica directa de alcohol a olefinas y agua; en competición con la Ecuación 1 están las Ecuaciones 2 y 3, es decir, la reacción de eterificación exotérmica (Ecuación 2), y la eliminación endotérmica de éteres para producir olefinas y alcohol (Ecuación 3). Sin embargo, la reacción de deshidratación de alcoholes a olefinas en general se dice que es endotérmica.

[0044] Como se ha mencionado en el presente documento anteriormente, el proceso de acuerdo con la presente invención preferentemente se inicia con un material de alimentación oxigenado que comprende etanol y propanol, por ejemplo una mezcla de etanol y n-propanol y/o iso-propanol.

[0045] Dicho material de alimentación oxigenado puede comprender homoéteres y éteres mixtos de estos alcoholes, por ejemplo, dietil éter, n-propil éter, etil n-propil éter, etil isopropil éter, n-propil isopropil éter e iso-propil éter.

[0046] El material de alimentación oxigenado preferentemente comprende como alcoholes una mezcla de solo etanol y n-propanol.

[0047] De acuerdo con la presente invención, la relación molar de etanol a n-propanol en el material de alimentación oxigenado a separar en la alimentación de propanol A2 preferentemente es mayor que 1:2, pero menor que 20:1 y es más preferentemente mayor que 1:1 pero menor que 10:1, lo más preferentemente mayor que 2:1 e inferior a 5:1.

[0048] De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 tiene un contenido en iso-propanol inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, más preferentemente inferior al 0,1 % en peso e, idealmente, no contiene iso-propanol.

[0049] Una característica distintiva preferida de acuerdo con la presente invención es que el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 comprende un contenido total de alcoholes C3+ (alcoholes C3+ que se define como alcoholes que tienen al menos 4 átomos de carbono, por ejemplo n-butanol, iso-butanol, pentanol) inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, más preferentemente inferior al 0,1 % en peso e, idealmente, no contiene alcoholes C3+. Se puede utilizar destilación convencional de acuerdo con la presente invención con el fin de reducir/eliminar los alcoholes C3+ del material de alimentación correspondiente.

[0050] De hecho, los solicitantes han descubierto inesperadamente que la presencia de alcoholes C3+ es perjudicial para el proceso de producción de olefinas de la presente invención, por ejemplo, los solicitantes creen que son los responsables de un aumento en la formación de alcano durante la producción de olefinas.

[0051] Otra forma de realización preferida de acuerdo con la presente invención es aquella en la que el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 comprende menos del 5 % en peso de metanol, preferentemente menos del 2 % en peso de metanol y más preferentemente menos del 0,5 % en peso de metanol y, preferentemente, no hay metanol. Las ventajas correspondientes que se pueden obtener de la eliminación de metanol, es decir,

(i) la prevención de la formación de éter dimetílico – El DME es difícil de separar a partir de propileno y etileno en comparación con el éter dietílico
(ii) la prevención de la química MTO
(iii) la prevención de la alquilación de olefinas, por ejemplo, de propileno a butano
(iv) la prevención de la formación de metil etil éter (que es más difícil de separar del etileno)
(v) menos residuos
(vi) una menor toxicidad
(vii) una menor presión de vapor – más fácil de transportar
(viii) una mejor relación C:O en el material de alimentación para su envío, es decir, menos producción de agua. Se puede utilizar destilación convencional de acuerdo con la presente invención con el fin de reducir/eliminar el metanol y los alcoholes C3+ del material de alimentación correspondiente.

[0052] Cuando se obtiene un material de alimentación mezclado de etanol y propanol a partir de la etapa b) anterior, a continuación, preferentemente se realiza una separación del material de alimentación de etanol y propanol en un material de alimentación de etanol A1 y un material de alimentación de propanol A2. Dicha separación se realiza preferentemente en una columna de destilación convencional.

[0053] La separación se realiza preferentemente de tal manera que el material de alimentación de propanol A2 resultante comprende menos del 5 % en peso de etanol (por ejemplo menos del 1 % en peso de etanol, por ejemplo menos del 0,1 % en peso de etanol; por ejemplo, A2 no contiene etanol). Las condiciones de reacción preferidas de la deshidratación en fase vapor de acuerdo con la etapa 1 de la presente invención son tales que se produce la conversión moderada a olefina en el reactor. La corriente de producto líquido después de la eliminación de olefina comprende alcoholes principalmente sin reaccionar, éteres y agua. Se prefiere reciclar la mayor parte de los alcoholes y éteres al reactor de deshidratación después de la eliminación del agua subproducto. Como se ha indicado en el presente documento anteriormente, el propanol puede existir como dos isómeros, el n-propanol y el iso-propanol; estos isómeros se pueden interconvertir en dichas condiciones de reacción, por lo tanto, la corriente de recirculación de alcohol puede contener algo de isopropanol, además de etanol y n-propanol sin reaccionar. Esta dicha isomerización también puede afectar a los compuestos presentes en la relación de éter de la corriente de

recirculación. Para el fin de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, la conversión moderada del material de alimentación de propanol A2 en propileno significa que se convierte por paso del 10 al 80 %, más preferentemente del 20 al 60 %, de dicho propanol. Cuando "conversión" se define como la relación entre el número de moles de propileno producido, frente al número de moles de propanol junto con el número de moles de fragmentos derivados de propanol en éteres (como se define en el siguiente párrafo) que se introducen en el dicho reactor de deshidratación en fase vapor.

