

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 283**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/24** (2006.01)

**C07C 11/04** (2006.01)

**B01J 29/40** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2009 PCT/EP2009/051329**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2009 WO09098262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2009 E 09709286 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2238094**

54 Título: **Deshidratación de alcoholes sobre silicatos cristalinos**

30 Prioridad:

**07.02.2008 EP 08151146**

**11.04.2008 EP 08154404**

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

**13.12.2017**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)**

**Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**MINOUX, DELPHINE;  
NESTERENKO, NIKOLAI;  
VERMEIREN, WALTER;  
VAN DONK, SANDER y  
DATH, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 646 283 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 sobre silicatos cristalinos

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a la deshidratación de al menos un alcohol sobre silicatos cristalinos o zeolitas modificadas para preparar al menos una olefina. La oferta limitada y el aumento del coste del petróleo crudo han impulsado la búsqueda de procedimientos alternativos para la producción de hidrocarburos como el etileno. El etanol se puede obtener por fermentación de carbohidratos. Compuesta de materia orgánica de organismos vivos, la biomasa es la principal fuente de energía renovable del mundo.

**Antecedentes de la invención**

- 10 La patente US 4207424 describe un procedimiento para la deshidratación catalítica de alcoholes para formar compuestos orgánicos insaturados en los que un alcohol se deshidrata en presencia de catalizadores de alúmina que se pretratan con un agente de sillación orgánico a temperatura elevada. El Ejemplo 12 se refiere a etanol, la WHSV es de  $1,2 \text{ h}^{-1}$  y muestra solo un incremento de conversión en comparación con la misma alúmina, pero sin haberse pretratado.
- 15 La patente US 4302357 se refiere a un catalizador de alúmina activada empleado en un procedimiento para la producción de etileno a partir de etanol a través de una reacción de deshidratación. En la descripción, la LHSV del etanol es de  $0,25$  a  $5 \text{ h}^{-1}$  y preferentemente del  $0,5$  al  $3 \text{ h}^{-1}$ . Los ejemplos se llevan a cabo a  $370 \text{ }^\circ\text{C}$  y a una LHSV de  $1 \text{ h}^{-1}$ , y el rendimiento de etileno es del 65 al 94 %.
- 20 El Process Economics Reviews PEP' 79-3 (SRI international) de diciembre de 1979 describe la deshidratación de una mezcla de etanol-agua (95/5 % en peso) sobre un catalizador de sílice-alúmina en un lecho tubular fijo a  $315\text{-}360 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,7$  bares absolutos ( $170 \text{ kPa}$ ) y una WHSV (sobre etanol) de  $0,3 \text{ h}^{-1}$ . La conversión de etanol es del 99 % y la selectividad del etileno es del 94,95 %. También describe la deshidratación de una mezcla de etanol-agua (95/5 % en peso) sobre un catalizador de sílice-alúmina en un lecho fluidizado a  $399 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1,7$  bares absolutos ( $170 \text{ kPa}$ ) y una WHSV (sobre etanol) de  $0,7 \text{ h}^{-1}$ . La conversión de etanol es del 99,6 % y la selectividad del etileno es del 99,3 %.
- 25 La patente US 4232179 se refiere a la preparación de etileno, basado en un procedimiento para deshidratar alcohol etílico. Más en particular, el objeto de dicha técnica anterior es la producción de etileno en presencia de catalizadores, utilizando reactores adiabáticos y una temperatura elevada. Dichos reactores adiabáticos se pueden usar en paralelo o pueden estar dispuestos en serie o dispuestos en grupos de series paralelas, o incluso se puede usar solo un único reactor. La relación entre la corriente portadora de calor sensible y la alimentación puede estar comprendida entre  $0,2: 1$  y  $20: 1$ , pero preferentemente estará comprendida en el intervalo de  $0,2: 1$  a  $10: 1$ . Por otra parte, la velocidad espacial puede variar entre  $10$  y  $0,01 \text{ g/h}$  de alcohol etílico por gramo de catalizador, dependiendo de la gravedad de la operación deseada, siendo particularmente preferido el intervalo entre  $1,0$  y  $0,01 \text{ g/h/g}$ . En los ejemplos, los catalizadores son de sílice alúmina, la WHSV en etanol es de  $0,07$  a  $0,7$ , la relación de vapor de agua a etanol es de  $3$  a  $5$ .
- 30 La patente EP 22640 se refiere a catalizadores mejorados de zeolita, a procedimientos para producir dichos catalizadores y a su uso en la conversión de etanol y etileno en hidrocarburos líquidos e aromáticos, incluyendo la conversión de etanol en etileno. Más en particular, esta técnica anterior se refiere al uso de catalizadores de zeolita con una relación de Si/Al de  $11$  a  $24$  (en los ejemplos) tales como la ZSM y tipos relacionados en la reacción de conversión de etanol acuoso y anhidro a etileno, de etanol acuoso a hidrocarburos superiores y de etileno en hidrocarburos líquidos y aromáticos. La WHSV oscila entre  $5,3$  y  $6 \text{ h}^{-1}$ , en la deshidratación a etileno la temperatura del reactor es de  $240$  a  $290 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 35 La patente US 4727214 se refiere a un procedimiento para convertir el etanol anhidro o acuoso en etileno en el que se utiliza al menos un catalizador del tipo zeolita cristalina, dicho catalizador que tiene, por una parte, canales o poros formados por ciclos o anillos de átomos de oxígeno que tienen  $8$  y/o  $10$  elementos o miembros. En los ejemplos la relación atómica de Si/Al es de  $2$  a  $45$ , la temperatura de  $217$  a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  y la WHSV  $2,5 \text{ h}^{-1}$ .
- 40 La patente US 4847223 describe un catalizador que comprende del  $0,5$  al  $7 \%$  en peso de ácido trifluorometanosulfónico incorporado sobre una zeolita de pentasil en forma de ácido que tiene una relación atómica de Si/Al que oscila de  $5$  a  $54$  y un procedimiento para producirlo. También dentro del alcance de dicha técnica anterior se encuentra un procedimiento para la conversión de etanol acuoso diluido en etileno que comprende: pasar dicho etanol a través de un catalizador que comprende del  $0,5$  al  $7 \%$  en peso de ácido trifluorometanosulfónico incorporado en una zeolita de pentasil en forma de ácido que tiene una relación atómica de Si/Al que oscila de  $5$  a  $54$  a una temperatura comprendida entre  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  y recuperar el producto deseado. La WHSV es de  $1$  a  $4,5 \text{ h}^{-1}$ . Las zeolitas que están directamente relacionadas con dicho estado de la técnica pertenecen a la familia denominada ZSM o familia de zeolitas de pentasil, es decir zeolitas de tipo ZSM-5 y ZSM-11.
- 45 La patente US 4873392 describe un procedimiento para convertir el etanol diluido en etileno que comprende calentar un caldo de fermentación que contiene etanol para vaporizar de este modo una mezcla de etanol y agua y poner en

contacto dicha mezcla vaporizada con un catalizador de zeolita ZSM-5 seleccionado del grupo que consiste en:

- una zeolita ZSM-5 que tiene una relación atómica de Si/Al de 5 a 75 que se ha tratado con vapor a una temperatura en el intervalo de 400 a 800 °C durante un periodo de 1 a 48 horas;
- una zeolita ZSM-5 que tiene una relación atómica de Si/Al de 5 a 50 y en la que los iones La o Ce se han incorporado en un porcentaje en peso del 0,1 al 1,0 % mediante intercambio iónico o en un porcentaje en peso comprendido entre el 0,1 y el 5 % por impregnación y
- una zeolita ZSM-5 que tiene una relación atómica de Si/Al de 5 a 50 e impregnada con un 0,5 a un 7 % en peso de ácido trifluorometanosulfónico,

y recuperar el etileno así producido.

10 En el ejemplo 1, el catalizador es una ZSM-5 vaporizada que tiene una relación de Si/Al de 21, la alimentación acuosa contiene el 10 % en peso de etanol y el 2 % en peso de glucosa, la temperatura es 275 °C, la WHSV es de 3,2 a 38,5 h<sup>-1</sup>. El rendimiento de etileno disminuye con el aumento de la WHSV. El rendimiento de etileno es del 99,4 % cuando la WHSV es de 3,2 h<sup>-1</sup> y del 20,1 % cuando la WHSV es de 38,5 h<sup>-1</sup>.

15 En el ejemplo 2 se compara una ZSM-5 con una relación de Si/Al de 10 con la misma, pero sobre la cual se han incorporado los iones La o Ce. La alimentación acuosa contiene el 10 % en peso de etanol y el 2 % en peso de glucosa, la temperatura es de 200 °C a 225 °C, la WHSV es de 1 h<sup>-1</sup> y el mejor rendimiento de etileno es del 94,9 %.

20 En el ejemplo 3 el catalizador es una ZSM-5 que tiene una relación de Si/Al de 10 en la que se ha incorporado ácido trifluorometanosulfónico, la alimentación acuosa contiene el 10 % en peso de etanol y el 2 % en peso de glucosa, la temperatura es de 180 °C a 205 °C, la WHSV es de 1 h<sup>-1</sup>. El rendimiento de etileno aumenta con la temperatura (73,3 % a 180 °C, 97,2 % a 200 °C) y a continuación disminuye (95,8 % a 205 °C).

25 La patente US 4670620 describe la deshidratación del etanol a etileno sobre catalizadores de ZSM-5. En una realización preferida, los catalizadores usados de acuerdo con esta técnica anterior son del tipo ZSM-5 y preferentemente al menos parcialmente en forma de hidrógeno. En los ejemplos, el catalizador es una ZSM-5 o una ZSM-11 que tiene una relación de Si/Al de 40 a 5000 (ej. 13), la LHSV es de 0,1 a 1,8 h<sup>-1</sup> y la temperatura de 230 °C a 415 °C.

La patente JP 2007-290991 A1 describe la conversión a 500 °C de una mezcla de dimetiléter de etanol en una P-ZrO<sub>2</sub>/ZSM-5 y W-de ZrO<sub>2</sub>/ZSM-5 para preparar una mezcla de etileno, propileno y buteno.

30 La patente EP 1396481 describe un procedimiento para convertir un material de alimentación hidrocarbonado para proporcionar un efluente que contiene olefinas ligeras, el procedimiento que comprende pasar un material de alimentación hidrocarbonado que contiene al menos un hetero-compuesto alifático C1 a C4 seleccionado entre alcoholes, éteres, compuestos carbonílicos y mezclas de los mismos a través de un reactor que contiene un catalizador de silicato cristalino para producir un efluente que incluye propileno, el silicato cristalino que se selecciona de al menos uno de un silicato cristalino del tipo MFI que tiene una relación atómica de silicio/aluminio de al menos 180 y un silicato cristalino de tipo MEL que tiene una relación atómica de silicio/aluminio de 150 a 800 que ha sido sometido a una etapa de vaporización. En los ejemplos solo se utiliza metanol, la temperatura de reacción está entre 400 y 550 °C y el efluente es una mezcla de etileno, propileno, olefinas C4, olefinas C5 y compuestos aromáticos.

35 La patente US 3911041 se refiere a un procedimiento en el que el metanol y el éter dimetílico se convierten en un producto de reacción que contiene olefinas. La conversión se lleva a cabo empleando un catalizador que comprende una zeolita de aluminosilicato cristalino que tiene una relación de sílice a alúmina de al menos aproximadamente 12, un índice de restricción de aproximadamente 1 a 12 y que contiene fósforo incorporado con su estructura cristalina en una cantidad de al menos aproximadamente el 0,78 por ciento en peso. En los ejemplos solo se emplean metanol y éter dimetílico. Esta conversión es similar a la descrita anteriormente en la patente EP 1396481 excepto por el catalizador.

