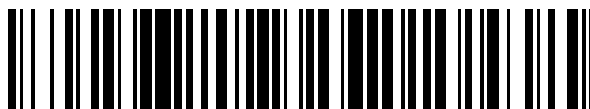


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 429**

51 Int. Cl.:

B01J 37/28 (2006.01)
B01J 27/16 (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.01.2011 PCT/EP2011/050964**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11089263**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2011 E 11701105 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2528881**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo a usar en un procedimiento de deshidratación de alcoholes**

30 Prioridad:

25.01.2010 EP 10151507

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2018

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 657 429 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

Procedimiento de fabricación de un catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo a usar en un procedimiento de deshidratación de alcoholes

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo que se va a usar para convertir un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación para convertir al menos un alcohol en la olefina correspondiente, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo. Las olefinas se producen tradicionalmente a partir de materias primas del petróleo por procedimientos de craqueo catalítico o al vapor. Estos procedimientos de craqueo, especialmente
- 10 craqueo al vapor, producen olefinas ligeras, tales como etileno y/o propileno, a partir de una variedad de una materia prima de hidrocarburos. El etileno y el propileno son importantes productos petroquímicos de materias primas útiles en una variedad de procedimientos de fabricación de plásticos y otros compuestos químicos.

El suministro limitado y el aumento de los costes del crudo han incitado la búsqueda de procedimientos alternativos para la producción de productos de hidrocarburos.

- 15 Las olefinas pueden ser producidas por la deshidratación del alcohol correspondiente. El etanol, así como alcoholes superiores, tales como propanol, butanol, pueden obtenerse por fermentación de carbohidratos. Compuesta de materia orgánica procedente de los organismos vivos, la biomasa es la fuente de energía renovable más importante del mundo. Recientemente, se han descrito nuevas rutas para producir etanol y alcoholes superiores a partir de gas natural sintético.

Antecedentes de la invención

Se conocen catalizadores que comprenden una zeolita modificada con fósforo (la zeolita modificada con fósforo también se conoce como zeolita que contiene P). Las siguientes técnicas anteriores han descrito varios procedimientos de fabricación de dichos catalizadores.

- 25 El documento US 2006 106270 se refiere al uso de un sistema catalizador de doble función en la zona de reacción de la síntesis de hidrocarburos de un procedimiento de un compuesto oxigenado a propileno (COP) que funciona a temperaturas relativamente altas, preferentemente con un diluyente de vapor y usa una tecnología de reactor de lecho móvil. El sistema catalítico de doble función comprende un tamiz molecular que tiene una capacidad de doble función dispersa en una matriz de alúmina modificada con fósforo que contiene aniones de fósforo y/o aluminio lábil. Se explica que el efecto de estabilización hidrotérmica que se observa cuando se usa esta matriz de alúmina
- 30 modificada con fósforo es causado por la migración o la dispersión de aniones de fósforo y/o aluminio de esta matriz en el tamiz molecular unido. Estos aniones están entonces disponibles para reparar, hibridar y/o estabilizar la estructura del tamiz molecular contra el mecanismo de desaluminación bien conocido de destrucción o modificación de la estructura del tamiz molecular que se induce por medio de la exposición al vapor a temperaturas que corresponden a las usadas en la zona de reacción COP y en la zona de regeneración.

- 35 El documento US 4.356.338 desvela un procedimiento de disminución de la coquización del catalizador y de extensión de la vida del catalizador utilizable por pre-tratamiento del catalizador con vapor y/o un compuesto que contiene fósforo. El pre-tratamiento se puede lograr mediante la impregnación del catalizador o de la combinación de catalizador/aglutinante con un compuesto que contiene fósforo para depositar aproximadamente 4 % en peso de fósforo acto seguido, y preferentemente de aproximadamente 2 % a aproximadamente 15 % en peso de fósforo, en
- 40 base al peso del catalizador o de la matriz de catalizador/aglutinante que está siendo tratado.

El documento US 5.231.064 se dirige a un catalizador fluido que comprende arcilla y una zeolita, al menos una de las cuales ha sido tratada con un compuesto que contiene fósforo, por ejemplo fosfato dihidrogenado de amonio o ácido fosfórico, y que se seca por pulverización a un pH bajo, preferentemente inferior a aproximadamente 3. Se considera que dichos catalizadores exhiben ventajosamente un desgaste reducido.

- 45 El documento EP 511013 A2 proporciona un procedimiento mejorado para la producción de olefinas C2-C5 a partir de una olefina mezclada u olefínica o parafínica superior y materias primas de parafina. Según esta técnica anterior, los materiales de suministro hidrocarbonados se ponen en contacto con un catalizador particular ZSM-5 a temperaturas elevadas, alta velocidad espacial y baja presión parcial de hidrocarburos para producir olefinas inferiores. Los catalizadores se tratan con vapor antes de su uso en la conversión en hidrocarburos. El componente
- 50 del catalizador activo es ZSM-5 que contiene fósforo que tiene una relación Si/Al superficial en el intervalo 20-60. Preferentemente, se añade fósforo a ZSM-5 formada al impregnar ZSM-5 con un compuesto de fósforo según los procedimientos descritos, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.972.832. Menos preferentemente, el compuesto de fósforo se puede añadir a la mezcla de múltiples componentes a partir de la cual se forma el catalizador. El compuesto de fósforo se añade en una cantidad suficiente para proporcionar una composición de
- 55 ZSM-5 final que tiene 0,1-10 % en peso de fósforo, preferentemente 1-3 % en peso.