[0054] De acuerdo con la presente invención, para el reactor de generación de propileno se produce algo de propanol derivado de éteres tales como di-n-propil éter, n-propil isopropil éter y di-iso-propil éter, durante la etapa de deshidratación. Se prefiere de acuerdo con la presente invención proceder con una etapa de separación adicional; por lo tanto, preferentemente al menos el 80 % en peso; más preferentemente al menos el 90 % en peso; más preferentemente al menos el 99 % en peso; incluso más preferentemente al menos el 99,9 % en peso del éter se separa de las olefinas. Al menos parte – preferentemente todo– el éter separado entonces preferentemente al reactor de deshidratación en fase vapor.

[0055] De acuerdo con una forma de realización de la presente invención al menos parte, preferentemente la totalidad de dicho reciclaje de éter se pre-mezcla con la alimentación de propanol fresco (corriente A2) antes de entrar en el reactor de deshidratación en fase vapor de la etapa 1.

[0056] La formación de éteres es termodinámicamente favorable. Esta formación de éter facilita la separación de agua del reciclaje. El etanol, el n-propanol y el iso-propanol son todos miscibles en agua completamente o de manera significativa y forman fácilmente azeótropos con agua, que por lo tanto dificulta la separación de agua, un subproducto de la reacción, de las corrientes de recirculación. Sin embargo, la formación de éteres, tales como éter dietílico y di-n-propil éter (ambos con una miscibilidad en agua limitada y un azeótropo de muy bajo contenido de agua), permite la recuperación de agua mediante el uso de un decantador, incluso en presencia de alcoholes sin reaccionar.

[0057] De acuerdo con la presente invención, el agua es admisible en el material de alimentación A2 de propanol a deshidratar; dicho material de alimentación puede comprender hasta el 50 % en peso de agua, pero preferentemente dicho material de alimentación comprende menos del 25 % en peso de agua, y lo más preferentemente el material de alimentación comprende menos del 20 % en peso de agua. Sin embargo, debido a los costes de transformación, tales como el tamaño del reactor, el calor de vaporización y la capacidad calorífica del agua, se prefiere operar con materiales de alimentación que contienen niveles más bajos de agua, por ejemplo menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso de agua. Cuando se utilizan heteropoliácidos como catalizadores el nivel de agua en contacto con el catalizador puede afectar a la estabilidad y actividad del catalizador. Por ejemplo, los heteropoliácidos muestran una menor estabilidad del catalizador a bajos niveles de agua (<1 % en peso) y una disminución de la actividad a altos niveles de agua (> 50 % en peso). Para un experto en la materia es evidente que el nivel óptimo de agua dependerá de la interacción de una serie complejo de variables que incluyen la composición de la alimentación de alcohol, la presión, la temperatura y la naturaleza del heteropoliácido empleado. Dicho esto, este proceso tiene una buena capacidad de separar el agua y por lo tanto facilita el uso de bioetanol y otros bioalcoholes. La operación en la conversión media con eliminación de agua durante el reciclaje tiene la ventaja de que permite la convergencia hacia condiciones de reacción óptimas del proceso. La presencia de agua en la alimentación también puede aumentar la dificultad de la separación del alcohol debido a la presencia de azeótropos de agua de alcohol que sirve para reducir la diferencia del punto de ebullición para la separación.

[0058] De acuerdo con la realización más preferida de la presente invención, el propanol y los éteres de propilo junto con el agua representan al menos el 90 % en peso y preferentemente al menos el 99 % en peso del material de alimentación A2 introducido en el reactor de deshidratación en fase de vapor.

[0059] Se pueden añadir fuentes adicionales de propanol a la columna de separación de alcohol o directamente a la alimentación del reactor, por ejemplo, bio-propanol a la corriente A2.

[0060] El reactor de fase de vapor utilizado para la deshidratación del material de alimentación de propanol A2 de acuerdo con la presente invención se opera a una temperatura comprendida entre 160 y 270 ºC, preferentemente entre 180 y 270 ºC, más preferentemente entre 190 y 240 ºC y más preferentemente entre 200 y 225 ºC. El reactor de fase de vapor utilizado para la deshidratación del material de alimentación de propanol A2 de acuerdo con la presente invención se opera a una presión por encima de 0,1 MPa pero inferior a 4,5 MPa, preferentemente por encima de 0,15 MPa pero inferior a 4,0 MPa, y más preferentemente por encima de 1,0 MPa

pero inferior a 2,0 MPa.