40 La conversión de etanol es la relación (etanol introducido en el reactor – etanol que sale del reactor)/(etanol introducido en el reactor).  
El rendimiento de etileno es la relación, sobre la base de carbono, (etileno que sale del reactor)/(etanol introducido en el reactor).

45 La selectividad del etileno es la relación, sobre la base de carbono, (etileno que sale del reactor)/(etanol convertido en el reactor).

50 La pureza del etileno es la relación, sobre la base de carbono, (etileno que sale del reactor)/(etileno + etano que sale del reactor). Esto significa que la pureza del etileno es el porcentaje de etileno, sobre una base de carbono, presente en el corte de C<sub>2</sub>, que contienen compuestos cerca del punto de ebullición, recuperados en la corriente que sale del reactor. El corte de C<sub>2</sub> no comprende el etanol y el acetaldehído no convertidos, si los hubiera. Las mismas definiciones se aplican mutatis mutandis al alcohol y la olefina.

**Breve resumen de la invención**

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la deshidratación de un alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono para preparar la correspondiente olefina, que comprende:

- 5 introducir en un reactor una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en condiciones eficaces para deshidratar al menos una porción del alcohol para preparar una olefina, recuperar de dicho reactor una corriente que contiene olefina (B), en la que
- 10 el catalizador es una zeolita modificada con fósforo que está en forma de H, es decir, menos de un 50 % de la misma contiene iones de compensación metálicos seleccionados entre Na, Mg, Ca, Ni, Ce, Zn, Co, la temperatura oscila entre 280 °C y 450 °C la WHSV del alcohol oscila de 4 a 20 h<sup>-1</sup>.

**Descripción detallada de la invención**

- 15 **En cuanto a la corriente (A)**, el alcohol es cualquier alcohol siempre que pueda deshidratarse a la correspondiente olefina. A título de ejemplo, se pueden citar alcoholes con 2 a 10 átomos de carbono. Ventajosamente, la invención es de interés para el etanol, propanol, butanol y feniletanol.

- 20 El componente inerte es cualquier componente, siempre que no haya ningún efecto adverso sobre el catalizador. Debido a que la deshidratación es endotérmica, el componente inerte se puede usar para aportar energía. A modo de ejemplo, el componente inerte se selecciona entre los hidrocarburos saturados que tienen hasta 10 átomos de carbono, los naftenos, el nitrógeno y el CO<sub>2</sub>. Ventajosamente es un hidrocarburo saturado o una mezcla de hidrocarburos saturados que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, más ventajosamente de 4 a 6 átomos de carbono y preferentemente es pentano. Un ejemplo de componente inerte puede ser cualquier compuesto saturado individual, una mezcla sintética de los compuestos saturados individuales así como algunas corrientes de refinería equilibradas como nafta de primera destilación, butanos, etc. Ventajosamente, el componente inerte es un hidrocarburo saturado
- 25 que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y preferentemente es pentano. Las relaciones en peso del alcohol, el agua y el componente inerte son, respectivamente, por ejemplo, de 5-100/0-95/0-95 (siendo el total 100). La corriente (A) puede ser líquida o gaseosa.

- 30 **Con respecto al reactor**, puede ser un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidizado. Un reactor de lecho fluido típico es uno del tipo FCC usado para el craqueo catalítico en lecho fluidizado en la refinería de petróleo. Un reactor de lecho móvil típico es del tipo de reformado catalítico continuo. La deshidratación se puede realizar de forma continua en una configuración de reactor de lecho fijo usando un par de reactores de "oscilación" paralelos. Se ha encontrado que los diversos catalizadores preferidos de la presente invención muestran una alta estabilidad. Esto permite que el procedimiento de deshidratación se lleve a cabo continuamente en dos reactores de "oscilación" paralelos en los que cuando un reactor está funcionando, el otro reactor experimenta regeneración del catalizador. El catalizador de la presente invención también se puede regenerar varias veces.

- 35 **En cuanto a la presión**, puede ser cualquier presión, pero es más fácil y económico operar a presión moderada. A título de ejemplo, la presión del reactor oscila entre 0,5 y 30 bares absolutos (50 kPa a 3 MPa), ventajosamente entre 0,5 y 5 bares absolutos (50 kPa a 0,5 MPa), más ventajosamente entre 1,2 y 5 bares absolutos (0,12 MPa a 0,5 MPa) y preferentemente de 1,2 a 4 bares absolutos (0,12 MPa a 0,4 MPa). Ventajosamente, la presión parcial del alcohol es de 1,2 a 4 bares absolutos (0,12 MPa a 0,4 MPa), más ventajosamente de 1,2 a 3,5 bares absolutos (0,12 MPa a 0,35 MPa), preferentemente de 1,2 a 2 bares absolutos (0,12 MPa a 0,2 MPa).

- 40 **En cuanto a la temperatura**, oscila de 280 °C a 500 °C, ventajosamente de 280 °C a 450 °C, más ventajosamente de 300 °C a 400 °C preferentemente de 330 °C a 380 °C.

- 45 Estas temperaturas de reacción se refieren esencialmente a la temperatura media del lecho catalítico. La deshidratación con etanol es una reacción endotérmica y requiere la entrada de calor de reacción para mantener una actividad catalítica suficientemente alta y desplazar el equilibrio termodinámico a niveles de conversión suficientemente altos.

- 50 En el caso de reactores de lecho fluidizado: (i) para lechos fluidizados estacionarios sin circulación del catalizador, la temperatura de reacción es sustancialmente homogénea en todo el lecho catalítico; (ii) en el caso de lechos fluidizados circulantes en los que el catalizador circula entre una sección de reacción de conversión y una sección de regeneración de catalizador, dependiendo del grado de remezcla del catalizador, la temperatura en el lecho catalítico se aproxima a condiciones homogéneas (casi nada de remezcla) y por lo tanto a medida que la conversión procede, se instalará un perfil de temperatura decreciente.

- 55 En el caso de reactores de lecho fijo o de lecho móvil, se instalará un perfil de temperatura decreciente a medida que procede la conversión al alcohol. Con el fin de compensar la caída de temperatura y por consiguiente la disminución de la actividad del catalizador o la aproximación al equilibrio termodinámico, el calor de reacción se

5 puede introducir usando varios lechos catalíticos en serie con calentamiento del efluente del reactor del primer lecho a temperaturas más altas e introduciendo el efluente calentado en un segundo lecho catalítico, etc. Cuando se usan reactores de lecho fijo, se puede usar un reactor multi-tubular en el que el catalizador se carga en tubos de pequeño diámetro que están instalados en una envoltura del reactor. Del lado de la envoltura, se introduce un medio de calentamiento que, por transferencia de calor, proporciona el calor de reacción requerido a través de la pared de los tubos del reactor al catalizador.

**En cuanto a la WHSV del alcohol**, oscila ventajosamente de 2 a 20 h<sup>-1</sup>, más ventajosamente de 4 a 20 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 5 a 15 h<sup>-1</sup>, más preferentemente de 7 a 12 h<sup>-1</sup>.

10 **En cuanto a la corriente (B)**, comprende esencialmente agua, olefina, el componente inerte (si lo hubiera) y alcohol no convertido. Se supone que el alcohol no convertido es lo menos posible. La olefina se recupera mediante medios de fraccionamiento habituales. Ventajosamente, el componente inerte, si lo hubiera, se recicla en la corriente (A) así como al alcohol no convertido, si lo hubiera. El alcohol no convertido, si lo hubiera, se recicla al reactor en la corriente (A).

15 **Con respecto al catalizador** y más específicamente (i) el silicato cristalino que tiene una relación de Si/Al de al menos aproximadamente 100 o (ii) los silicatos cristalinos desaluminados, contienen ventajosamente al menos un anillo de 10 miembros en la estructura. A modo de ejemplo, pertenece a la familia de la MFI (ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierita, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), MFS (ZSM-57) y ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro.

20 El silicato cristalino que tiene una relación de Si/Al de al menos aproximadamente 100 se selecciona ventajosamente entre el MFI y el MEL.

Ventajosamente, el silicato cristalino que tiene una relación de Si/Al de al menos aproximadamente 100 y el silicato cristalino desaluminado están esencialmente en forma de H. Esto significa que una pequeña parte (menos de aproximadamente el 50 %) lleva los iones de compensación metálicos, por ejemplo Na, Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co.

25 El silicato cristalino desaluminado es ventajosamente tal que se elimina aproximadamente el 10 % en peso del aluminio. Dicha desaluminación se puede realizar por cualquier técnica convencional conocida per se, pero se realiza ventajosamente por vaporización seguida opcionalmente por una lixiviación. El silicato cristalino que tiene una relación de Si/Al de al menos aproximadamente 100 se puede sintetizar como tal o se puede preparar por desaluminación de un silicato cristalino en condiciones eficaces para obtener una relación de Si/Al de al menos aproximadamente 100.

30 Las designaciones de tres letras "MFI" y "MEL" representan cada una de ellas un tipo de estructura de silicato cristalino determinado según lo establecido por la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolitas. Ejemplos de un silicato cristalino del tipo MFI son la zeolita sintética ZSM-5 y la silicalita y otros silicatos cristalinos del tipo MFI conocidos en la técnica. Ejemplos de un silicato cristalino de la familia MEL son la zeolita ZSM-11 y otros silicatos cristalinos del tipo MEL conocidos en la técnica. Otros ejemplos son Boralite D y silicalite-2 como se describe en la Asociación Internacional de Zeolitas (Atlas de tipos de estructura de zeolita, 1987, Butterworths). Los silicatos cristalinos preferidos tienen poros o canales definidos por diez anillos de oxígeno y una elevada relación atómica de silicio/aluminio.

35 Los silicatos cristalinos son polímeros inorgánicos cristalinos microporosos basados en una estructura de tetraedros XO<sub>4</sub> unidos entre sí por intercambio de iones de oxígeno, en la que X puede ser trivalente (por ejemplo, Al, B,...) o tetravalente (por ejemplo, Ge, Si,...). La estructura cristalina de un silicato cristalino se define por el orden específico en el que unas redes de unidades tetraédricas están unidas entre sí. El tamaño de las aberturas de poros del silicato cristalino está determinado por el número de unidades tetraédricas, o, como alternativa, átomos de oxígeno, requeridos para formar los poros y la naturaleza de los cationes que están presentes en los poros. Poseen una combinación única de las siguientes propiedades: alta superficie interna; poros uniformes con uno o más tamaños discretos; intercambiabilidad iónica; buena estabilidad térmica; y capacidad para adsorber compuestos orgánicos. Dado que los poros de estos silicatos cristalinos son similares en tamaño a muchas moléculas orgánicas de interés práctico, controlan la entrada y salida de reactivos y productos, dando como resultado selectividad particular en reacciones catalíticas. Los silicatos cristalinos con la estructura MFI poseen un sistema de poros de intersección bidireccional con los siguientes diámetros de poros: un canal recto a lo largo de [010]: 0,53-0,56 nm y un canal sinusoidal a lo largo de [100]: 0,51-0,55 nm. Los silicatos cristalinos con la estructura de MEL poseen un sistema de poros rectilíneos de intersección bidireccional con canales rectos a lo largo de [100] que tienen diámetros de poro de 0,53-0,54 nm.

40 En esta memoria descriptiva, la expresión "relación atómica de silicio/aluminio" o "relación de silicio/aluminio" pretende significar la relación atómica de Si/Al de la estructura del silicato cristalino. Las especies que contienen Si y/o Al amorfos, que podrían estar en los poros, no forman parte de la estructura. Como se explica más adelante en el transcurso de una desaluminación, queda Al amorfo que permanece en los poros que se tiene que excluir de la relación atómica global de Si/Al. El material global mencionado anteriormente no incluye las especies de Si y Al del

aglutinante.