La ZSM-5 que contiene fósforo se combina preferentemente con aglutinantes conocidos o matrices tales como sílice, caolín, bentonita de calcio, alúmina, aluminato de sílice y similares. La ZSM-5 comprende en general 1-50 % en peso de la composición del catalizador, preferentemente 5-30 % en peso y lo más preferentemente 10-25 % en peso.

5 El documento EP 568913 A2 describe un procedimiento de preparación de un catalizador a base de ZSM-5 adaptado para ser usado en la conversión catalítica de metanol o éter dimetílico a olefinas ligeras, en el que comprende las siguientes etapas consecutivas:

- mezcla de un catalizador a base de zeolita ZSM-5 con sol de sílice y una solución de nitrato de amonio,
- amasado, moldeo, secado y calcinación de la mezcla,
- 10 • intercambio de la zeolita modificada con una solución de HCl a 70-90 °C,
- secado y calcinación de la zeolita modificada con H,
- impregnación de la zeolita modificada con H con ácido fosfórico a presión reducida,
- secado y calcinación de la zeolita modificada con P,
- impregnación de la zeolita modificada con P con una solución de elementos de tierras raras a presión reducida,
- 15 • secado y calcinación de la zeolita modificada con tierras raras y P,
- tratamiento hidrotérmico de la zeolita modificada con tierras raras y P a 500-600 °C con vapor de agua, y
- calcinación de la zeolita modificada.

El documento WO 03 020667 se refiere a un procedimiento de fabricación de olefinas, particularmente etileno y propileno, a partir de un suministro de compuestos oxigenados, que comprende poner en contacto un suministro de compuestos oxigenados con al menos dos catalizadores de zeolita diferentes para formar una composición de olefinas, en la que un primer elemento de los catalizadores de zeolita contiene un tamiz molecular de ZSM-5 y un segundo elemento de los catalizadores de zeolita contiene un tamiz molecular de zeolita seleccionado entre el grupo que consiste en ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, y mezclas de los mismos. La ZSM-5 puede ser no modificada, modificada con fósforo, modificada con vapor que tiene un volumen de microporos reducido a no menos del 50 % de la de la ZSM-5 no vaporizada, o diversas mezclas de los mismos. Según una realización, la zeolita es modificada con un compuesto que contiene fósforo para controlar la reducción en un volumen de poro. Alternativamente, la zeolita se cuece al vapor, y el compuesto de fósforo se añade antes de o después de la cocción al vapor. La cantidad de fósforo, como se mide sobre una base elemental, es de 0,05 % en peso a 20 % en peso, y preferentemente es de 1 % en peso a 10 % en peso, en base al peso del tamiz molecular de zeolita. Preferentemente, la relación atómica de fósforo a aluminio estructural (es decir, en la estructura de la zeolita) no es superior a 4:1 y más preferentemente de 2:1 a 4:1. La incorporación de un modificador de fósforo en el catalizador de la invención se lleva a cabo, según una realización, poniendo en contacto el tamiz molecular de zeolita, solo o la zeolita en combinación con un aglutinante con una solución de fósforo para controlar la reducción de fósforo apropiado. El catalizador de zeolita sólida o zeolita se separa de la solución de fósforo, se seca y se calcina. En algunos casos, el fósforo añadido se convierte a su forma de óxido en tales condiciones. El contacto con el compuesto que contiene fósforo se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 25 °C a 125 °C durante un tiempo de 15 minutos a 20 horas. La concentración del fósforo en la zeolita puede ser de 0,01 % en peso a 30 % en peso. Esta técnica anterior desvela una ZSM-5 que contiene P no formulada.

Una manera común para producir un catalizador que contiene zeolita que contiene P formulada consiste en la impregnación de la zeolita ya pre-formulada (p. ej., la zeolita + un aglutinante) con la adición de compuestos que contienen P o fosforosos al medio de reacción.

Un gran número de patentes desvela procedimientos de preparación de la fase activa (zeolita fosfatada no formulada) por medio de una fosfatación zeolítica y su uso en la conversión de metanol. Algunas de estas referencias contienen las opciones de combinar adicionalmente la fase activa con un aglutinante. Sin embargo, la fase activa es buena como tal en la reacción. Se supone que el aglutinante sólo desempeña el papel de diluyente, lo que normalmente no es el caso. El procedimiento de la presente invención difiere de un gran número de conocidos en la preparación de la técnica de la fase activa a base de zeolita que contiene P debido a la referencia a la preparación del catalizador formulado y a la implementación de la etapa de fosfatación en el primer paso.

El catalizador referido en la presente invención comprende una zeolita y al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes que contienen sílice y arcillas. Las sales metálicas, aglutinantes y arcillas también pueden adsorber el fósforo que interfiere e incluso compite con una zeolita que previene una fosfatación de zeolitas apropiada. La presencia de trazas de metales que adsorben preferentemente compuestos fosforosos podría alterar aún más la fosfatación de zeolitas. Esto, a menudo, conduce a catalizadores no selectivos debido a la mala reproducibilidad y al taponamiento del poro del aglutinante. El procedimiento de la presente invención proporciona una solución para fosfatar selectivamente una zeolita que supera los efectos secundarios de la presencia de aglutinantes, sales metálicas o arcillas. De este modo, la invención desvela que la preparación del catalizador requiere la fosfatación de una zeolita antes de la introducción de cualesquiera otros componentes, tales como aglutinantes y arcillas. Este procedimiento asegura la reproducibilidad de la preparación, la estabilidad hidrotérmica y el buen rendimiento del catalizador.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere al uso de un catalizador para convertir isobutanol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se fabrica por un procedimiento que comprende las siguientes etapas en este orden:

- 5 a) el fósforo es introducido en una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura en una cantidad de 0,5 a 30 % en peso,
- b) la zeolita modificada con fósforo de la etapa a) es mezclada con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes que contienen sílice y arcillas,
- 10 b*) la fabricación de un cuerpo de catalizador a partir de la mezcla b) que adopta la forma de mezclas extruidas, esferas o píldoras,
- c) una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguido de una etapa de lavado,
- d) una etapa de calcinación a una temperatura de 350 a 900 °C durante una duración de 1 a 48 h con vapor en una concentración de 10 a 90 % en volumen,
- d*) una etapa de lavado opcional seguido de secado,
- 15 e) opcionalmente una pequeña porción de fósforo se introduce en el curso de la etapa b) o b*) o al final de la etapa b) o b*).

Ventajosamente, la zeolita (o el tamiz molecular) contiene menos de 1.000 ppm en peso de sodio, menos de 1.000 ppm en peso de potasio y menos de 1.000 ppm en peso de hierro.

Ventajosamente, la zeolita contiene menos de 200 ppm de metales alcalinos y alcalinotérreos.

- 20 Ventajosamente, la relación en masa de Si/Al de zeolita inicial se encuentra por debajo de 20. Ventajosamente, la zeolita contiene menos de 100 ppm de redox y elementos nobles tales como Zn, Cr, Ti, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re.

La fuente de fósforo es de manera ventajosa esencialmente exenta de compuestos metálicos. Es ventajosamente seleccionada entre H₃PO₄, fosfatos de amonio o compuestos que contienen P orgánico.

- 25 En una realización, el fósforo de la etapa e) se puede introducir como un componente del aglutinante o de las arcillas.

La cantidad de fósforo introducida en la zeolita en la etapa a) puede oscilar de 0,5 a 30 % en peso, pero preferentemente de 0,5 a 9 %.

- 30 Ventajosamente, la relación de P/Al molar en la etapa a) es superior a 1, proporcionando el exceso del agente de fosfatación.

Las etapas de formulación b) y c) se pueden realizar por medio de pulverización-secado, extrusión, gotas de aceite, etc.

- 35 Según la presente invención, en la etapa c) y d*), el catalizador se trata con agua durante un plazo ventajosamente de 0,5 a 48 horas, preferentemente durante un plazo de aproximadamente 1 a 36 horas y lo más preferentemente de aproximadamente 2 a 24 horas. El agua está a una temperatura comprendida entre aproximadamente 10° y 180 °C, preferentemente entre aproximadamente 15° y 100 °C y lo más preferentemente entre aproximadamente 20° y 60°C. Tras el tratamiento con agua, el catalizador se seca a aproximadamente 60-350 °C. Opcionalmente, el agua puede contener amonio o/y al menos uno de los iones seleccionados entre el grupo que consiste en Li, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Al, La, y mezclas de los mismos.

- 40 Al final de la etapa a) no es obligatorio separar la zeolita que contiene P del medio de reacción, los aglutinantes y las arcillas se pueden añadir directamente al medio de reacción.

En una realización preferente, se usan aglutinante con un contenido bajo en sodio y arcillas.

Antes de la fosfatación de la etapa a), la zeolita puede someterse a diversos tratamientos, incluyendo, intercambio iónico, cocción al vapor, tratamiento con ácido, pasivación de la superficie por deposición de sílice etc.

- 45 En una realización preferente, el contenido de sodio en el aglutinante y las arcillas es inferior a 5.000 ppm de sodio.

Las estructuras de zeolita preferentes se seleccionan entre MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS, ZSM-48.

Breve descripción de las figuras

La **Figura 1** muestra la evolución de la conversión del etanol (rectángulos completos) y el rendimiento de etileno (rombos abiertos) como una función del tiempo de la corriente. Catalizador A. Bio-etanol Surfin 96 - 400 °C -2 bar - WHSV (etanol): 7 h⁻¹

50

La **Figura 2** muestra la evolución de la conversión del etanol (rectángulos completos) y el rendimiento de etileno (círculos abiertos) como una función del tiempo de la corriente. Catalizador B. Bio-etanol Surfin 96 diluido con 5 % en peso de agua - 360 °C - 2 bar - WHSV (etanol): 7 h-1.

Descripción detallada de la invención

5 **En cuanto al procedimiento de deshidratación para convertir un alcohol en una olefina**, este procedimiento se ha descrito en una gran cantidad de solicitudes de patentes. Se pueden citar los documentos WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 y WO2009/098269. El alcohol es isobutanol. **En cuanto a la zeolita que contiene al menos un anillo de 10 miembros en la estructura**, se pueden citar los silicatos cristalinos. A modo de ejemplo de la familia de MFI (ZSM-5, silicalita-1, boralito C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalita-2, boralito 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), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57) y ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro.

15 Los nombres de tres letras "MFI" y "MEL", representan cada uno un tipo de estructura de silicato cristalino particular, según lo establecido por la Comisión Estructural de la Asociación Internacional de Zeolitas. Ejemplos de un silicato cristalino del tipo MFI son la zeolita ZSM-5 sintética y silicalita y otros silicatos cristalinos de tipo MFI conocidos en la técnica. Ejemplos de un silicato cristalino de la familia MEL son la zeolita ZSM-11 y otros silicatos cristalinos de tipo MEL conocidos en la técnica. Otros ejemplos son Boralita D y silicalita-2 según lo descrito por la Asociación Internacional de Zeolitas (*Atlas of zeolite structure types*, 1987, Butterworths). Los silicatos cristalinos preferentes tienen poros o canales definidos por diez anillos de oxígeno.