[0061] De acuerdo con la presente invención, las condiciones operativas son tales que el proceso de deshidratación siempre se opera en un estado en fase de vapor. Una forma de realización preferida es que la presión operativa del proceso de deshidratación siempre es de al menos 0,1 MPa, preferentemente de 0,2 MPa, por debajo de la presión del punto de rocío y/o que la temperatura operativa del proceso de deshidratación es de al menos 10 ºC por encima de la temperatura del punto de rocío de la alimentación que entra en el reactor de deshidratación en fase de vapor (la mezcla de alimentación de alcohol y/o la mezcla resultante de la adición del reciclaje) y la composición del producto que está presente en el interior del reactor de deshidratación. Esto último dependerá de factores tales como la composición de la alimentación inicial y el grado de conversión en el reactor.

[0062] Para los fines de la presente invención, la 'temperatura del punto de rocío' se define como una temperatura umbral. Por ejemplo, para una mezcla dada, a una presión dada, si la temperatura del sistema se eleva por encima de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como un gas seco. Del mismo modo, por debajo de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como un vapor que contiene un poco de líquido. Y del mismo modo la 'presión del punto de rocío' se define como una presión umbral. Por ejemplo, para una mezcla dada, a una temperatura dada, si la presión del sistema está por debajo de la presión del punto de rocío, la mezcla existe como un gas seco; por encima de la presión del punto de rocío, la mezcla existirá como un vapor que contiene algo de líquido.

[0063] Los reactores están diseñados para hacer frente a la formación exotérmica de éter y la deshidratación endotérmica a olefinas. La temperatura de reacción preferentemente se mantiene dentro de un pequeño intervalo de temperatura, puesto que una temperatura demasiado baja reduce la velocidad de fabricación de olefinas y puede dar lugar a la condensación de los reactivos y una temperatura demasiado alta puede dar lugar a que la olefina se contamine por niveles inaceptables de subproductos tales como alcanos del mismo número de carbonos. Preferentemente, el perfil de temperatura del lecho catalítico es inferior a 30 ºC, más preferentemente inferior al 15 ºC y lo más preferentemente inferior al 10 ºC. Para un reactor adiabático de un solo lecho, la reacción endotérmica global, si se le permite llegar al equilibrio termodinámico, podría dar lugar a un descenso de la temperatura teórica de 180 ºC. Obviamente, el problema es la gestión del calor por el diseño del reactor. Diseños de reactores adecuados incluyen aquellos capaces de manejar flujos de calor, tales como lecho fijo, lecho fluidizado, reactores de lecho fijo multitubulares y múltiples con calentadores entre etapas. Opcionalmente, la gestión de calor se puede mejorar mediante la inyección de una alimentación precalentada de alcohol fresco en varios puntos en el lecho del reactor, en cuyo punto la reacción de eterificación exotérmica puede contrarrestar parcialmente la endoterma general. La alimentación también se puede calentar aún más por encima de la temperatura de reacción, con el fin de proporcionar una fuente adicional de calor. También se puede añadir una porción de la corriente de recirculación en diversos puntos a lo largo del reactor con calefacción adicional, pero se prefiere añadir la proporción principal de esta corriente en el extremo delantero del reactor.

[0064] De acuerdo con una forma de realización de la presente invención, el proceso de deshidratación, descrito por la presente invención, no se lleva a cabo en una columna de destilación reactiva, donde una "columna de destilación reactiva" se refiere a una columna de destilación y un reactor combinados.

[0065] Sorprendentemente, los solicitantes han descubierto que el uso de una alimentación mixta de éter y alcohol produce un mayor rendimiento y selectividad a las olefinas. Este sorprendente descubrimiento ha demostrado que operar el proceso de la presente invención con reciclaje es ventajoso para la productividad y la selectividad del proceso de producción de olefinas. Además de esto, la opción de llevar a cabo la eterificación separada del material de alimentación de alcohol antes de la deshidratación también es una forma de realización de esta invención.

[0066] Así, de acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el material de alimentación de propanol A2 comprende al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 15 % en peso, preferentemente al menos el 30 % en peso, y lo más preferentemente al menos el 50 % en peso de éteres, pero inferior o igual al 85 % en peso de éteres. Dichos éteres preferentemente son éteres derivados de propanol tales como di-n-propil éter, n-propil isopropil éter y di-iso-propil éter. Dichos éteres se pueden producir durante la etapa de deshidratación, durante la etapa de síntesis de alcoholes, durante una etapa de eterificación adicional separada o simplemente se añaden al material de alimentación.