- En una realización específica, el catalizador tiene una elevada relación atómica de silicio/aluminio, de al menos aproximadamente 100, preferentemente superior a aproximadamente 150, más preferentemente superior a aproximadamente 200, por lo que el catalizador tiene una acidez relativamente baja. La acidez del catalizador se puede determinar por la cantidad de amoníaco residual sobre el catalizador después del contacto del catalizador con amoníaco que se adsorbe a los sitios ácidos sobre el catalizador con posterior desorción de amonio a temperatura elevada medida por análisis termogravimétrico diferencial. Preferentemente, la relación de silicio/aluminio (Si/Al) oscila entre aproximadamente 100 y aproximadamente 1000, más preferentemente entre aproximadamente 200 y aproximadamente 1000. Dichos catalizadores son conocidos per se. La expresión "aproximadamente 100" significa que 100 no es una relación estricta sino que corresponde a un silicato cristalino que tiene una acidez lo suficientemente baja como para evitar una actividad catalítica alta, además de la deshidratación a olefina. A una relación de Si/Al por encima de aproximadamente 100, esencialmente se produce una deshidratación a olefina y casi ninguna reacción secundaria que podría dar lugar a aldehídos, a hidrocarburos saturados o a cualquier componente indeseable.
- En una realización específica, el silicato cristalino se vaporiza para eliminar el aluminio de la estructura de silicato cristalino. El tratamiento con vapor se lleva a cabo a temperatura elevada, preferentemente en el intervalo de 425 a 870 °C, más preferentemente en el intervalo de 540 a 815 °C y a presión atmosférica y a una presión parcial de agua de 13 a 200 kPa. Preferentemente, el tratamiento con vapor se lleva a cabo en una atmósfera que comprende del 5 al 100 % de vapor. La atmósfera de vapor contiene preferentemente del 5 al 100 % en volumen de vapor de agua con el 0 al 95 % en volumen de un gas inerte, preferentemente nitrógeno. Una atmósfera más preferida comprende el 72 % en volumen de vapor y el 28 % en volumen de nitrógeno, es decir, 72 kPa de vapor a una presión de una atmósfera. El tratamiento con vapor se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de 1 a 200 horas, más preferentemente de 20 horas a 100 horas. Como se ha indicado anteriormente, el tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura de silicato cristalino, formando alúmina.
- En una realización más específica, el catalizador de silicato cristalino se desalumina calentando el catalizador en vapor para eliminar el aluminio de la estructura de silicato cristalino y extrayendo aluminio del catalizador al poner en contacto el catalizador con un agente complejante para el aluminio para eliminarlo de los poros de la estructura de alúmina depositada en la misma durante la etapa de vaporización para aumentar de ese modo la relación atómica de silicio/aluminio del catalizador. El catalizador que tiene una elevada relación atómica de silicio/aluminio para su uso en el procedimiento catalítico de la presente invención se fabrica eliminando el aluminio de un silicato cristalino disponible en el mercado. A título de ejemplo, una silicalita típica disponible en el mercado tiene una relación atómica de silicio/aluminio de aproximadamente 120. De acuerdo con la presente invención, el silicato cristalino disponible en el mercado se modifica mediante un procedimiento de vaporización que reduce el aluminio tetraédrico en la estructura de silicato cristalino y convierte los átomos de aluminio en aluminio octaédrico en forma de alúmina amorfa. Aunque en la etapa de vaporización los átomos de aluminio se eliminan químicamente de la estructura de la estructura de silicato cristalino para formar partículas de alúmina, esas partículas causan la obstrucción parcial de los poros o canales en la estructura. Esto podría inhibir el procedimiento de deshidratación de la presente invención. Por consiguiente, después de la etapa de vaporización, el silicato cristalino se somete a una etapa de extracción en la que se elimina la alúmina amorfa de los poros y se recupera, al menos parcialmente, el volumen de microporos. La eliminación física, por una etapa de lixiviación, de la alúmina amorfa de los poros mediante la formación de un complejo de aluminio soluble en agua proporciona el efecto global de la desaluminación del silicato cristalino. De esta manera, mediante la eliminación del aluminio de la estructura de silicato cristalino y a continuación la eliminación de la alúmina formada a partir de los poros, el procedimiento tiene por objeto conseguir una desaluminación sustancialmente homogénea a través de todas las superficies de poro del catalizador. Esto reduce la acidez del catalizador. La reducción de la acidez ocurre idealmente de forma esencialmente homogénea a través de los poros definidos en la estructura de silicato cristalino. Después del tratamiento con vapor, se realiza el procedimiento de extracción para desaluminar el catalizador por lixiviación. El aluminio se extrae preferentemente del silicato cristalino mediante un agente complejante que tiende a formar un complejo soluble con alúmina. El agente complejante está preferentemente en una solución acuosa. El agente complejante puede comprender un ácido orgánico tal como ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietilendiaminetriacético, ácido etilendiaminotetracético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético o una sal de dicho ácido (por ejemplo, la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales. El agente complejante puede comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácidos halogenados, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sales de dichos ácidos o una mezcla de dichos ácidos. El agente complejante puede comprender también una mezcla de dichos ácidos orgánicos e inorgánicos o sus sales correspondientes. El agente complejante para el aluminio forma preferentemente un complejo soluble en agua con aluminio, y en particular elimina la alúmina que se forma durante la etapa de tratamiento con vapor de agua a partir del silicato cristalino. Un agente complejante particularmente preferido puede comprender una amina, preferentemente ácido etilendiaminotetracético (EDTA) o una sal del mismo, en particular la sal sódica del mismo. En una realización preferida, la relación de silicio/aluminio de la estructura se incrementa por este procedimiento a un valor de aproximadamente 150 a 1000, más preferentemente a al menos 200.

Después de la etapa de lixiviación del aluminio, el silicato cristalino se puede lavar posteriormente, por ejemplo con agua destilada, y a continuación se puede secar, preferentemente a una temperatura elevada, por ejemplo a aproximadamente 110 °C.

5 Adicionalmente, si durante la preparación de los catalizadores de la invención se han utilizado metales alcalinos o alcalinotérreos, el tamiz molecular podría someterse a una etapa de intercambio iónico. Convencionalmente, el intercambio iónico se realiza en soluciones acuosas usando sales de amonio o ácidos inorgánicos.

Después de la etapa de desaluminación, a continuación se calcina el catalizador, por ejemplo a una temperatura de 400 a 800 °C a presión atmosférica durante un periodo de 1 a 10 horas.

10 En otra realización específica, el catalizador de silicato cristalino se mezcla con un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico, y se conforma a una forma deseada, por ejemplo gránulos. El aglutinante se selecciona de manera que sea resistente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en el procedimiento de deshidratación de la invención. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado entre arcillas, sílice, silicatos de metales, óxidos metálicos tales como  $ZrO_2$  y/o metales, o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Si el aglutinante que se utiliza junto con el silicato cristalino es en sí catalíticamente activo, esto puede alterar la conversión y/o la selectividad del catalizador. Los materiales inactivos para el aglutinante pueden servir adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión de modo que los productos se pueden obtener económicamente y en orden sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia al aplastamiento. Esto se debe a que en el uso comercial, es deseable evitar que el catalizador se descomponga en materiales en forma de polvo. Dichos aglomerantes de arcilla u óxido normalmente solo se han empleado con el fin de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador. Un aglutinante particularmente preferido para el catalizador de la presente invención comprende sílice. Las relaciones relativas del material de silicato cristalino finamente dividido y la matriz de óxido inorgánico del aglutinante pueden variar ampliamente. Normalmente, el contenido de aglutinante oscila entre el 5 y el 95 % en peso, más normalmente entre el 20 y el 50 % en peso, basado en el peso del catalizador compuesto. 15 20 25 Dicha mezcla de silicato cristalino y un aglutinante de óxido inorgánico se denomina silicato cristalino formulado. Al mezclar el catalizador con un aglutinante, el catalizador se puede formular en gránulos, extrudirse en otras formas o conformarse en esferas o en un polvo secado por pulverización. Normalmente, el aglutinante y el catalizador de silicato cristalino se mezclan juntos mediante un procedimiento de mezcla. En dicho procedimiento, el aglutinante, por ejemplo sílice en forma de gel, se mezcla con el material catalizador de silicato cristalino y la mezcla resultante se extruye en la forma deseada, por ejemplo barras cilíndricas o de múltiples lóbulos. Las formas esféricas se pueden preparar en granuladores rotativos o por la técnica de la gota de aceite. Las esferas pequeñas adicionalmente se pueden fabricar mediante secado por pulverización de una suspensión de catalizador-aglutinante. A continuación, el silicato cristalino formulado se calcina en aire o en un gas inerte, normalmente a una temperatura de 200 a 900 °C durante un periodo de 1 a 48 horas. El aglutinante preferentemente no contiene ningún compuesto de aluminio, tal como alúmina. Esto es debido a que, como se ha mencionado anteriormente, el catalizador preferido para su uso en la invención se desalmina para aumentar la relación de silicio/aluminio del silicato cristalino. La presencia de alúmina en el aglutinante produce otro exceso de alúmina si se realiza la etapa de unión antes de la etapa de extracción de aluminio. Si el aglutinante que contiene aluminio se mezcla con el catalizador de silicato cristalino después de la extracción de aluminio, esto re-aluminiza el catalizador.

40 Además, la mezcla del catalizador con el aglutinante se puede llevar a cabo antes o después de las etapas de vaporización y extracción.

En otra realización, el catalizador es un catalizador de silicato cristalino que tiene una estructura monoclinica, que se ha producido mediante un procedimiento que comprende proporcionar un silicato cristalino del tipo MFI que tiene una relación atómica de silicio/aluminio inferior a 80; tratar el silicato cristalino con vapor y después lixiviar el aluminio de la zeolita por contacto con una solución acuosa de un lixiviante para proporcionar una relación atómica de silicio/aluminio en el catalizador de al menos 180 °C por lo que el catalizador tiene una estructura monoclinica. 45

Preferentemente, en la etapa de tratamiento con vapor de agua la temperatura es de 425 a 870 °C, más preferentemente de 540 a 815 °C, y a una presión parcial de agua de 13 a 200 kPa.

50 Preferentemente, el aluminio se elimina por lixiviación para formar un compuesto acuoso soluble poniendo en contacto la zeolita con una solución acuosa de un agente complejante para el aluminio que tiende a formar un complejo soluble con alúmina.

De acuerdo con este procedimiento preferido para producir silicato cristalino monoclinico, el catalizador de silicato cristalino de partida del tipo MFI tiene una simetría ortorrómbica y una relación atómica de silicio/aluminio relativamente baja que se puede haber sintetizado sin ninguna molécula molde orgánica y el catalizador final de silicato cristalino tiene una relación atómica de silicio/aluminio relativamente alta y simetría monoclinica como resultado del tratamiento sucesivo con vapor y la eliminación de aluminio. Después de la etapa de eliminación del aluminio, el silicato cristalino se puede someter a intercambio iónico con iones de amonio. Se sabe en la técnica que dichos silicatos cristalinos del tipo MFI que muestran simetría ortorrómbica se encuentran en el grupo espacial Pnma. El diagrama de difracción de rayos X de dicha estructura ortorrómbica tiene un pico en  $d =$  aproximadamente 55

0,365 nm,  $d =$  aproximadamente 0,305 nm y  $d =$  aproximadamente 0,300 nm. (véase la patente EP-A-0146524).

El silicato cristalino de partida tiene una relación atómica de silicio/aluminio inferior a 80. Un catalizador típico de ZSM-5 tiene el 3,08 % en peso de  $Al_2O_3$ , el 0,062 % en peso de  $Na_2O$ , y es 100 % ortorrómbico. Dicho catalizador tiene una relación atómica de silicio/aluminio de 26,9.