20 Los silicatos cristalinos son polímeros inorgánicos cristalinos microporosos basados en una estructura de tetraedros XO_4 unidos entre sí por intercambio de iones oxígeno, en la que X puede ser trivalente (p. ej. Al, B, ...) o tetravalente (p. ej., Ge, Si, ...). La estructura cristalina de un silicato cristalino se define por el orden específico en el que una red de unidades tetraédricas se unen entre sí. El tamaño de los orificios de poro de silicato cristalino se determina por el número de unidades tetraédricas o, alternativamente, 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 de iones; 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 el ingreso y egreso de reactivos y productos, lo que resulta, en particular, en una selectividad en las reacciones catalíticas. Los silicatos cristalinos con la estructura MFI poseen un sistema de poros de intersección bidireccional con los siguientes diámetros de poro: un canal recto a lo largo [010]: 0,53-0,56 nm y un canal sinusoidal a lo largo [100]: 0,51-0,55 nm. Los silicatos cristalinos con la estructura MEL poseen un sistema de poros rectos de intersección bidireccional con canales rectos a lo largo [100] que tienen diámetros de poro de 0,53-0,54 nm.

35 En una realización específica, el silicato cristalino se cuece al vapor para eliminar el aluminio de la estructura de silicato cristalino antes de la fosfatación. 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 una presión 1-5 bares y a una presión parcial del agua de 13 a 200 kPa. Preferentemente, el tratamiento con vapor se lleva a cabo en una atmósfera que comprende de 5 a 100 % de vapor. La atmósfera de vapor contiene preferentemente 5 a 100 % en volumen de vapor con 0 a 95 % en volumen de un gas inerte, preferentemente nitrógeno. Una atmósfera más preferente comprende 72 % en volumen de vapor y 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 20 horas a 100 horas. Como se ha indicado anteriormente, el tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraedral en la estructura de silicato cristalino por medio de la formación de alúmina.

45 Adicionalmente, si durante la preparación de la zeolita que se va a fosfatar se han utilizado metales alcalinos o alcalinotérreos, el tamiz molecular podría ser sometido a una etapa de intercambio iónico. Convencionalmente, un intercambio iónico se realiza en soluciones acuosas al usar sales de amonio o ácidos inorgánicos.

En cuanto a la introducción de P en la zeolita, a modo de ejemplo, dicha zeolita modificada con P se fabrica por un procedimiento que comprende en este orden:

- 50
- la introducción de P;
 - la 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 seguido de una etapa de lavado;
 - una etapa de calcinación;

55 Opcionalmente, el contacto con el compuesto que contiene fósforo se lleva a cabo a una temperatura de 40 °C a 110 °C. P puede ser introducido por cualquier medio o, a modo de ejemplo, según el procedimiento descrito en el documento US 3.911.041.

La separación del líquido del sólido se efectúa ventajosamente mediante el filtrado a una temperatura comprendida entre 0-90 °C, la centrifugación a una temperatura comprendida entre 0-90 °C, la evaporación o equivalente.

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

La etapa de lavado se puede realizar ya sea durante el filtrado (etapa de separación) con un tramo de frío (<40 °C) o agua caliente (> 40 pero <90 °C) o el sólido puede ser sometido a una solución de agua (1 kg de sólido/4 litros de solución de agua) y tratado en condiciones de reflujo durante 0,5-10 h seguido por evaporación o filtración.

10 Según una realización específica, la zeolita modificada con fósforo se efectúa por un procedimiento que comprende en este orden:

- la selección de una zeolita;
- la cocción al vapor a una temperatura que oscila entre 400 y 870 °C durante 0,01-200 h;
- la lixiviación opcional con una solución ácida acuosa en condiciones eficaces para eliminar una parte sustancial de Al de la zeolita;
- la introducción de P con una solución acuosa que contiene la fuente de P;
- la separación del sólido del líquido;
- una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguido de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación opcional.

En la etapa de tratamiento con vapor, la temperatura se comprende preferentemente entre 420 y 870 °C, más preferentemente entre 480 y 760 °C. La presión es preferentemente la presión atmosférica y la presión parcial de agua puede oscilar entre 13 y 100 kPa. La atmósfera de vapor contiene preferentemente de 5 a 100 % en volumen de vapor con 0 a 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 tetraedro en la estructura de silicato cristalino por medio de la formación de alúmina.

La lixiviación se puede efectuar 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 hidroxietilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético o una sal de dicho ácido (p. ej., la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de tales 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 (p. ej., las sales de sodio o de amonio) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales.

El contenido de P residual se ajusta por la concentración de P en la solución de ácido acuoso que contiene la fuente de P, las condiciones de secado y un procedimiento de lavado, si lo hubiera. Una etapa de secado puede contemplarse entre las etapas de filtrado y lavado.