[0067] Una característica distintiva preferido de acuerdo con la presente invención es que el material de alimentación A2 comprende menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso y lo más

preferentemente menos del 0,1 % en peso de los éteres C1 (por ejemplo, metil etil éter, metil propil éter), y/o dietil éteres, y/o éteres derivados de C3+ (definidos por tener al menos una cadena de 4 átomos de carbono, por ejemplo, n-butil etil éter, butil propil éter); e idealmente no contiene éteres C1 y/o dietil éteres, y/o éteres derivados de C3+.

[0068] De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, la presencia de aldehídos en el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 se ha comprobado que es perjudicial para la vida útil del catalizador. En consecuencia, el contenido de aldehídos en dichos materiales de alimentación preferentemente es inferior al 1 % en peso, más preferentemente inferior al 0,1 % en peso. Para lograr la ausencia necesaria de aldehídos, se prefiere eliminar dichos aldehídos de los materiales de alimentación de alcoholes a deshidratar sometiendo dichos materiales de alimentación de alcoholes a uno cualquiera de los siguientes tratamientos: un lavado de bisulfito, una hidrogenación con borohidruro, una hidrogenación con hidrógeno o un tratamiento de destilación. El tratamiento de destilación se puede combinar con un tratamiento químico tal como condensación aldólica catalizada por cáusticos o tratamiento con borohidruro para mejorar su eficacia para la eliminación de aldehído. La reacción de deshidratación también puede producir pequeñas cantidades de aldehídos que preferentemente se pueden eliminar de manera similar por el tratamiento.

[0069] De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 y/o las corrientes de recirculación preferentemente deben estar sustancialmente libres de bases volátiles e iones metálicos que puedan causar la desactivación del catalizador. Los iones de metales de transición, tales como metales de corrosión comunes, por ejemplo, Cu, Fe y Ni, también pueden catalizar reacciones de transferencia de hidrógeno y dar lugar a la pérdida de calidad de las corrientes de olefinas debido al aumento de la formación de aldehído y alcano. Las aminas volátiles se pueden eliminar convenientemente mediante tratamientos tales como destilación y/o el uso de lechos de protección (normalmente lechos de resina de intercambio iónico ácida). Los iones metálicos también se pueden eliminar convenientemente mediante el uso de lechos de protección, pero un cuidadoso diseño de las unidades de alimentación y vaporización puede ofrecer una protección significativa.

[0070] Las olefinas tales como el etileno y el propileno utilizadas en la fabricación de polímeros en virtud de la alta actividad y los números de recambio de los catalizadores empleados para la polimerización son susceptibles a la presencia de bajas cantidades de impurezas; estas se pueden eliminar por tratamientos bien conocidos para la olefina. Como alternativa, algunas de estas impurezas, tales como los compuestos de azufre que pueden estar presentes en bio-etanol, se pueden eliminar mediante el tratamiento previo del material de alimentación.

[0071] De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención los alcoholes presentes en el material de alimentación de los compuestos oxigenados se transportan desde una ubicación remota antes de su separación y se deshidratan a olefinas mediante el proceso anterior. A los efectos de esta invención y de las reivindicaciones adjuntas, el término 'ubicación remota' se refiere a un lugar que está a más de 100 kilómetros de las unidades de deshidratación de alcohol.

[0072] De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, el catalizador utilizado para la deshidratación del material de alimentación de propanol A2 son catalizadores heterogéneos. Incluye, pero no se limita a, heteropoliácidos, soportes sulfonados (por ejemplo, resinas de Nafion y de intercambio iónico, zirconia sulfonada, zirconia sulfonada de Pt), óxido de niobio, ácido fosfórico sobre soportes silíceos (sílice, tierra de diatomeas, arcillas), zeolitas, zeolitas modificadas metálicas, mordenitas y mezclas de los mismos; preferentemente los heteropoliácidos y resinas de intercambio iónico; más preferentemente los heteropoliácidos; y lo más preferentemente ácido 12-tungstosilícico, ácido 12-tungstofosfórico, ácido 18-tungstofosfórico y ácido 18-tungstosilícico y las sales parciales de los mismos.

