

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 581**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2015 PCT/EP2015/057263**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015 WO15150497**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2015 E 15713504 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3126312**

54 Título: **Proceso para preparar eteno**

30 Prioridad:

02.04.2014 EP 14163224

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

23.07.2018

73 Titular/es:

**TECHNIP E&C LIMITED (100.0%)
Witan Gate House 500-600 Witan Gate West
Milton Keynes, Buckinghamshire MK9 1BA, GB**

72 Inventor/es:

**PARTINGTON, STEPHEN ROY;
BROWN, NIGEL STEWART;
LEE, MICHAEL KEITH y
HOWARD, MARK JULIAN**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 676 581 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar eteno

5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para producir eteno mediante la deshidratación en fase de vapor de etanol usando un catalizador de heteropoliácido.

10 **[0002]** El eteno es un importante producto químico y monómero que tradicionalmente se ha producido industrialmente mediante vapor o craqueo catalítico de hidrocarburos derivados de petróleo crudo. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad creciente de encontrar procedimientos alternativos económicamente viables para fabricar este producto. En virtud de su disponibilidad inmediata a partir de la fermentación de la biomasa y las tecnologías basadas en el gas de síntesis, el etanol está emergiendo como una materia prima potencial importante de la que se puede fabricar eteno en el futuro.

15 **[0003]** La producción de eteno por la deshidratación química en fase de vapor de etanol es una reacción química bien conocida con la que se ha operado industrialmente durante muchos años (véase, por ejemplo, Kirk Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology (tercera edición), Volumen 9, páginas 411 a 413). Tradicionalmente, esta reacción se ha realizado en presencia de un catalizador de ácido tal como alúmina activada o ácido fosfórico soportado.

20 **[0004]** En los últimos años, se ha centrado la atención en encontrar catalizadores alternativos que tengan un rendimiento mejorado. Esto ha conducido al uso de catalizadores de heteropoliácido soportados, tales como los descritos en el documento EP1925363, que tienen el beneficio de mejor selectividad, productividad y formación de etano reducida después de la deshidratación de una materia prima que comprende etanol y etoxietano para la producción de eteno. Esto es deseable porque, en primer lugar, el etano es un subproducto no deseado y, en segundo lugar, su separación de eteno a gran escala es difícil y consume mucha energía. Los documentos relacionados WO 2007/063281 y WO 2007/003899 también describen modos de realizar la deshidratación de materias primas oxigenadas con catalizadores de heteropoliácido soportados.

30 **[0005]** En el proceso de deshidratación, una alimentación que comprende típicamente etanol, opcionalmente agua y otros componentes (por ejemplo, etoxietano) se alimenta continuamente a un reactor que contiene un lecho de catalizador de heteropoliácido y los productos se eliminan continuamente. En condiciones de estado estable, la alimentación que entra al reactor se convierte rápidamente cerca de la entrada en una mezcla en equilibrio de agua, etanol y etoxietano (el producto de una deshidratación de primera fase rápida de etanol). Dichos procesos se realizan típicamente a temperatura y presión elevadas. En procesos de deshidratación ilustrados que emplean catalizadores de heteropoliácido descritos en la técnica anterior, la temperatura de la reacción no supera los 240 °C, mientras que la suma de las presiones parciales de los reactivos es típicamente 2 MPa (es decir, que excluye presiones parciales de diluyentes inertes, tales como nitrógeno).

40 **[0006]** Se ha encontrado que la productividad en un proceso para producir eteno mediante la deshidratación en fase de vapor de etanol usando un catalizador de heteropoliácido se mejora operando a alta temperatura; en particular a temperaturas superiores a las ilustradas en la técnica anterior. Aunque ahora es deseable operar a las temperaturas lo más altas posibles para aumentar la productividad de eteno, mientras se mantiene una selectividad apropiada, un problema que hasta ahora no se ha reconocido se refiere a la desactivación del catalizador. Se ha encontrado que cuando se opera el proceso de deshidratación a alta temperatura, se agudiza la desactivación del catalizador de heteropoliácido. Sin desear quedar ligado a ninguna teoría particular, se cree que esto ocurre como resultado de reacciones secundarias indeseables con altas energías de activación, que contribuyen a la desactivación, haciéndose más frecuente como resultado de las temperaturas más altas que se usan.