En cuanto a la etapa b), y el aglutinante, se selecciona de manera que sea resistente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en los procedimientos que usan el catalizador. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia a la compresión. Esto se debe a que en un uso comercial, es deseable impedir que el catalizador se descomponga en materiales similares a polvo. Tales aglutinantes de óxido se han empleado normalmente sólo con el fin de mejorar la resistencia a la compresión del catalizador. El aglutinante para el catalizador de la presente invención comprende sílice. Las proporciones relativas de material de silicato cristalino finamente dividido y la matriz de óxido inorgánico del aglomerante pueden variar ampliamente.

En cuanto a la etapa b)*, además de potenciar las propiedades de resistencia del catalizador, el material de matriz permite que el polvo de los cristallitos del tamiz molecular se unan en tamaños adecuados de partículas más grandes para procedimientos catalíticos comerciales. La formulación de la mezcla b) se puede conformar en una amplia variedad de formas incluyendo materiales extruidos, esferas, píldoras y similares. El material aglutinante es a menudo, en cierta medida, de naturaleza porosa. El material de matriz también puede promover la conversión de la corriente de suministro y, a menudo, proporciona selectividad reducida para el producto o productos deseados con relación al catalizador.

Los tipos de soles de sílice usados para formar un catalizador unido para su uso en el procedimiento de deshidratación de alcoholes están disponibles comercialmente como acuasoles u organosoles que contienen partículas de sílice coloidal dispersas. Por ejemplo, un silicato de sodio se puede usar como un sol de sílice. De lo contrario, un gel de sílice, una sílice pirógena o pirogénica se pueden también usar para proporcionar un aglutinante de sílice en el catalizador de tamiz molecular. El ácido silícico es otra posible fuente de sílice. Si se desea un aglutinante de magnesita, la suspensión inicial contendrá alcóxido de magnesio hidrolizado. Ventajosamente, el aglutinante contiene una baja cantidad de sodio por debajo de 1.000 ppm.

En lo que respecta a las arcillas, se prefiere añadir opcionalmente una arcilla al catalizador. La arcilla se suele añadir a la suspensión del catalizador antes de la mezcla del tamiz molecular y aglutinante, y la suspensión resultante se mezcla y se seca por pulverización. Las arcillas que se usan en este procedimiento para formar un producto endurecido incluyen, entre otros, caolín, caolinita, montmorillonita, saponita, bentonita, atapulgita y haloisita. Las arcillas contribuyen a la resistencia puesto que un aglutinante potencia las propiedades de resistencia al desgaste de las partículas del catalizador, y las arcillas en combinación con aglutinantes contribuyen a la dureza de las partículas. Las arcillas también comienzan como partículas pequeñas y tienen una mayor densidad, de tal manera que, cuando se combinan con el tamiz molecular y el aglutinante, proporcionan partículas más densas, impartiendo la característica deseable de mayor densidad.

En cuanto a las proporciones de la zeolita que contiene P, la cantidad de zeolita modificada con P que se contiene en el catalizador oscila ventajosamente de 15 a 90 por ciento en peso del catalizador total, preferentemente 20 a 70 por ciento en peso del catalizador. Cuando se añade arcilla, la arcilla forma entre aproximadamente 10 y aproximadamente 80 % en peso del producto de catalizador seco.

En la mezcla de la zeolita que contiene P con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes y arcillas, el catalizador se puede formular en gránulos, extruidos en otras formas, o formados en esferas o un polvo secado por pulverización. Normalmente, todos los ingredientes se mezclan conjuntamente por un procedimiento de mezcla. A modo de ejemplo, en un procedimiento de este tipo, el aglutinante, por ejemplo sílice, en forma de un gel se mezcla con la zeolita que contiene P y la mezcla resultante se extruye en la forma deseada, por ejemplo barras cilíndricas o de múltiples lóbulos. Las formas esféricas se pueden fabricar en granuladores de rotación o mediante la técnica de la gota de aceite. Pequeñas esferas pueden fabricarse adicionalmente por secado por pulverización de una suspensión catalítica.

Posteriormente, el catalizador se calcina en aire o en un gas inerte, normalmente a una temperatura de 350 a 900°C durante un periodo de 1 a 48 horas. El aire o un gas inerte contiene vapor en una concentración de 10 a 90 % en volumen. Las partículas del catalizador con forma y calcinadas pueden opcionalmente acabarse poniéndolas en contacto con agua o una solución de intercambio acuoso de un compuesto iónico. La solución de intercambio acuoso se caracteriza porque es eficaz para la eliminación de cationes metálicos no deseados que pueden ocupar los sitios de intercambio iónicos del tamiz molecular y/o la introducción de cationes metálicos deseados. Los cationes metálicos indeseables son Na, K, Fe, Zn, Cr, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd. Estas especies se pueden originar a partir de un material de plantilla inorgánica presente en el tamiz molecular o, más comúnmente, se derivan del material fuente aglutinante de óxido inorgánico (p. ej., sol de aluminio). En el servicio de procesamiento para el que el catalizador está diseñado, estos cationes metálicos pueden promover reacciones secundarias, ralentizar la tasa de reacción deseada, o complicar la catálisis de la reacción deseada. Algunas fuentes del aglutinante de óxido inorgánico están esencialmente exentas de cationes metálicos no deseados y, por lo tanto, las partículas secas producidas usando tales fuentes no necesariamente requieren el contacto con una solución de intercambio. El lavado con agua tanto antes como después de la etapa de acabado puede ser deseable para enjuagar el catalizador de los sólidos no deseados y/o solución de intercambio residual.