- 5 La etapa de tratamiento con vapor se lleva a cabo como se ha explicado anteriormente. El tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura de silicato cristalino formando alúmina. La etapa de lixiviación o extracción de aluminio se lleva a cabo como se ha explicado anteriormente. En la etapa de lixiviación de aluminio, el silicato cristalino se sumerge en la solución ácida o en una solución que contiene el agente complejante y a continuación preferentemente se calienta, por ejemplo, se calienta en condiciones de reflujo (a temperatura de ebullición con retorno total de vapores condensados) durante un periodo prolongado de tiempo, por ejemplo 18 horas. Después de la etapa de lixiviación de aluminio, el silicato cristalino se lava posteriormente, por ejemplo con agua destilada, y a continuación se seca, preferentemente a una temperatura elevada, por ejemplo, aproximadamente 110 °C. Opcionalmente, el silicato cristalino se somete a intercambio iónico con iones de amonio, por ejemplo sumergiendo el silicato cristalino en una solución acuosa de  $NH_4Cl$ .
- 10
- 15 Finalmente, el catalizador se calcina a una temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura de al menos 400 °C. El periodo de calcinación normalmente es aproximadamente de 3 horas.

El silicato cristalino resultante tiene simetría monoclinica, estando en el grupo espacial  $P2_1/n$ . El diagrama de difracción de rayos X de la estructura monoclinica presenta tres dobletes en  $d = 0,36$ , 0,31 y 0,19 nm aproximadamente. La presencia de estos dobletes es única para la simetría monoclinica. Más en particular, el doblete en  $d = 0,36$  aproximadamente, comprende dos picos, uno a  $d = 0,362$  nm y otro a  $d = 0,365$  nm. En contraste, la estructura ortorrómbica tiene un solo pico a  $d = 0,365$  nm.

20

La presencia de una estructura monoclinica puede cuantificarse comparando la intensidad de la línea de difracción de rayos X en  $d = 0,36$  nm aproximadamente. Cuando se preparan mezclas de silicatos cristalinos de MFI con estructura ortorrómbica pura y estructura monoclinica pura, la composición de las mezclas se puede expresar como un índice de monoclinicidad (en %). Se registran los patrones de difracción de rayos X y se mide la altura de pico a  $d = 0,362$  nm para monoclinicidad y  $d = 0,365$  nm para ortorrómbica y se designan como  $I_m$  e  $I_o$ , respectivamente. Una línea de regresión lineal entre el índice de monoclinicidad y  $I_m/I_o$  da la relación necesaria para medir la monoclinicidad de muestras desconocidas. Así, el índice de monoclinicidad % =  $(a \times I_m / I_o) \times 100$ , en la que a y b son parámetros de regresión.

25

El silicato cristalino monoclinico se puede producir con una relación atómica de silicio/aluminio relativamente alta de al menos 100, preferentemente superior a aproximadamente 200 preferentemente sin usar una molécula orgánica molde durante la etapa de cristalización. Además, el tamaño de cristalito del silicato cristalino monoclinico puede mantenerse relativamente bajo, normalmente inferior a 1 micrómetro, más normalmente a 0,5 micrómetros aproximadamente, ya que el silicato cristalino de partida tiene un tamaño de cristalito bajo que no se incrementa en las etapas de procedimiento subsiguientes. Por consiguiente, puesto que el tamaño de cristalito puede mantenerse relativamente pequeño, esto puede dar lugar a un aumento correspondiente en la actividad del catalizador. Esto es una ventaja sobre los catalizadores de silicato cristalino monoclinico conocidos en los que normalmente el tamaño de los cristalitos es superior a 1 micrómetro a medida que se producen en presencia de una molécula orgánica molde y que tiene directamente una relación Si/Al elevada que inherentemente resulta en mayores tamaños de cristalitos.

30

35

40

**En cuanto a las zeolitas modificadas con fósforo como catalizador**, se pueden preparar a base de MFI, MOR, MEL, clinoptilolita o tamices moleculares de aluminosilicato cristalino FER que ventajosamente tienen una relación inicial Si/Al entre 4 y 500. Las zeolitas modificadas con P de esta receta se pueden obtener a base de silicatos cristalinos baratos con baja relación de Si/Al (por debajo de 30).

- 45 A título de ejemplo, dicha zeolita modificada con P se fabrica mediante un procedimiento que comprende en este orden:
- seleccionar una zeolita (ventajosamente con una relación de Si/Al entre 4 y 500) entre la forma  $H^+$  o  $NH_4^+$  de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita;
  - introducir P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos el 0,05 % en peso de P;
  - separación del sólido del líquido si lo hubiera;
  - una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida por una etapa de lavado;
  - una etapa de calcinación; el catalizador del XTO y el catalizador del OCP que son iguales o diferentes.
- 50

La zeolita con una baja relación de Si/Al se ha fabricado previamente con o sin adición directa de un molde orgánico.

Opcionalmente, el procedimiento para preparar dicha zeolita modificada con P comprende las etapas de vaporización y lixiviación. El procedimiento consiste en vaporización seguida de lixiviación. En general, el experto en la materia conoce que el tratamiento con vapor de la zeolita da como resultado que el aluminio salga de la estructura

55

de zeolita y que resida como óxidos de aluminio dentro y fuera de los poros de la zeolita. Esta transformación se conoce como desaluminación de zeolitas y este término se utilizará en todo el texto. El tratamiento de la zeolita vaporizada con una solución ácida da lugar a la disolución de los óxidos de aluminio extraestructurales. Esta transformación se conoce como lixiviación y este término se utilizará en todo el texto. Después, la zeolita se separa, ventajosamente por filtración, y opcionalmente se lava. Se puede prever una etapa de secado entre etapas de filtración y de lavado. La solución después del lavado se puede separar, a modo de ejemplo, mediante filtración del sólido o evaporación.

P se puede introducir por cualquier medio o, a modo de ejemplo, de acuerdo con la receta descrita en los documentos US 3.911.041, US 5.573.990 y US 6.797.851.

- 10 El catalizador preparado de una zeolita modificada con P puede ser la propia zeolita modificada con P o puede ser la zeolita modificada con P formulada en un catalizador combinando con otros materiales que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al producto de catalizador terminado.

La separación del líquido y el sólido se hace ventajosamente filtrando a una temperatura entre 0-90 °C, centrifugación a una temperatura entre 0-90 °C, evaporación o equivalente.

- 15 Opcionalmente, la zeolita se puede secar después de la separación antes del lavado. Ventajosamente dicho secado se realiza a una temperatura entre 40-600 °C, ventajosamente durante 1-10 h. Este secado se puede procesar en estado estático o en un flujo de gas. Se puede utilizar aire, nitrógeno o cualquier gas inerte.

- 20 La etapa de lavado se puede realizar durante el filtrado (etapa de separación) con una porción de agua fría (<40 °C) o caliente (> 40 °C pero <90 °C) o el sólido se puede someter a una solución acuosa (1 kg de solución sólida/4 litros de agua) y se tratan en condiciones de reflujo durante 0,5-10 h seguido de evaporación o filtración.

La etapa de calcinación final se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura de 400-700 °C en estado estático o en un flujo de gas. Se puede utilizar aire, nitrógeno o cualquier gas inerte.

**De acuerdo con una realización específica, la zeolita modificada con fósforo se fabrica mediante un procedimiento que comprende en ese orden:**

- 25 – seleccionar una zeolita (ventajosamente con relación de Si/Al entre 4 y 500, de 4 a 30 en una realización específica) entre la forma H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita;  
 – vaporización a una temperatura que oscila entre 400 y 870 °C durante 0,01-200 h;  
 – lixiviación con una solución ácida acuosa en condiciones eficaces para eliminar una parte sustancial de Al de la zeolita;  
 30 – introducir P con una solución acuosa que contiene la fuente de P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos el 0,05 % en peso de P;  
 – separación del sólido del líquido;  
 – una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida por una etapa de lavado;  
 35 – una etapa de calcinación.

Opcionalmente entre la etapa de vaporización y la etapa de lixiviación hay una etapa intermedia tal como, por ejemplo, contacto con polvo de sílice y secado.

- 40 Ventajosamente, la MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita (o forma H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita) seleccionadas tiene una relación atómica inicial Si/Al de 100 o inferior y de 4 a 30 en una realización específica. La conversión a la forma H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se conoce per se y se describe en los documentos US 3911041 y US 5573990.

Ventajosamente, el contenido final de P es al menos el 0,05 % en peso y preferentemente entre el 0,3 y el 7 % en peso. Ventajosamente, se han extraído y eliminado de la zeolita por lo menos el 10 % de Al, con respecto a la zeolita madre MFI, MEL, FER, MOR y clinoptilolita mediante lixiviación.

- 45 A continuación, la zeolita se separa de la solución de lavado o se seca sin separación de la solución de lavado. Dicha separación se realiza ventajosamente por filtración. A continuación, la zeolita se calcina, a modo de ejemplo, a 400 °C durante 2-10 horas.

- 50 En la etapa de tratamiento con vapor, la temperatura es preferentemente de 420 a 870 °C, más preferentemente de 480 a 760 °C. La presión es preferentemente la presión atmosférica y la presión parcial del agua puede estar comprendida entre 13 y 100 kPa. Preferentemente, la atmósfera de vapor contiene del 5 al 100 % en volumen de vapor de agua con el 0 al 95 % en volumen de un gas inerte, preferentemente nitrógeno. El tratamiento con vapor se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de 0,01 a 200 horas, ventajosamente de 0,05 a 200 horas, más preferentemente de 0,05 a 50 horas. El tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura de silicato cristalino formando alúmina.

La lixiviación se puede realizar con un ácido orgánico tal como ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminetetracético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético o una sal de dicho ácido (por ejemplo, la sal sódica) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales. Los otros ácidos inorgánicos pueden comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido metanosulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o una sal de dicho ácido (por ejemplo las sales de sodio o de amonio) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales.

El contenido de P residual se ajusta mediante la concentración de P en la solución ácida acuosa que contiene la fuente de P, las condiciones de secado y un procedimiento de lavado, si lo hubiera. Se puede contemplar una etapa de secado entre etapas de filtración y de lavado.

Dicha zeolita modificada con P se puede usar ella misma como catalizador. En otra realización, se puede formular en un catalizador combinándola con otros materiales que proporcionan dureza o actividad catalítica adicionales al producto de catalizador acabado. Los materiales que se pueden mezclar con la zeolita modificada con P pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos, o diversos materiales aglutinantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de las tierras raras, fosfatos, alúmina o sol de alúmina, titanía, zirconia, cuarzo, sílice o sol de sílice, y mezclas de los mismos. Estos componentes son eficaces para densificar el catalizador y aumentar la resistencia del catalizador formulado. El catalizador se puede formular en gránulos, esferas, extraerse en otras formas o conformarse en partículas secadas por pulverización. La cantidad de zeolita modificada con P que está contenida en el producto catalítico final oscila entre el 10 y el 90 por ciento en peso del catalizador total, preferentemente del 20 al 70 por ciento en peso del catalizador total.

**En cuanto a la segunda realización** que se refiere a un procedimiento para la deshidratación de al menos un alcohol para preparar al menos una olefina, que comprende:

introducir en un reactor una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en condiciones eficaces para deshidratar al menos una porción del alcohol para preparar una olefina, recuperar de dicho reactor una corriente que contiene olefina (B), en la que el catalizador es una zeolita modificada con fósforo, la temperatura oscila entre 280 °C y 500 °C, la descripción detallada es la misma que la anterior excepto por la WHSV.

La WHSV del alcohol oscila ventajosamente de 0,1 a 20 h<sup>-1</sup>, más ventajosamente de 0,5 a 20 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 0,5 a 15 h<sup>-1</sup>, más preferentemente de 0,7 a 12 h<sup>-1</sup>.