50 **[0007]** Se sabe que la deshidratación de compuestos oxigenados puede conducir a la acumulación de carbono en catalizadores ácidos, tal como silicotúngstico-SiO₂, lo que conduce a la desactivación del catalizador. La deposición de carbono que conduce a la desactivación del catalizador se menciona, por ejemplo, en el documento WO 2008/138775. Ese documento informa de dicha desactivación en una deshidratación de compuestos oxigenados catalizada por heteropoliácidos realiza a presión atmosférica y que comprende el uso de una secuencia de alimentaciones en fase de vapor, incluyendo etanol en helio y éter dietílico en helio. Los resultados de desactivación obtenidos con respecto a una operación equivalente realizada a una presión elevada de 2,1 MPa (21 bar), es decir, la suma de las presiones parciales de los reactantes, excluidos los diluyentes/componentes inertes, se informaron como consistentes con los observados a la presión atmosférica. Esto sugiere que la fijación de carbono no se ve afectada por la presión de la operación.

60 **[0008]** La sustitución del catalizador en un sistema de deshidratación requiere una gran cantidad de mano de obra, tiene un coste significativo de materiales e implica la detención temporal de lo que probablemente sea un

proceso continuo, lo que tiene un impacto perjudicial en la producción del producto. En consecuencia, es probable que exista una mayor motivación para aceptar una productividad más moderada operando a una temperatura más baja a fin de beneficiarse de una mayor vida útil del catalizador.

5 **[0009]** Ahora se ha descubierto sorprendentemente que la vida útil del catalizador durante la operación a altas temperaturas se puede extender realizando el proceso de deshidratación a presiones más bajas que las ilustradas en la técnica anterior. Contrariamente a lo que se sugiere en la técnica anterior, al realizar la reacción de deshidratación a ciertas presiones intermedias, la temperatura de la reacción puede aumentarse para mejorar la productividad de eteno, sin exacerbar la desactivación del catalizador. Consecuentemente, la combinación particular de las características del proceso de acuerdo con la presente invención tiene el beneficio de maximizar la productividad en un proceso de deshidratación durante un tiempo de vida prolongado del catalizador.

15 **[0010]** De acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para la preparación de eteno mediante deshidratación química en fase vapor de una alimentación que comprende etanol (y preferiblemente agua y/o etoxietano), comprendiendo dicho proceso poner en contacto la alimentación con un catalizador de heteropoliácido soportado en un reactor, en el que la temperatura de alimentación es de al menos 250 °C y la presión en el interior del reactor es de al menos 0,80 MPa pero inferior a 1,80 MPa.

20 **[0011]** La referencia en el presente documento a la presión dentro del reactor corresponde a la suma de las presiones parciales de los reactantes, concretamente las de etanol y (si está presente) agua y etoxietano, así como la presión parcial del producto de etileno. A menos que se indique otra cosa en el presente documento, las presiones parciales de diluyentes inertes, tales como helio y nitrógeno, u otros componentes inertes se excluyen de la presión total declarada. Por lo tanto, la referencia a la presión del reactor en el presente documento es según la fórmula:

$$P_{\text{reactor}} = P_{\text{agua}} + P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}} + P_{\text{etileno}}$$

25 **[0012]** Como apreciará el experto, a menudo hay una caída de presión que se produce en un reactor de deshidratación entre el punto en el que la corriente de alimentación entra en el reactor y aquel donde la corriente de efluente sale del reactor. Por ejemplo, la presión de la corriente de alimentación puede ser de aproximadamente 1,4 MPa, mientras que la corriente de efluente puede estar a una presión de aproximadamente 1,0 MPa; correspondiente a una caída de presión de aproximadamente 0,4 MPa. Como consecuencia, existe, en diferente medida, un gradiente de presión interno que existe dentro del propio reactor. Por lo tanto, debe entenderse que la referencia en el presente documento a la "presión dentro del reactor", o la "presión interna del reactor", significa cualquier presión que esté dentro del intervalo de presión definido por el gradiente de presión interno mencionado anteriormente. Por lo tanto, la presión dentro del propio reactor se encuentra entre la presión de la corriente de alimentación y la presión de la corriente de efluente.

35 **[0013]** Se ha encontrado sorprendentemente que la combinación de condiciones operativas de acuerdo con la presente invención maximiza la productividad de eteno mientras que reduce significativamente el nivel de desactivación del catalizador de heteropoliácido que de otro modo resultaría de realizar la reacción a temperatura más alta que la convencional para este tipo de reacción. Los mecanismos por los que se cree que los heteropoliácidos soportados se desactivan incluyen: i) neutralización por cationes inorgánicos, tales como cationes de amoníaco/amonio, y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno; ii) deposición de carbono; y iii) descomposición del heteropoliácido en sus óxidos constituyentes.