Un experto en la técnica también apreciará que las olefinas fabricadas por el procedimiento de deshidratación de la presente invención pueden ser, a modo de ejemplo, polimerizadas. Cuando la olefina es etileno, ésta puede ser, a modo de ejemplo, polimerizada para formar polietilenos, dimerizada a buteno y luego isomerizada a isobuteno, dicho isobuteno reacciona con etanol para producir ETBE, dimerizada a 1-buteno, trimerizada a 1-hexeno o tetramerizada a 1-octeno, dichos comonomeros de alfa-olefinas se hacen reaccionar adicionalmente con etileno para producir polietileno, dimerizada a 1-buteno, dicho 1-buteno se isomeriza a 2-buteno y dicho 2-buteno se convierte además con etileno mediante reacción de metátesis en propileno y dicho propileno se puede polimerizar a polipropileno, convertida a óxido de etileno y glicol o convertida a cloruro de vinilo.

Ejemplos

El tubo del reactor de acero inoxidable tiene un diámetro interno de 11 mm. 10 ml de catalizador, en forma de gránulos de malla 35-45, se carga en el reactor tubular. Los espacios vacíos antes y después del lecho de catalizador se llenan de granulados de SiC de 1 mm. El perfil de temperatura se controla con la ayuda de un termopar bien colocado en el interior del reactor. La temperatura del reactor se aumenta a una velocidad de 60 °C/h hasta 550 °C en atmósfera de nitrógeno, mantenida 1 hora a 550 °C y después se purga con nitrógeno. El nitrógeno se sustituye a continuación con el suministro en las condiciones operativas indicadas.

El análisis de los productos se lleva a cabo mediante el uso de una cromatografía de gases en línea.

▪ Bio-etanol Surfin 96

En los siguientes ejemplos, el bio-etanol usado es un bio-etanol Surfin 96, lo que significa que este etanol producido por fermentación ha sido sometido a diferentes etapas de destilación y purificación a fin de obtener un bio-etanol con una alta pureza.

Las características del bio-etanol Surfin 96 usado en los siguientes ejemplos se recogen en la tabla 1.

Tabla 1 - Características principales del bio-etanol Surfin96

		Surfin 96
Tot S	ppm	<0,2
Tot N	ppm	<0,5
Volátil básico N	ppm	<1
Na	mg/l	0,5
Ca	mg/l	<0,1
Mn	mg/l	<0,1
Fe	mg/l	<0,5
Cu	mg/l	<0,2
Zn	mg/l	<0,1
Contenido en alcohol	% en volumen @ 20 °C	96,1
Acidez total	ácido acético g/hl	0,8
Esteres	g/hl	<0,1
Acetaldehído/acetal	g/hl	<0,1

Ejemplo 1:

5 ■ Catalizador A:

El catalizador es una zeolita modificada con fósforo (ZSM5 que contiene P), preparado según la siguiente formulación. Una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al = 13) en forma H se coció al vapor a 550 °C durante 6 horas en 100 % de H₂O. A continuación, 1.270 g del sólido cocido al vapor se sometieron a un contacto con una solución acuosa que contiene 241,3 g de H₃PO₄ (85 % en peso) durante 2 horas en condiciones de reflujo (4 ml/1 g de zeolita). Posteriormente, se introdujeron 69,9 g de CaCO₃. A continuación, la solución se secó por evaporación durante 3 días a 80 °C. 750 g de la muestra seca se extruyeron con 401, 5 g de sílice coloidal (Bindzil, 34 % en peso de SiO₂, 200 ppm de Na) y 0,01 % en peso de aditivos de extrusión. El sólido extruido se secó a 110 °C durante 16 horas y se calcinó a 600 °C durante 10 h. El catalizador se equilibró 2 horas a 600 °C en vapor.

La muestra se identifica de aquí en adelante como **catalizador A**.

15 **Deshidratación de etanol usando el catalizador A**

En este ejemplo comparativo, una mezcla de 95 % en peso de etanol Surfin96 y 5 % en peso de agua se han procesado en el catalizador A en las siguientes condiciones de deshidratación: presión de salida de 2 bares, una velocidad espacial horaria por peso se refiere a etanol crudo de 7 h⁻¹, flujo descendente, temperatura de entrada de 400 °C. La Figura 1 muestra la evolución de la conversión del etanol (puntos completos) y el rendimiento de etileno (puntos abiertos) como una función del tiempo de la corriente.

Suministro	EtOH /H2O (95/5) % en peso de Surfin 96
P (bar)	2
T (°C)	400
WHSV (h-1)	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH ₂)	99,95
DEE	0,0
Acetaldehído	0,38
Rendimiento en base de C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,6
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,3
Aromáticos	0,1
Desconocido	0,13
selectividad en base de C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,7
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,3
Aromáticos	0,1
Desconocido	0,1
Pureza de C ₂ (%)	99,79

Tabla 2 - Rendimientos del catalizador A de deshidratación a 400 °C en condiciones de presión de 2 bares usando bio-etanol Surfin 96 diluido con 5 % en peso de agua, el WHSV (etanol) = 7h⁻¹, 400 °C

Ejemplo 2:

▪ Síntesis del catalizador B:

5 Una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al = 12) en forma H (contenía 445 ppm de Na, por debajo de 25 ppm de K, 178 ppm de Fe, 17 ppm de Ca y sintetizada sin plantilla) se coció al vapor a 550 °C durante 6 h en 100 % de H₂O a presión atmosférica. A continuación, 600 g del sólido cocido al vapor se sometieron a un contacto con una solución acuosa de H₃PO₄ durante 2 horas en condiciones de reflujo (114 g de H₃PO₄, 4 ml/1 g de zeolita) seguido de la introducción de 35 g de CaCO₃ y evaporación bajo agitación.