La descripción detallada de la primera realización está disponible *mutadís mutandis* a la segunda realización.

Un experto en la materia también apreciará que las olefinas producidas por el procedimiento de deshidratación de la presente invención, a modo de ejemplo, pueden estar polimerizadas. Cuando la olefina es etileno, a modo de ejemplo, puede polimerizarse para formar polietilenos, dimerizarse en buteno y a continuación isomerizarse en isobuteno, dicho isobuteno que reacciona con etanol para producir ETBE, dimerizarse en 1-buteno, trimerizarse en 1-hexeno o tetramerizarse a 1-octeno, dichos comonomeros de alfa-olefinas que se hacen reaccionar adicionalmente con etileno para producir polietileno dimerizado en 1-buteno, dicho 1-buteno se isomeriza en 2-buteno y dicho 2-buteno se convierte adicionalmente con etileno mediante reacción de metátesis en propileno y dicho propileno se puede polimerizar en polipropileno, convertirse en óxido de etileno y glicol o convertirse en cloruro de vinilo.

### Ejemplos

El tubo del reactor de acero inoxidable tiene un diámetro interno de 10 mm. Se cargan 10 ml de catalizador, como gránulos de malla 35-45, en el reactor tubular. Los espacios vacíos antes y después del catalizador se llenan con SiC granulado de 2 mm. El perfil de temperatura se controla con la ayuda de un termopar bien colocado dentro del reactor. La temperatura del reactor se incrementa a una velocidad de 60 °C/h a 550 °C bajo aire, se mantiene 2 horas a 550 °C y después se purga con nitrógeno. El nitrógeno se reemplaza entonces por la alimentación (bien sea una alimentación de etanol puro o una alimentación acuosa de etanol). A continuación se realizan los ensayos catalíticos a contracorriente, a una presión cercana a la atmosférica (presión de 1,35 bara (135 kPa)), en un intervalo de temperatura de 300-450 °C y con una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) que oscila de 2 a 10 h<sup>-1</sup>. El análisis de los productos se realiza usando un cromatógrafo de gas en línea.

### Ejemplo 1 (comparativo): $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Un  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como extruidos de 1,5 mm presenta las siguientes propiedades de textura: un área de superficie específica de 285 <sup>2</sup>/g, con una distribución porosa centrada aproximadamente a 94 Å, y un volumen poroso de 0,67 ml/g. Las impurezas presentes en la alúmina en pequeñas cantidades se resumen a continuación:

0,51 % en peso de S, 0,4 % en peso de Si, 0,04 % en peso de Ca, 0,08 % en peso de Cl, 0,02 % en peso de Fe, 0,01 % en peso de Cu.

Rendimiento del catalizador:

Para los experimentos siguientes, se ha utilizado una alimentación de etanol puro.

- 5       ▪ A 400 °C, bajo 1,35 bares absolutos (135 kPa absolutos) y con una velocidad espacial de etanol de 1,8 h<sup>-1</sup>, la conversión del etanol es casi completa (> 99,7 % en peso), con una selectividad de C<sub>2</sub><sup>=</sup> del 80 % en peso (base de CH<sub>2</sub>) y una pureza de C<sub>2</sub><sup>=</sup> restante por encima del 98,2 % en peso.

10       La selectividad de C<sub>2</sub><sup>=</sup> limitada se puede explicar por el hecho de que bajo estas condiciones operativas, se lleva a cabo la formación de compuestos más pesados, especialmente hasta el 12 % en peso (base de CH<sub>2</sub>) de olefinas C<sub>4</sub><sup>=</sup> y aproximadamente el 3 % en peso de parafinas (base de CH<sub>2</sub>).

Los resultados se muestran en las Figs. 1-3:

- 15       Figura 1 - conversión de etanol y rendimiento de C<sub>2</sub><sup>=</sup> (en base al peso de CH<sub>2</sub>) como una función del TOS (Tiempo en la corriente) (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 1,8 h<sup>-1</sup>  
 Figura 2 - selectividad de C<sub>2</sub><sup>=</sup> (en base al peso de CH<sub>2</sub>) y la pureza en función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 1,8 h<sup>-1</sup>  
 Figura 3 - rendimiento C<sub>4</sub><sup>=</sup> de olefina y parafina (en base al peso de CH<sub>2</sub>) en función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 1,8 h<sup>-1</sup>

20       El uso de este γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no permitió alcanzar buenos resultados para la deshidratación del etileno. Sin estar vinculados por ninguna explicación, los inventores piensan que podría estar relacionado con una amplia distribución no ideal de sitios ácidos y a la baja pureza de la alúmina utilizada (especialmente el contenido de azufre, silicio, hierro son bastante altos).

### Ejemplo 2 (comparativo): Sílice-Alúmina

La sílice-alúmina en forma de polvo presenta un área específica de 377 m<sup>2</sup>/g, y consiste en el 94,4 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el 5,6 % en peso de SiO<sub>2</sub>.

- 25       El catalizador se calcinó primero a 600 °C durante 2 horas bajo aire antes de cargarse.

Rendimiento del catalizador:

Para los experimentos siguientes, se ha utilizado una alimentación de etanol puro.

- 30       ▪ A 400 °C, bajo 1,35 bar (135 kPa) y con una velocidad espacial de etanol de 2,8 h<sup>-1</sup>, la conversión de etanol es casi completa (> 99,9 % en peso), con una selectividad de C<sub>2</sub><sup>=</sup> del 90 % en peso (en base al CH<sub>2</sub>) y una pureza de C<sub>2</sub><sup>=</sup> restante por encima del 99 % en peso.

En comparación con el γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se obtienen mejores resultados en términos de selectividad y pureza. Pero de nuevo esta vez, la cantidad de olefinas C<sub>4</sub> permanece bastante alta (~ 6 % en peso (en base al CH<sub>2</sub>) de C<sub>4</sub><sup>=</sup>).

Los resultados se muestran en las Figs. 4-6

- 35       Figura 4 - conversión de etanol y rendimiento de C<sub>2</sub><sup>=</sup> (en base al peso de CH<sub>2</sub>) como una función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 2,8 h<sup>-1</sup>  
 Figura 5 - selectividad de C<sub>2</sub><sup>=</sup> (en base al peso de CH<sub>2</sub>) y pureza en función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 2,8 h<sup>-1</sup>  
 Figura 6 - rendimiento C<sub>4</sub><sup>=</sup> de olefina y parafina (en base al CH<sub>2</sub>) en función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 2,8 h<sup>-1</sup>

- 40       ▪ Se utilizó otro grupo de condiciones de operación para limitar la formación de compuestos C<sub>4</sub><sup>+</sup>: la velocidad espacial del etanol se incrementó hasta 5 h<sup>-1</sup>.

El análisis de C, H, N del catalizador agotado al final del ensayo revela un contenido de carbono del 5,2 % en peso, que indica que en este caso también se produce la coquización en gran medida, mientras que simultáneamente, la formación de pesados disminuye ligeramente.

45       Los resultados se muestran en las Figs. 7-9

- Figura 7 - Conversión de etanol y rendimiento de C<sub>2</sub><sup>=</sup> (en base al CH<sub>2</sub>) en función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 5 h<sup>-1</sup>  
 Figura 8 - selectividad de C<sub>2</sub><sup>=</sup> (en base al CH<sub>2</sub>) y pureza en función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 5 h<sup>-1</sup>  
 50       Figura 9 - rendimiento de C<sub>4</sub><sup>=</sup> de olefina y parafina (en base al CH<sub>2</sub>) en función del TOS (h); 400 °C-1,35 bara-

$$\text{WHSV (EtOH)} = 5 \text{ h}^{-1}$$

El uso de un catalizador de sílice-alúmina permite alcanzar mejores resultados catalíticos para la deshidratación de etileno que la gamma-alúmina. Sin embargo, es interesante observar que a pesar de una formación bastante importante de compuestos pesados ( $\text{C}_4^+$ ) a velocidad espacial moderada ( $2,8 \text{ h}^{-1}$ ), un aumento del caudal de etanol no permite mejorar los resultados catalíticos hacia la deshidratación de etileno: la conversión de etanol no es más completa.

### Ejemplo 3 (comparativo)

La silicalita usada en este documento es una zeolita H-ZSM-5 con una estructura de MFI pura que tiene una Si/Al de 169 en forma de polvo.

10 Rendimientos de catalizador: Para los siguientes experimentos, se ha utilizado una alimentación de etanol puro a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , a 1,35 bares (135 kPa) y con una velocidad espacial de etanol de hasta  $10 \text{ h}^{-1}$ .

En esta serie de condiciones de operación, la conversión del etanol es casi completa ( $> 98,8 \%$  en peso), con una selectividad de  $\text{C}_2^-$  del  $96 \%$  en peso (en base al  $\text{CH}_2$ ) y una pureza de  $\text{C}_2^-$  restante por encima del  $99,8 \%$  en peso. La deshidratación con etanol es la reacción principal, ya que el seguimiento del perfil de temperatura puede atestiguarlo.

Ahora se forman cantidades muy bajas de  $\text{C}_4^-$ ,  $\text{C}_3^-$  y aromáticos ( $0,9 \%$  en peso,  $0,7 \%$  en peso y  $0,2 \%$  en peso (en base al  $\text{CH}_2$ ) respectivamente).

Los resultados se muestran en las Figs. 10-12

20 Figura 10 - Conversión de etanol y rendimiento de  $\text{C}_2^-$  (en base al  $\text{CH}_2$ ) en función del TOS (h);  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -1,35 bara-WHSV (EtOH) =  $10 \text{ h}^{-1}$

Figura 11 - selectividad de  $\text{C}_2^-$  (en base al peso de  $\text{CH}_2$ ) y pureza en función del TOS (h);  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -1,35 bara-WHSV (EtOH) =  $10 \text{ h}^{-1}$

25 Figura 12 - Perfil de temperatura a lo largo del lecho catalítico en función del TOS (h);  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -1,35 bara-WHSV (EtOH) =  $10 \text{ h}^{-1}$  la leyenda indica la altura a la que se realiza la medición, situándose la parte superior del lecho a 162 mm y la parte inferior del lecho que corresponde a 55 mm.

- Para comprobar el efecto de la alimentación, como material de alimentación se ha utilizado un etanol acuoso (95/5 % en peso de EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ).

30 Los gráficos que se presentan a continuación indican que la presencia de agua permite incluso una mejora de selectividad de  $\text{C}_2^-$ , llegando al  $98 \%$  en peso (en base al  $\text{CH}_2$ ), siendo la conversión de etanol en torno al  $98 \%$  en peso. Una disminución adicional de temperatura de hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  no permitió recuperar mejores resultados.

Los resultados se muestran en las Figs. 13-14

35 Figura 13 - Conversión de etanol y rendimiento  $\text{C}_2^-$  (en base al peso de  $\text{CH}_2$ ) en función del TOS (h);  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -1,35 bara-WHSV (EtOH) =  $10 \text{ h}^{-1}$  (95/5 %) en peso de mezcla de EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ .

Figura 14 - selectividad de  $\text{C}_2^-$  (en base al peso de  $\text{CH}_2$ ) y pureza en función del TOS (h);  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -1,35 bara-WHSV (EtOH) =  $10 \text{ h}^{-1}$  (95/5)% en peso de mezcla de EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$ .

40 El uso de una silicalita de Si/Al alta permite obtener muy buenos rendimientos catalíticos para la deshidratación de etileno: la conversión del etanol es casi completa ( $> 98,8 \%$  en peso), con una selectividad de  $\text{C}_2^-$  del  $96 \%$  en peso (en base al  $\text{CH}_2$ ) y una pureza de  $\text{C}_2^-$  que permanece por encima del  $99,8 \%$  en peso. También vale la pena subrayar que estos resultados se obtienen en un rango de velocidad espacial alto ( $10 \text{ h}^{-1}$ ): esto podría permitir aumentar significativamente el rendimiento del reactor. Además, el uso de etanol acuoso (mezcla de 95-5 % en peso de EtOH- $\text{H}_2\text{O}$ ) da lugar a una mejora de la selectividad de  $\text{C}_2^-$ , aunque se aprecia una ligera disminución de la conversión de etanol al  $98 \%$  en peso.