[0073] El término "heteropoliácido", como se usa en el presente documento y en toda la descripción de la presente invención, se considerará que incluye entre otras cosas; sales alcalinas, alcalinotérreas, de amonio, de ácidos libres, sales de cationes voluminosos, y/o sales metálicas (en las que las sales pueden ser sales totales o parciales) de heteropoliácidos. Por lo tanto, los heteropoliácidos usados en la presente invención son aniones complejos de alto peso molecular que comprenden átomos de metales polivalentes unidos a oxígeno. Normalmente, cada anión comprende de 12-18 átomos de metal polivalente unido a oxígeno. Los átomos de metales polivalentes, conocidos como átomos periféricos, rodean uno o más átomos centrales de manera simétrica. Los átomos periféricos pueden ser uno o más de molibdeno, wolframio, vanadio, niobio, tántalo, o cualquier otro metal polivalente. Los átomos centrales preferentemente son silicio o fósforo, pero pueden comprender como alternativa uno cualquiera de una gran variedad de átomos de los Grupos I-VIII de la Tabla Periódica de los elementos. Estos incluyen iones de 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, cerio, arsénico, vanadio, antimonio, telurio y yodo. Los heteropoliácidos adecuados incluyen heteropoliácidos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Ejemplos específicos de heteropoliácidos adecuados son los siguientes:

ácido 18-tungstofosfórico	$H6[P_2W18O62]\cdot xH2O$
ácido 12-tungstofosfórico	H3[PW12O40].xH20
ácido 12-molibdofosforico	H3[PMo12O40]·xH2O
ácido 12-tungstosilícico	H4[SiW12O40]·xH2O
ácido 12-molibdosilícico	H4[SiMo12O40]·xH2O
Tungstosilicatel de hidrógeno cesio	Cs3H[SiW12O40]·xH2O

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

Tungstofosfato monopotásico	KH5[P2W18O62]·xH2O
Ácido monosódico 12-tungstosilícico	NaK3[SiW12O40]·xH2O
Tungstofosfato de potasio	K6[P2W18O62]·xH2O
Molibdofosfato de sodio	Na3[PMo12O40]·xH2O
Molibdodifosfato de amonio	(NH4)6[P2Mo18O62]·xH2O
Molibdodivanado fosfato de potasio	K5[PMoV2O40]·xH2O

[0074] Además, se pueden emplear mezclas de diferentes heteropoliácidos y sales. Los heteropoliácidos preferidos para su uso en el proceso descrito por la presente invención son uno cualquiera o más heteropoliácidos que se basa en las estructuras de Keggin o Wells-Dawson; más preferentemente el heteropoliácido elegido para su uso en el proceso descrito por la presente invención es uno cualquiera o más de los siguientes: ácido silicotúngstico, ácido fosfotúngstico, ácido silicomolíbdico y ácido fosfomolíbdico; y lo más preferentemente el heteropoliácido elegido para su uso en el proceso descrito por la presente invención es uno cualquiera o más del ácido silicotúngstico.

[0075] Los heteropoliácidos empleados de acuerdo con la presente invención pueden tener pesos moleculares de más de 700 y menos de 8500, preferentemente más de 2800 y menos de 6000. Dichos heteropoliácidos también incluyen complejos diméricos.

[0076] El catalizador soportado se puede preparar convenientemente disolviendo el heteropoliácido elegido en un disolvente adecuado, en donde los disolventes adecuados incluyen disolventes polares tales como agua, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos; siendo los disolventes más preferidos el agua y/o el etanol destilado. La solución ácida resultante tiene una concentración de heteropoliácido que está comprendida preferentemente entre el 10 y el 80 % en peso, más preferentemente entre el 20 y el 70 % en peso y lo más preferentemente entre el 30 y el 60 % en peso. Esta dicha solución se añade después al soporte elegido (o, como alternativa, el soporte se sumerge en la solución). El volumen real de la solución de ácido añadido al soporte no está restringido, y por lo tanto puede ser suficiente para lograr una humedad incipiente o una impregnación húmeda, en la que la impregnación húmeda (es decir, la preparación usando un volumen en exceso de solución ácida con relación al volumen de poros de soporte), es el preferido método para los fines de la presente invención.

[0077] El heteropoliácido soportado resultante puede estar modificado, y diversas sales de heteropoliácido se pueden formar entonces en la solución acuosa, antes, o durante, la impregnación de la solución ácida sobre el soporte, sometiendo el heteropoliácido soportado a un contacto prolongado con una solución de una sal metálica adecuada o mediante la adición de ácido fosfórico y/u otros ácidos minerales.

[0078] Cuando se utiliza una sal metálica soluble para modificar el soporte, la sal se toma en la concentración deseada, con la solución de heteropoliácido. El soporte se deja en remojo en dicha solución ácida durante un tiempo adecuado (por ejemplo, unas pocas horas), con agitación periódica o remoción, después de lo cual se filtra, utilizando medios adecuados, con el fin de eliminar cualquier exceso de ácido.

[0079] Cuando la sal es insoluble, se prefiere impregnar el catalizador con el HPA y a continuación valorar con el precursor de la sal. Este método puede mejorar la dispersión de la sal de HPA. También se pueden emplear otras técnicas, tales como impregnación al vacío.

[0080] El soporte impregnado entonces se puede lavar y secar. Esto se puede conseguir utilizando cualquier

técnica de separación convencional, incluyendo, por ejemplo, decantación y/o filtración. Una vez recuperado, el soporte impregnado se puede secar, preferentemente colocando el soporte en un horno a temperatura elevada. Como alternativa, o adicionalmente, se puede emplear un desecador. A escala comercial esta etapa de secado generalmente se realiza mediante una purga de gas inerte caliente tal como nitrógeno.