10 720g de la muestra seca se extruyeron con 121 g de SiO₂ en forma de sílice coloidal Bindzil (34 % en peso de SiO₂, 200 ppm de Na) y 2 % en peso de aditivos de extrusión. El sólido extruido se secó a 110 °C durante 16 h, y se coció al vapor durante 2 h a 600 °C en 100 % de vapor.

La muestra se identifica de aquí en adelante como **catalizador B**.

• Etanol a etileno usando el catalizador B

15 En este ejemplo comparativo, una mezcla de 95 % en peso de etanol Surfin96 y 5 % en peso de agua se han procesado en el catalizador B en las siguientes condiciones de deshidratación: presión de salida de 2 bares, una velocidad espacial horaria por peso referida al etanol crudo de 7h⁻¹, flujo descendente, temperatura de entrada de 400 °C. La Figura 2 muestra la evolución de la conversión del etanol (rectángulo) y el rendimiento de etileno (rombos), como una función del tiempo de la corriente.

Suministro	EtOH /H2O (95/5) % en peso
P (bar)	2
T (°C)	360
WHSV (H-1)	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH ₂)	99,91
DEE	0,0
Acetaldehído	0,19
Rendimiento en base de C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,5
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,5
Aromáticos	0,1
Desconocido	0,18
Selectividad en base de C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,6
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,5
Aromáticos	0,1
Desconocido	0,2
Pureza de C ₂ (%)	99,78

Tabla 3 - Rendimientos del catalizador B de deshidratación a 360 °C en condiciones de presión de 2 bares usando bio-etanol Surfin 96 diluido con 5 % en peso de agua, el WHSV (etanol) = 7 h⁻¹.

• **Deshidratación de butanol usando el catalizador B:**

En este ejemplo, una mezcla de isobutanol/agua que tiene 95/5 % en peso de composición se ha procesado en el catalizador a 1,5 bares, a temperaturas de 280 y 300 °C, y con una velocidad espacial para isobutanol de aproximadamente 7 h⁻¹.

En este conjunto de condiciones operativas, la conversión de isobutanol es casi completa, con una selectividad de butenos del 90 % en peso o superior, y una selectividad de iso-buteno de aproximadamente 66-67 %. De este modo, se produce casi el 90 % o más de butenos, en el que una cantidad significativa es isomerizada esqueléticamente en n-butenos. La producción de productos pesados se limita a 10 % o menos.

Tabla 4 - Rendimientos del catalizador B de deshidratación a 280 °C y 300 °C en condiciones de presión de 1,5 bares usando bio-etanol Surfin 96 diluido con 5 % en peso de agua, el WHSV (etanol) = 7 h⁻¹.

SUMINISTRO: i-ButOH/H2O (95/5) % en peso		
P (bar)	1,5	1,5
T (°C)	300	280
WHSV (H-1)	7,4	7,4
Conversión (% en peso de CH ₂)	100,0	83,5
Oxigenados (% en peso de CH ₂) - Media		
Otros alcoholes	0,01	0,00
Otros oxigenados	0,03	0,08

(continuación)

Selectividad en base de C (% en peso de CH ₂) - Media		
Parafinas C1-C4	0,1	0,1
C2=	0,0	0,0
C3=	0,5	0,3
C4=	89,9	93,9
i-Buteno	60,3	61,9
1-Buteno	5,0	6,1
2-Buteno	24,6	26,0
C5+ olef	4,8	2,7
C5+ paraf	1,9	1,1
Dienos	0,5	0,4
Aromáticos	0,5	0,2
Desconocido	1,6	1,1
C4 = distribución - Media		
i-Buteno	67,1	65,9
n-butenos	32,9	34,1
1-Buteno	5,5	6,5
2-Buteno	27,4	27,7

Ejemplo 3 (comparativo)

- 5 ▪ Este ejemplo ilustra que la presencia de aglutinante en el catalizador interfiere con la introducción de fósforo en la zeolita. El sólido obtenido por fosforación de la zeolita extruida por impregnación en húmedo usando la misma proporción en base de zeolita de los reactivos como en el caso del polvo (catalizador A, B), da lugar a un catalizador no selectivo para la deshidratación.
- 10 ▪ **Síntesis del catalizador C (comparativo):**
- 15 ▪ El sólido cocido al vapor de 25 g fue sometido a un contacto con una solución acuosa que contiene 3,8 g de H₃PO₄ (4,2ml de H₂O/1 g de zeolita), bajo condiciones de reflujo durante 2 h. Posteriormente, se introdujo 1 g de CaCO₃. El sólido resultante se separó de la solución, se secó a 110°C durante 16 h y se equilibró por cocción al vapor a 600 °C durante 2 h.
- 20 ▪ La muestra se identifica de aquí en adelante como **muestra C**.
- **Etanol a etileno usando el catalizador B y C para comparación**
- En estos ejemplos, 1 ml de catalizador, como gránulos de malla 35-45 y diluido en 9 ml de SiC de 0,5 mm, se carga en el reactor tubular. Una mezcla de 25 % en peso de etanol Surfin96 y 75 % en peso de agua se han procesado en el catalizador B y catalizador C en las mismas condiciones de deshidratación: presión de salida de 2 bares, una velocidad espacial horaria por peso referida a etanol crudo de 7 h⁻¹, flujo descendente, temperatura de entrada de 380°C.