### Ejemplo 4 (comparativo)

45 El catalizador es un catalizador en forma de cilindro que contiene el  $30 \%$  en peso de aglutinante (sílice) y el  $70 \%$  en peso de silicalita (MFI), que se ha vaporizado y se ha sometido a intercambio ácido, dando lugar a una Si/Al global de aproximadamente 250.

50 Rendimientos de los catalizadores: En comparación con el ejemplo 3, se establecieron las condiciones operativas de la manera siguiente: la temperatura se mantuvo a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y la velocidad espacial horaria en peso disminuyó a  $7 \text{ h}^{-1}$ , manteniéndose la presión y utilizando etanol puro como alimentación. En estas condiciones operativas, la conversión del etanol es muy alta ( $> 97 \%$  en peso), con una selectividad de  $\text{C}_2^-$  del  $98 \%$  en peso (en base al  $\text{CH}_2$ ) y una pureza de  $\text{C}_2^-$  restante por encima del  $99,8 \%$  en peso. La deshidratación con etanol es la reacción principal, como puede atestiguar el seguimiento del perfil de temperatura.

Los resultados se muestran en las Figs. 15-18

Figura 15 - Conversión de etanol y rendimiento de  $C_2^=$  (en base al peso de  $CH_2$ ) en función del TOS (h); 350 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 7 h<sup>-1</sup>

Figura 16 - selectividad de  $C_2^=$  (en base al  $CH_2$ ) y pureza en función del TOS (h); 350 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 7 h<sup>-1</sup>

Figura 17 - Perfil de temperatura a lo largo del lecho catalítico en función del TOS (h); 350 °C-1,35bara-WHSV (EtOH) = 7h<sup>-1</sup>, la leyenda indica la altura a la que se realiza la medición, situándose la parte superior del lecho a 162 mm y la parte inferior del lecho que corresponde a 55 mm.

Figura 18 - acetaldehído (en base al peso de  $CH_2$ ) en función de la TOS (h); 350 °C-1,35 bara-WHSV (EtOH) = 7 h<sup>-1</sup>

Se llevó a cabo otro conjunto de deshidrataciones con las mismas condiciones en el mismo catalizador, pero la WHSV se redujo a 5 h<sup>-1</sup>. Los resultados se muestran en las Figs. 19-22.

#### Ejemplo 5 (Comparativo)

El catalizador es el mismo que en el ejemplo 4: un catalizador en forma de cilindro que contiene el 30 % en peso de aglutinante (sílice) y el 70 % en peso de silicalita (MFI), que se ha vaporizado y se ha sometido a intercambio ácido, dando lugar a una Si/Al global de aproximadamente 250.

Condiciones operativas: Para los siguientes experimentos, se ha utilizado una alimentación de etanol puro a 350 °C, a 1,35 bares (135 kPa) y con una velocidad espacial de etanol de 2 h<sup>-1</sup>. Los resultados se muestran en las Figs. 23-26.

#### Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención, zeolita fosfatada)

Una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al = 13) en forma de H se sometió a vapor a 550 °C durante 6 h en H<sub>2</sub>O al 100 %. El sólido tratado al vapor se sometió a un contacto con una solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 3,14 M durante 4 h bajo condiciones de reflujo (4,2 ml/1 g de zeolita pf). A continuación, el sólido se separó de la fase líquida por filtración a temperatura ambiente. El material obtenido se secó a 200 °C durante 16 h. 320 g de la muestra seca se extruyeron con 235 g de un sol de sílice de bajo contenido en sodio con el 34 % en peso de SiO<sub>2</sub>, 400 g de aglutinante específico, 165 ml de H<sub>2</sub>O y el 2-3 % en peso de aditivos de extrusión. El sólido extruido se secó a temperatura ambiente durante 24 h seguido de secado a 200 °C durante 16 h en el horno. El catalizador extruido seco se sometió a un contacto con una solución acuosa a temperatura ambiente durante 1 h bajo agitación seguido por secado mediante filtración a 110 °C y calcinaciones a 700 °C durante 2 h.

El aglutinante específico para este ejemplo se preparó mezclando una cantidad igual peso de xonotlita y de (NH<sub>4</sub>)H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> en solución de agua (1 g de xonotlita/4 ml de H<sub>2</sub>O) a temperatura ambiente seguido de agitación durante 1 h, filtrado, secado a 110 °C durante 16 h y calcinaciones a 400 °C durante 3 h.

Condiciones operativas: Se realizaron ensayos de catalizador en 10 ml (6,5 g) de granos de catalizador (mallas de 35-45) cargados en un reactor tubular de un diámetro interno de 11 mm. Se ha utilizado alimentación mixta a base de etanol que contiene el 67 % en peso de agua a 400 °C, a 2 bares (200 kPa) y con una velocidad espacial de etanol de 7 h<sup>-1</sup>. Los resultados se dan en la Tabla 1. El catalizador mostraba una actividad estable al menos durante 50 h en corriente.

Tabla 1

ALIMENTACIÓN	33 % en peso de EtOH + 67 % en peso de H <sub>2</sub> O
Conversión de EtOH en hidrocarburos (HC), %	99,8
Conversión de EtOH en oxigenados, %	0,1
Composición de HC, %	
Pureza en la fracción de C <sub>2</sub> , %	99,95
Etileno	99,00
Etano	0,05
Propileno	0,05
C <sub>4</sub> +	0,52
Desconocido	0,18

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de deshidratación de un alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono para preparar la correspondiente olefina, que comprende:
- 5 introducir en un reactor una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en condiciones eficaces para deshidratar al menos una porción del alcohol para preparar una olefina, recuperar de dicho reactor una corriente (B) que contiene olefina, en la que
- 10 el catalizador es una zeolita modificada con fósforo que está en forma de H, es decir, menos del 50 % del mismo contiene iones metálicos de compensación seleccionados entre Na, Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co la temperatura oscila entre 280 °C y 450 °C, la WHSV del alcohol oscila entre 4 y 20 h<sup>-1</sup>.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la presión del reactor de deshidratación oscila entre 50 kPa a 3 MPa.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la presión parcial del alcohol en el reactor de deshidratación oscila entre 1,2 y 4 bares absolutos (0,12 MPa a 0,4 MPa).
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la presión parcial del alcohol en el reactor de deshidratación oscila entre 0,12 MPa a 0,2 MPa.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del reactor de deshidratación oscila entre 300 °C y 400 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcohol se selecciona entre etanol, propanol, butanol y feniletanol.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el alcohol es etanol.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento para preparar dicha zeolita modificada con P comprende las etapas de vaporización y lixiviación.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha zeolita modificada con P se prepara mediante un procedimiento que comprende, en ese orden:
- seleccionar una zeolita entre la forma H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita;
  - introducir P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos el 0,05 % en peso de P;
  - 30 - separar el sólido del líquido, si lo hubiera;
  - una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado;
  - una etapa de calcinación.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la zeolita modificada con fósforo se prepara mediante un procedimiento que comprende, en ese orden:
- 35 - seleccionar una zeolita entre la forma H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita;
- vaporizar a una temperatura comprendida entre 400 y 870 °C durante 0,01-200 h;
  - lixiviar con una solución ácida acuosa en condiciones efectivas para eliminar una parte sustancial de Al de la zeolita;
  - 40 - introducir P con una solución acuosa que contiene la fuente de P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos el 0,05 % en peso de P;
  - separar el sólido del líquido;
  - una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado;
  - 45 - una etapa de calcinación.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha zeolita modificada con P se usa ella misma como catalizador o se mezcla con diversos materiales aglutinantes.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los diversos materiales aglutinantes incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de las tierras raras, fosfatos, alúmina o sol de alúmina, titania, zirconia, cuarzo, sílice o sol de sílice y mezclas de los mismos.
- 50