[0081] La cantidad de heteropoliácido impregnado sobre el soporte resultante es adecuada en el intervalo del 10 % en peso al 80 % en peso y preferentemente del 20 % en peso al 50 % en peso en base al peso total del heteropoliácido y del soporte.

[0082] El peso del catalizador tras el secado y el peso del soporte utilizado, se pueden utilizar para obtener el peso del ácido sobre el soporte deduciendo este último del primero, dando la carga catalítica como 'g de heteropoliácido/kg de catalizador'. La carga catalítica en 'g de heteropoliácido/litro de soporte' también se puede calcular usando la densidad aparente conocida o medida del soporte. La carga catalítica preferida de heteropoliácido es de 150 a 600 g de HPA/kg de catalizador.

[0083] Cabe señalar que los estados de oxidación polivalentes y los estados de hidratación de los heteropoliácidos enunciados anteriormente y como se representa en las fórmulas típicas de algunos compuestos específicos solo se aplican al ácido fresco antes de que se impregne sobre el soporte, y sobre todo antes de que se someta a las condiciones del proceso de deshidratación. El grado de hidratación del heteropoliácido puede afectar a la acidez del catalizador soportado y por lo tanto a su actividad y selectividad. Por tanto, una o ambas de estas acciones del proceso de impregnación y deshidratación pueden cambiar el estado de hidratación y oxidación de los metales en los heteropoliácidos, es decir, la especie catalítica real utilizada, en las condiciones del proceso dadas, puede no producir los estados de hidratación/oxidación de los metales en los heteropoliácidos utilizados para impregnar el soporte. Naturalmente, por tanto, es de esperar que dichos estados de hidratación y oxidación también puedan ser diferentes en los catalizadores agotados después de la reacción.

[0084] Los soportes de catalizadores adecuados pueden estar en forma de polvo o pueden ser gránulos, pellas, esferas o extruidos e incluyen, pero no se limitan a, mordenitas, por ejemplo, montmorillonita, arcillas, bentonita, tierra de diatomeas, titania, carbono activado, alúmina, sílice-alúmina, cogeles de sílice-titania, cogeles de sílice-zirconia, alúmina recubierta de carbono, zeolitas, óxido de cinc, óxidos pirolizados a la llama. Los soportes pueden ser óxidos mixtos, óxidos neutros o débilmente básicos. Se prefieren los soportes de sílice, tales como soportes de gel de sílice y soportes producidos por la hidrólisis a la llama de $SiCl_4$. Los soportes preferidos están esencialmente libres de metales extraños o elementos que puedan afectar perjudicialmente a la actividad catalítica del sistema. Por lo tanto, los soportes de sílice adecuados son al menos el 99 % puros en p/p. Las impurezas suponen menos del 1 % en p/p, preferentemente menos del 0,60 % en p/p y más preferentemente menos del 0,30 % en p/p. El volumen de poros del soporte preferentemente es superior a 0,50 ml/g, preferentemente superior a 0,8 ml/g. El radio medio de poro (antes de usar) del soporte es de 10 a 500 Å, preferentemente de 30 a 175 Å, más preferentemente de 50 a 150 Å, y más preferentemente de 60 a 120 Å. El área específica BET se encuentra preferentemente entre 50 y 600 m2/g y más preferentemente entre 150 y 400 m2/g. El soporte tiene una resistencia media al aplastamiento de una sola partícula de al menos 1 kg de fuerza, adecuadamente al menos 2 kg de fuerza, preferentemente al menos 6 kg de fuerza y más preferentemente al menos 7 kg de fuerza. La densidad aparente del soporte es de al menos 380 g/l, preferentemente de al menos 395 g/l.

[0085] La resistencia media al aplastamiento de una sola partícula se determina usando un medidor de fuerza Mecmesin que mide la fuerza mínima necesaria para triturar una partícula entre placas paralelas. La resistencia al aplastamiento se basa en el promedio de la determinada por un conjunto de 50 partículas de catalizador.

[0086] El área superficial BET, el volumen de poros, la distribución del tamaño de poro y el radio medio de poro se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K usando un analizador de adsorción volumétrico estático Micromeritics TRISTAR 3000. El procedimiento utilizado fue una aplicación de los métodos de la norma británica BS4359: Parte 1:1984 'Recommendations for gas adsorption (BET) methods' y BS7591: Parte 2:1992,'Porosity and pore size distribution of materials' – Método de evaluación por adsorción de gas. Los datos resultantes se redujeron usando el método BET (sobre el rango de presión de 0,05 a 0,20 P/Po) y el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (para diámetros de poro de 20 a 1000 Å) para producir el área específica y la distribución del tamaño de poro respectivamente.