Comparación	Catalizador B	Catalizador C (Comparativo)
SUMINISTRO	EtOH/H₂O (25/75%)	
P (bar)	2	2
T(°C)	380	380
WHSV (H-1)	7	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH ₂)	99,91	99,97
Selectividad en base de C (% en peso de CH₂)		
C ₂ =	98,3	97,4
C ₃ =	0,4	0,7
C ₄ + olefinas	0,6	1,3
C ₄ + parafinas	0,1	0,3

La tabla anterior muestra que el catalizador C produce productos más pesados (C₃=, C₄+) y una menor selectividad de etileno que el catalizador B.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador en un procedimiento de deshidratación para convertir isobutanol en la olefina correspondiente, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se fabrica mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en este orden:
 - 5 a) el fósforo es introducido en una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura en una cantidad de 0,5 a 30 % en peso,
 - b) la zeolita modificada con fósforo de la etapa a) es mezclada con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes que contienen sílice y arcillas,
 - 10 b)* la fabricación de un cuerpo de catalizador a partir de la mezcla b) bajo la forma de mezclas extruidas, esferas o píldoras,
 - d) una etapa de calcinación a una temperatura de 350 a 900 °C durante una duración de 1 a 48 h con vapor en una concentración de 10 a 90 % en volumen.
2. Uso según la reivindicación 2, en el que la cantidad de fósforo introducida en la zeolita en la etapa a) es de 0,5 a 9 %.
- 15 3. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la zeolita (o el tamiz molecular) contiene menos de 1.000 ppm en peso de sodio, menos de 1.000 ppm en peso de potasio y menos de 1.000 ppm en peso de hierro.
4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las estructuras de zeolita se seleccionan entre MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS, ZSM-48.
- 20 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la proporción de zeolita que contiene P es de 15 a 90 % en peso del catalizador.

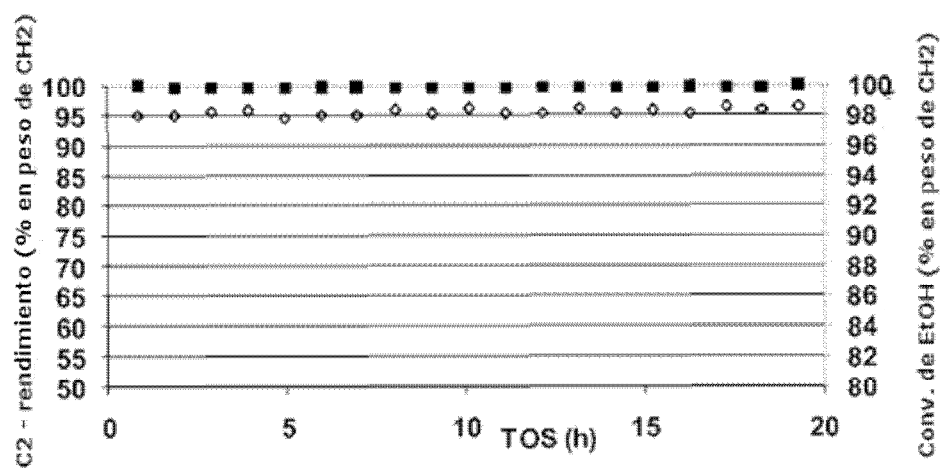


Figura 1

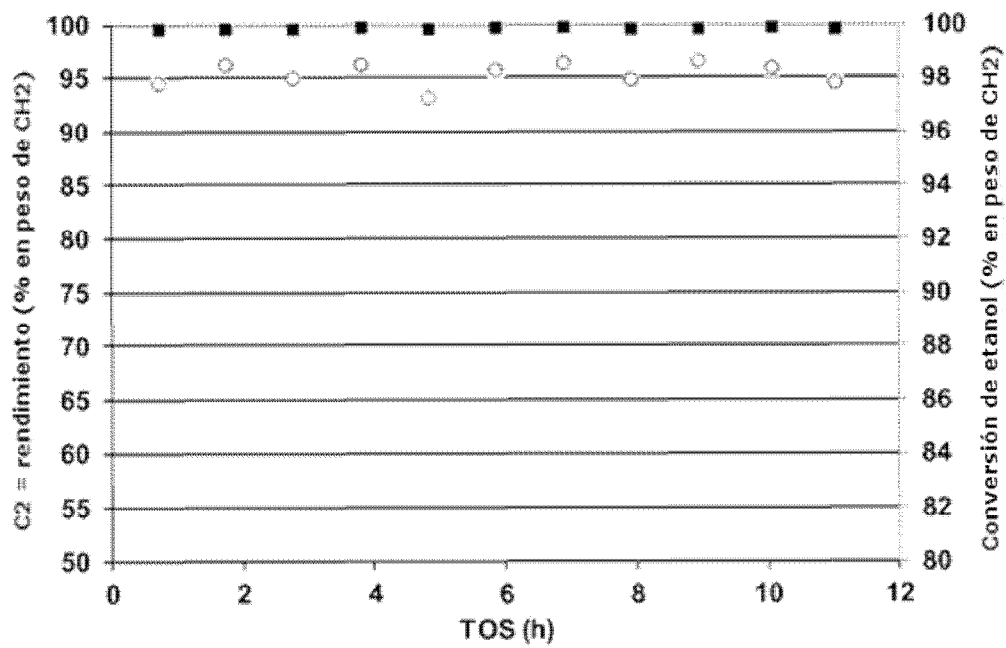


Figura 2