Fig 1

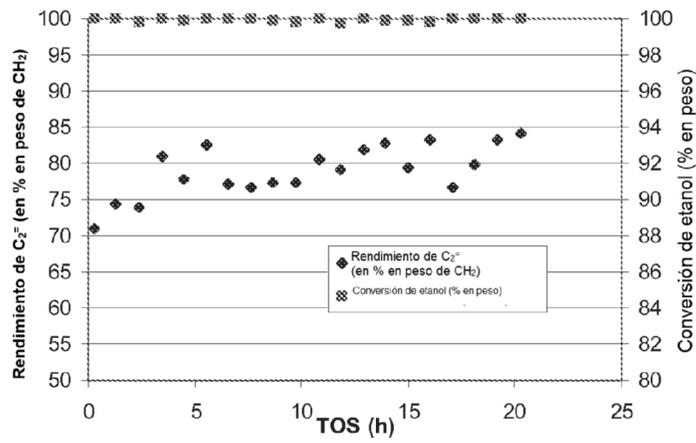


Fig 2

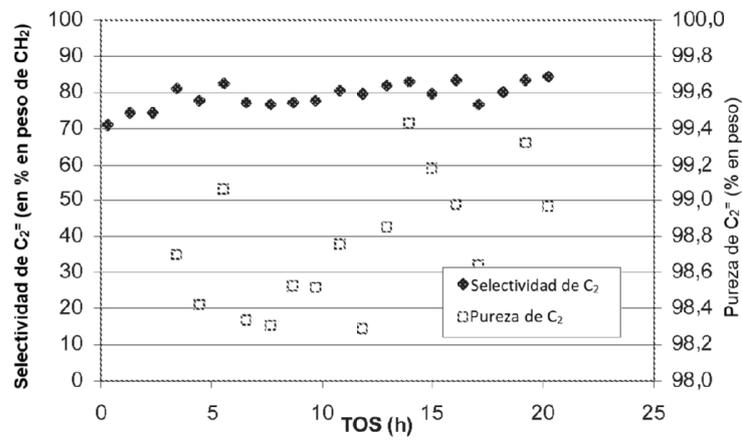


Fig 3

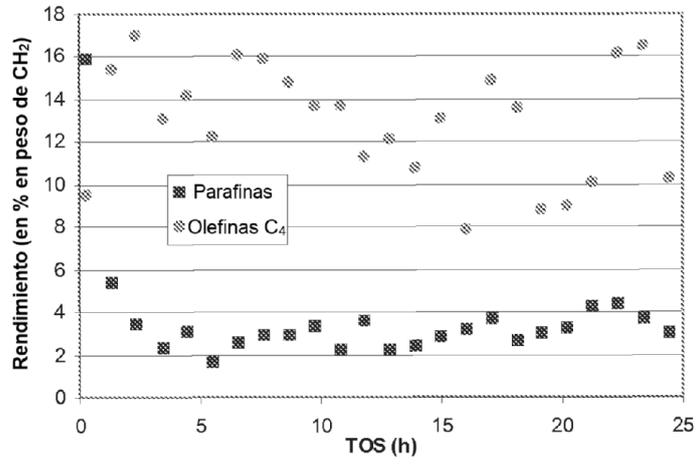


Fig 4

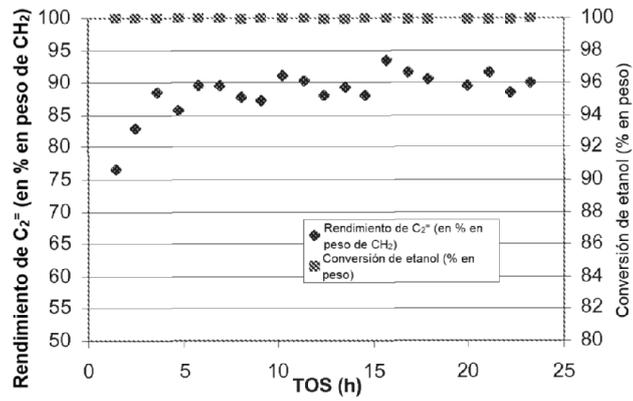


Fig 5

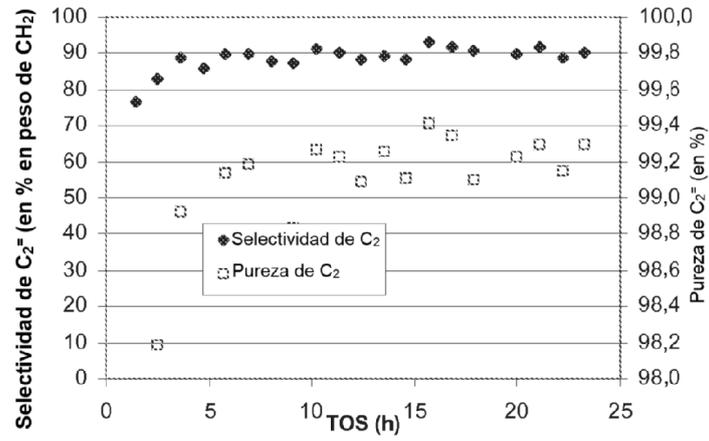


Fig 6

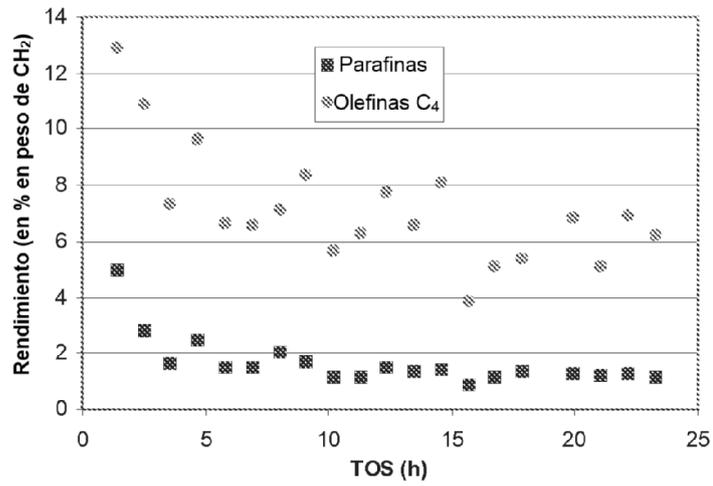


Fig 7

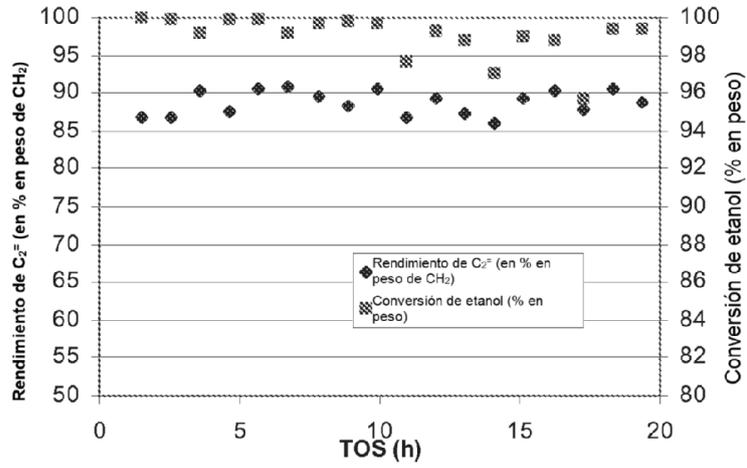


Fig 8

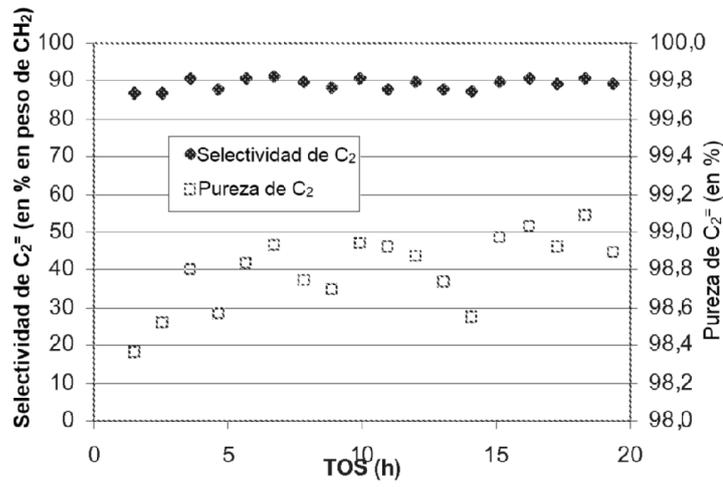


Fig 9

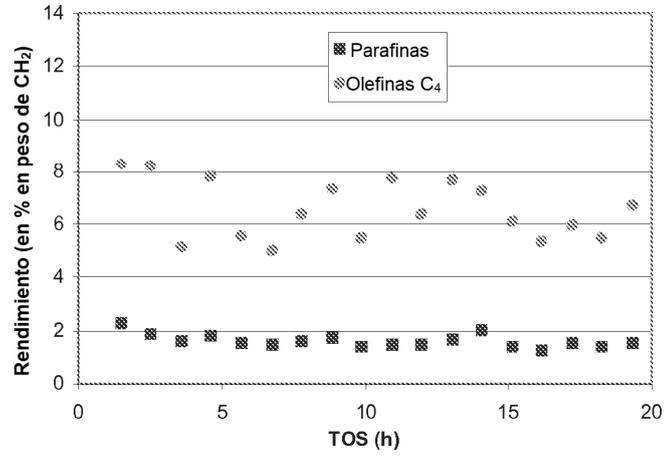


Fig 10

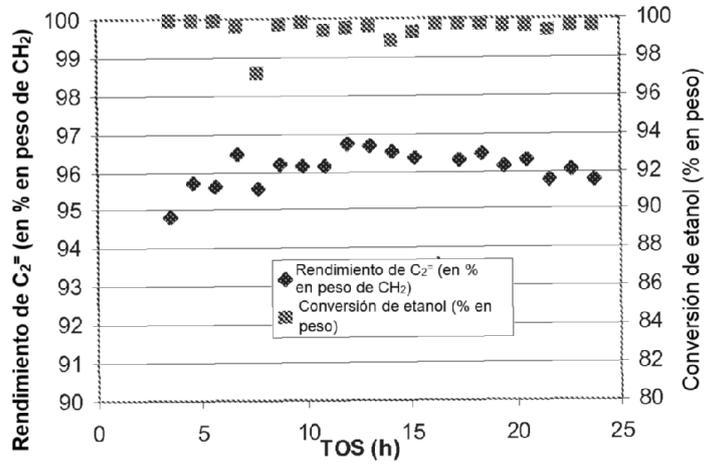


Fig 11

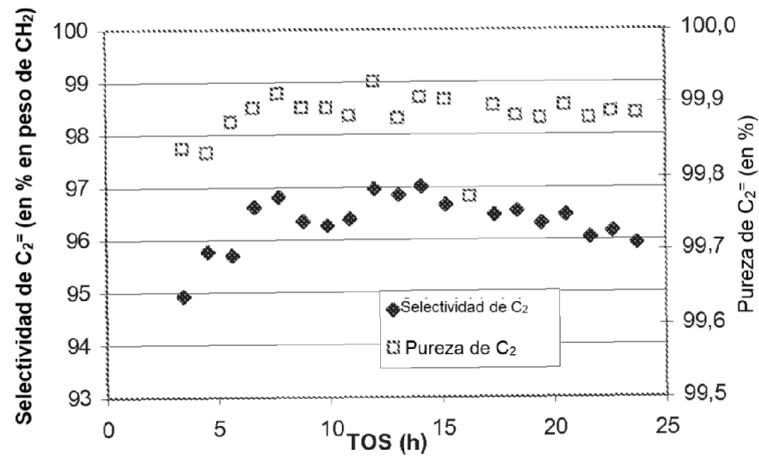


Fig 12

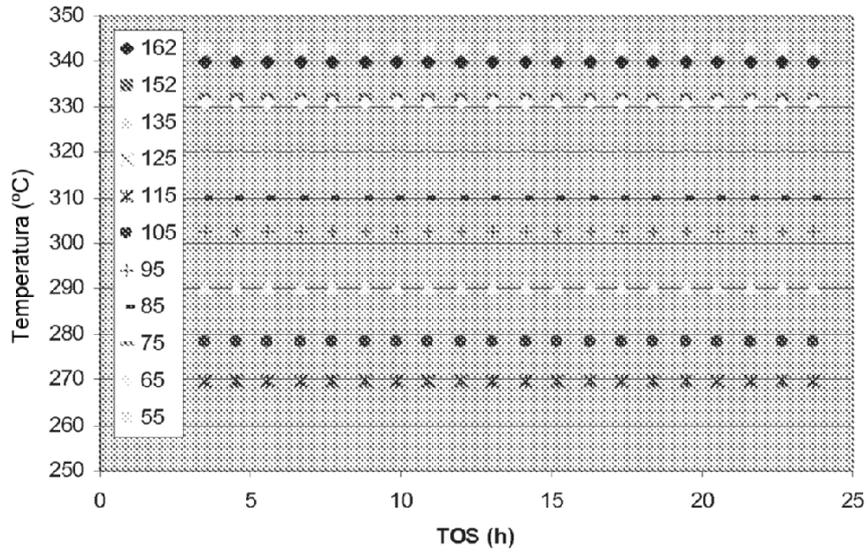


Fig 13

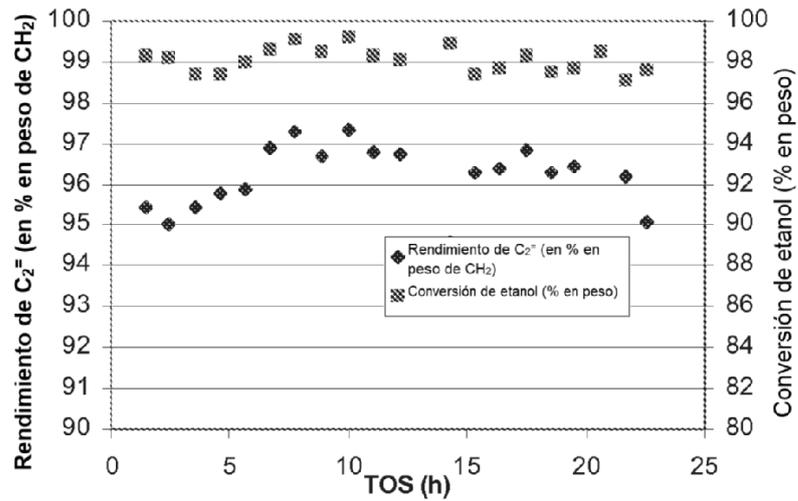