[0087] Referencias adecuadas para los métodos de reducción de datos anteriores son Brunauer, S, Emmett, PH, y Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) y Barrett, EP, Joyner, LG y Halenda PP, J. Am Chem. Soc., 1951 73 373-380.

[0088] Las muestras de los soportes se desgasificaron durante 16 horas a 120 ºC a un vacío de 5 x 10^{-3} Torr antes del análisis.

[0089] Los soportes de sílice adecuados incluyen, pero no se limitan a, GraceDavison G57, GraceDavison 1252, Grace Davison 1254, Fuji Silysia CariAct Q15, Fuji Silysia CariAct Q10, Aerolyst 3045 y Aerolyst 3043. El diámetro medio de las partículas de soporte es de 2 a 10 mm, preferentemente de 3 a 6 mm. Sin embargo, estas partículas se pueden triturar y tamizar a tamaños más pequeños de, por ejemplo, 0,5-2 mm, si así se desea.

[0090] Otra forma de realización de dicha invención es cuando el soporte catalítico elegido se trata primero con un agente de fluoración; los solicitantes creen que mediante el cumplimiento de esta forma de realización el catalizador será más inerte y/o ácido, mejorando así la selectividad y/o la eficacia del catalizador durante el proceso de deshidratación mencionado anteriormente.

[0091] La Figura 1 representa una forma de realización de un esquema del proceso de acuerdo con la presente invención. Esta dicha forma de realización comprende las etapas de proceso opcionales y/o preferidas de acuerdo con la presente invención.

[0092] Las letras que se utilizan para representar los respectivos materiales de alimentación/corrientes de producto corresponden a las definiciones dadas en el texto anterior y en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de propileno a partir de un material de alimentación de propanol A2 **caracterizado por** las siguientes etapas

1. El material de alimentación de propanol A2 se hace reaccionar en un reactor de fase de vapor en el que el propanol se convierte a una temperatura comprendida entre 160 y 270 ºC y a una presión por encima de 0,1 MPa pero inferior a 4,5 MPa, en una corriente de producto B2 que comprende propileno, éteres de propilo, agua y propanoles no convertidos y/o isomerizados,
2. dicha corriente de producto B2 se enfría,
3. dicha corriente de producto B2 enfriada se desacopla en una unidad de separación para dar una primera corriente C2 que comprende propileno y éteres de propilo, y una segunda corriente de producto D2 que comprende de agua, éteres de propilo y propanoles no convertidos y/o isomerizados,
4. dicha corriente de producto D2 se introduce a una unidad de deshidratación en la que la corriente de agua F2 se separa de la corriente E2 de éteres de propilo y propanoles no convertidos y/o isomerizados,
5. dicha corriente E2 se recircula hacia el reactor de deshidratación de la etapa 1,
6. dicha corriente de producto C2 se enfría,
7. dicha corriente de producto C2 enfriada se introduce a una unidad de purificación en la que la corriente G2 de éteres de propilo se separa de la corriente H2 de propileno, y
8. opcionalmente, la corriente G2 de éteres de propilo se recircula hacia la unidad de deshidratación de la etapa 4 o directamente al reactor de deshidratación de la etapa 1.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la alimentación de propanol A2 procede de la separación de un material de alimentación mixto oxigenado de etanol y propanol.

3. Proceso para la preparación de propileno de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de

a. la conversión de hidrocarburos en un reactor de gas de síntesis en una mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno,
b. la conversión de la citada mezcla de óxidos de carbono e hidrógeno de la etapa (a) en presencia de un catalizador en partículas en un reactor a una temperatura comprendida entre 200 y 400 ºC y una presión de 5 a 20 MPa en un material de alimentación que comprende propanol,
c. la utilización de al menos parte de dicho material de alimentación que comprende propanol como alimentación de propanol A2 y proceder según las etapas 1 a 8 de la reivindicación 1 para producir dicho propileno.

4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 tienen un contenido de iso-propanol inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, más preferentemente inferior al 0,1 % en peso e, idealmente, no contiene iso-propanol.

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 tienen un contenido de alcoholes C3+ inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 1 % en peso, más preferentemente inferior al 0,1 % en peso e, idealmente, no contiene alcoholes C3+.

6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de alimentación oxigenado y/o el material de alimentación A2 tienen un contenido de metanol inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 2 % en peso, más preferentemente inferior al 0,5 % en peso e, idealmente, no contiene metanol.

7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el material de alimentación A2 comprende menos del 5 % en peso de etanol, preferentemente menos del 1 % en peso de etanol, más preferentemente menos del 0,1 % en peso de etanol y lo más preferentemente no contiene etanol.

8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el propanol, los éteres de propilo y el agua representan al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 99 % en peso de la alimentación de propanol A2 introducida en el reactor de deshidratación en fase de vapor.