Fig 14

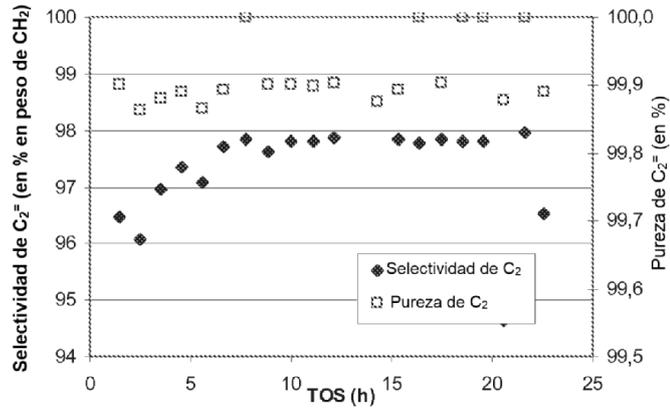


Fig 15

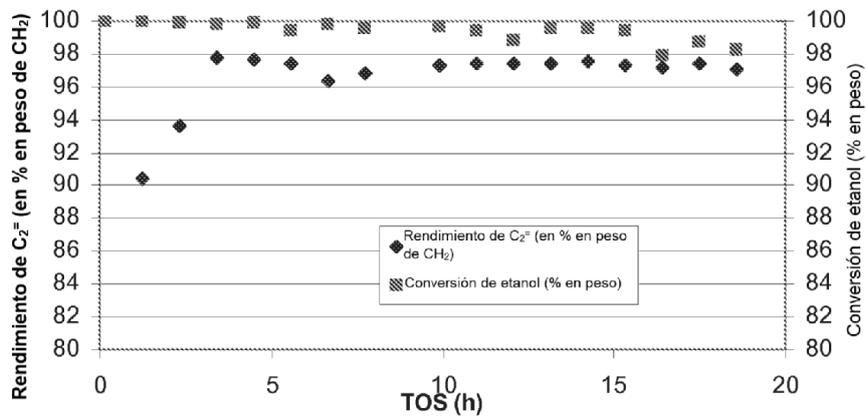


Fig 16

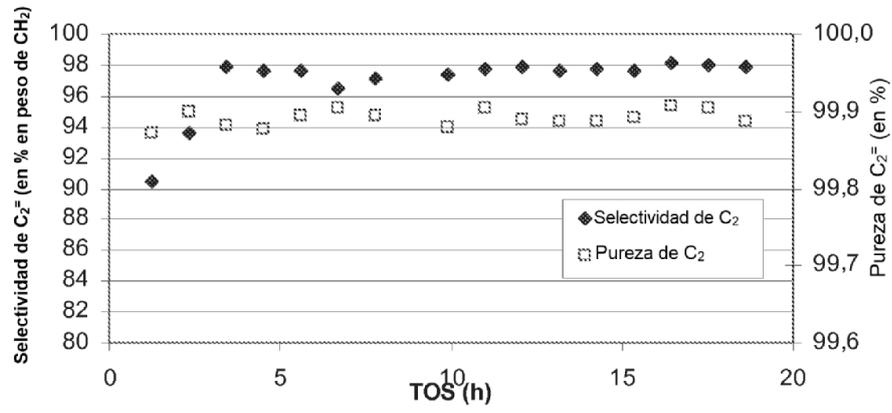


Fig 17

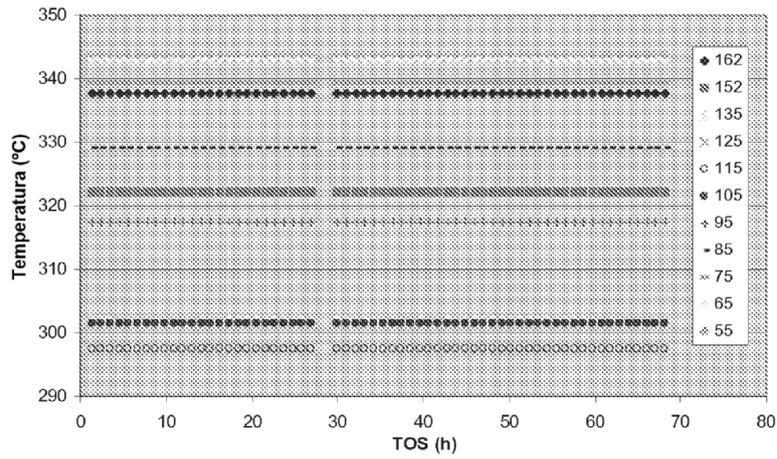


Fig 18

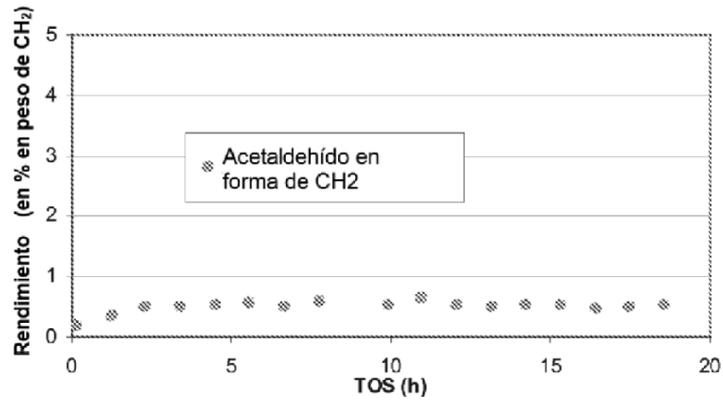


Fig 19

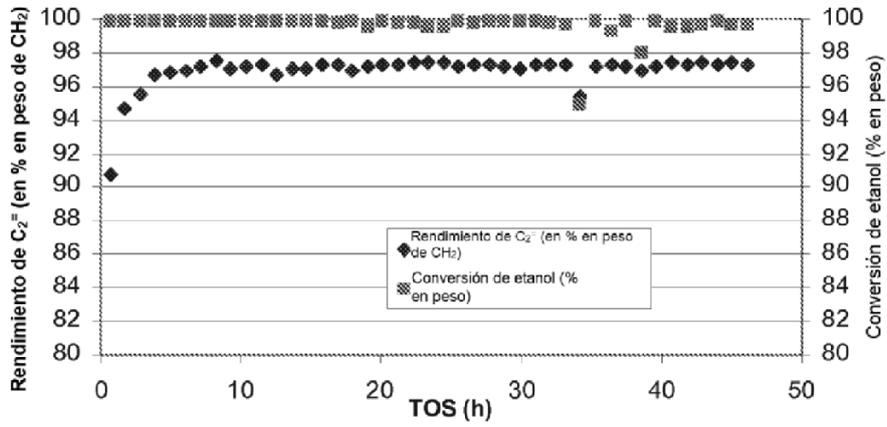


Fig 20

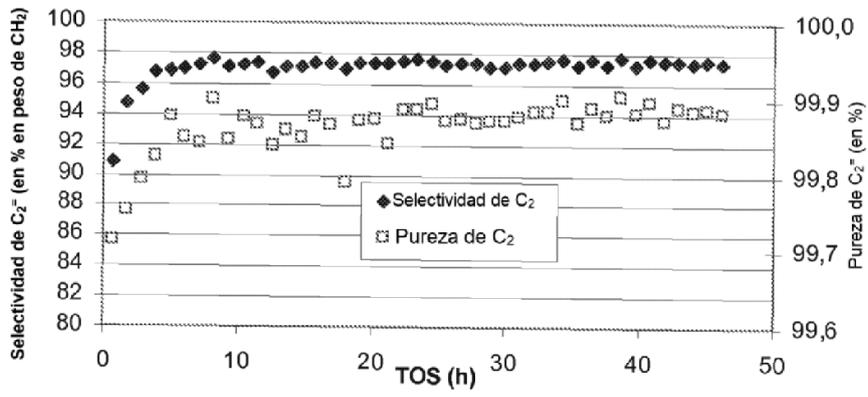


Fig 21

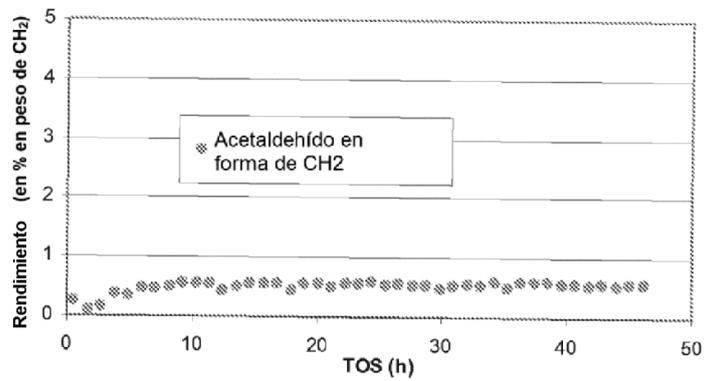


Fig 22

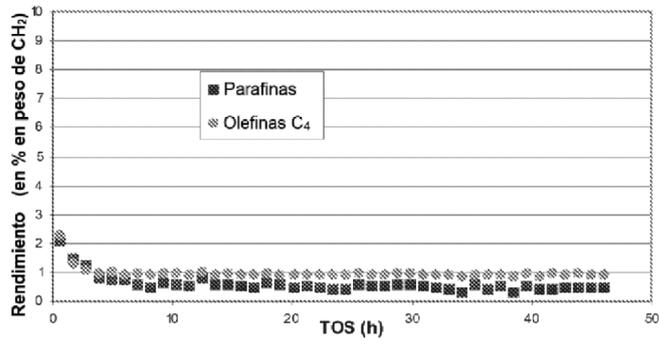


Fig 23

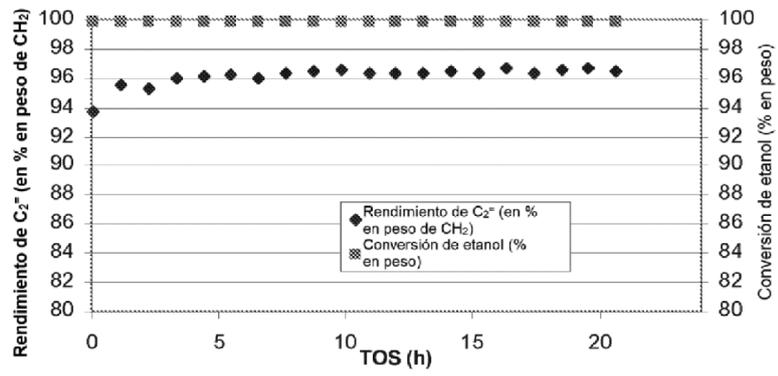


Fig 24

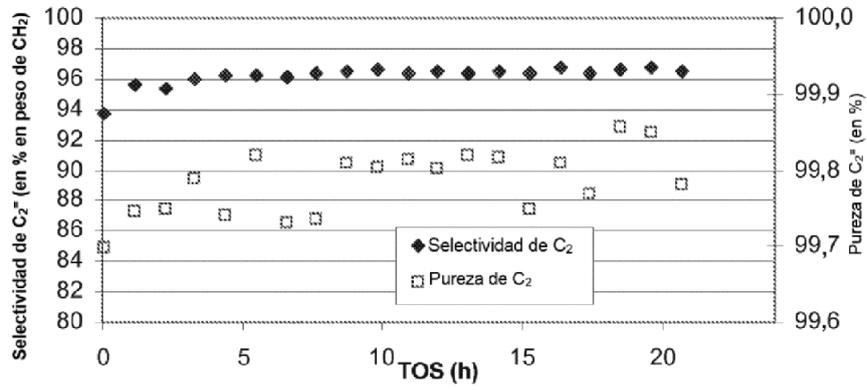


Fig 25

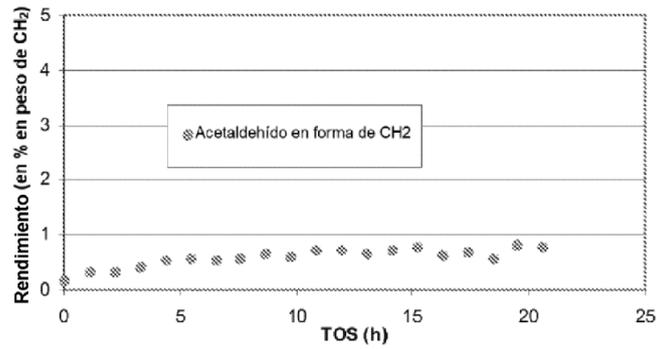


Fig 26