9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la alimentación de

propanol A2 comprende al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 15 % en peso, preferentemente al menos el 30 % en peso, y lo más preferentemente al menos el 50 % en peso de éteres, pero inferior o igual al 85 % en peso éteres; dichos éteres que se seleccionan entre di-n-propil éter, y/o n-propil isopropil éter y/o di-iso-propil éter.

10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la alimentación de propanol A2 comprende menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, más preferentemente menos del 0,1 % en peso de éteres C1, y/o dietil éteres, y/o éteres derivados de C3+; e idealmente no contiene éteres C1 y/o dietil éteres, y/o éteres derivados de C3+.

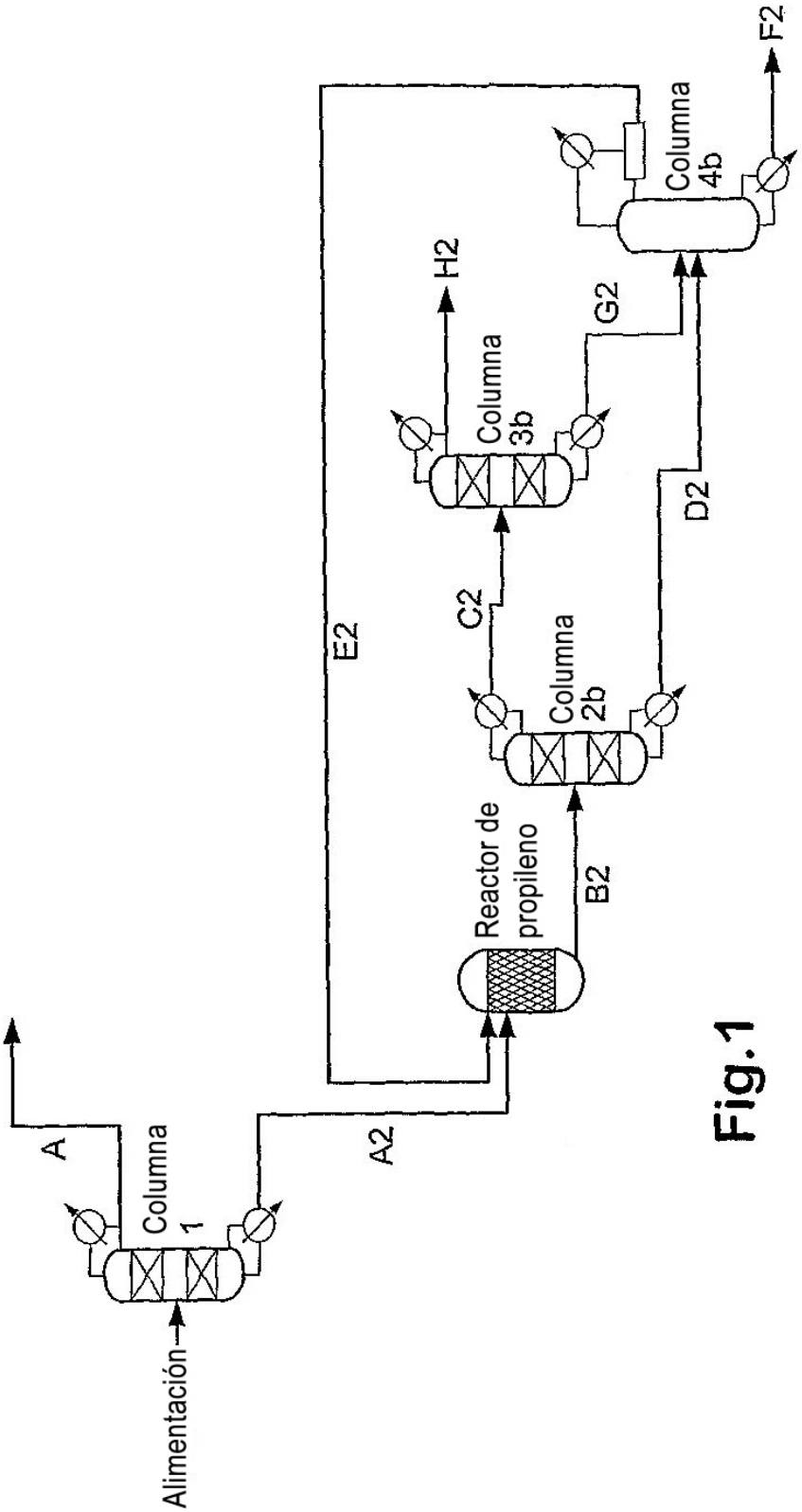

Alimentación
Columna 1
A
A2
E2
Reactor de propileno
B2
Columna 2b
C2
Columna 3b
H2
G2
D2
Columna 4b
F2

Fig.1