45 **[0014]** La desactivación como resultado de la neutralización por cationes inorgánicos y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno puede mitigarse mediante el compromiso de las materias primas basadas en etanol en un procedimiento de limpieza para eliminar la especie neutralizante. Sin desear quedar ligado a ninguna teoría particular, se cree que las condiciones operativas de acuerdo con el proceso de la presente invención eliminan en gran medida cualquier desactivación del catalizador de heteropoliácido como resultado de la deposición y descomposición de carbono. Se cree que una menor presión de operación reduce la cantidad de especies adsorbidas en la superficie del catalizador, lo que puede conducir a la desactivación. Mientras tanto, operar a presiones superiores a la atmosférica, por ejemplo, a presiones de al menos aproximadamente 0,80 MPa dentro del reactor, se cree que ayuda a reducir la deposición de carbono. Como consecuencia, la vida útil del catalizador se extiende significativamente, lo que tiene claros beneficios económicos relacionados con la reutilización y el reemplazo del catalizador, así como la reducción de los desechos. Las condiciones operativas de la presente invención corresponden, por lo tanto, a una ventana estrecha dentro de la cual se evita la desactivación significativa del catalizador, mientras que se promueve la productividad del etileno.

50 **[0015]** Se cree que la deshidratación de la materia prima de acuerdo con la presente invención (Chem. Eng Comm. 1990, 95, 27 a 39) procede por deshidratación directa en olefina(s) y agua (Ecuación 1); o a través de un intermedio éter (Ecuaciones 2 y 3).



[0016] También se ha informado de la conversión directa del éter en dos moles de olefina y agua (Chem. Eng. Res. and Design 1984, 62, 81 a 91). Todas las reacciones mostradas anteriormente son típicamente catalizadas por ácidos de Lewis y/o Bronsted. La ecuación 1 muestra la eliminación directa endotérmica de etanol con respecto a eteno y agua; compitiendo con la Ecuación 1 se encuentran las Ecuaciones 2 y 3, es decir, la reacción de eterificación exotérmica (Ecuación 2), y la eliminación endotérmica de etoxietano para producir eteno y etanol (Ecuación 3). Sin embargo, en general se dice que la reacción de deshidratación de etanol en eteno es endotérmica.

[0017] La presente invención proporciona un proceso para la preparación de eteno mediante deshidratación química en fase vapor de una alimentación que comprende etanol (y preferiblemente que comprende además agua y/o etoxietano), comprendiendo dicho proceso poner en contacto la alimentación con un catalizador de heteropoliácido soportado en un reactor, en el que la temperatura de alimentación es de al menos 250 °C y la presión en el interior del reactor es de al menos 0,80 MPa pero inferior a 1,80 MPa.

[0018] Preferiblemente, la cantidad de agua en la alimentación del proceso de la presente invención es como máximo aproximadamente del 50 % en peso, más preferiblemente como máximo aproximadamente del 20 % en peso, mucho más preferiblemente como máximo aproximadamente del 10 % en peso, o incluso como máximo aproximadamente 7 % en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación de reactante. Preferiblemente, la cantidad de agua en la corriente de alimentación de reactante es al menos aproximadamente del 0,1 % en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente del 0,5 % en peso y mucho más preferiblemente al menos aproximadamente del 1 % en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación de reactante.

[0019] La corriente de producto líquido que sigue a la eliminación de olefinas comprende principalmente etanol, éter dietílico y agua sin reaccionar. Los solicitantes han encontrado que es particularmente preferible reciclar la porción principal de los alcoholes y éteres de nuevo al reactor de deshidratación en fase de vapor después de la eliminación del subproducto de agua.

[0020] En algunas realizaciones de la invención, la alimentación comprende un diluyente inerte, no condensable. En otras realizaciones, se añade un diluyente inerte, no condensable, por el lecho de catalizador, o entre múltiples lechos de catalizador dispuestos en serie o en paralelo, si se usan. Los diluyentes preferidos comprenden nitrógeno, helio, eteno y/o hidrocarburos saturados, por ejemplo, hexanos, 2-metilpropano o n-butano. Mucho más preferiblemente, el diluyente de alimentación se selecciona de nitrógeno y/o helio.

[0021] Con respecto a las condiciones operativas preferidas adicionales del proceso de la presente invención, la temperatura de alimentación para la reacción de deshidratación es preferiblemente al menos aproximadamente 252 °C, más preferiblemente la temperatura de alimentación para la reacción es al menos aproximadamente 255 °C, incluso más preferiblemente la temperatura de alimentación para la reacción es al menos aproximadamente 260 °C, incluso aún más preferiblemente la temperatura de alimentación para la reacción es al menos aproximadamente 280 °C. Mucho más preferiblemente, la temperatura de alimentación para la reacción es al menos aproximadamente 300 °C. El límite superior de la temperatura de alimentación está por debajo de la temperatura a la que la selectividad para eteno se ve afectada negativamente y/o una que es demasiado energética. Preferiblemente, el límite superior de la temperatura de alimentación es aproximadamente 350 °C, más preferiblemente aproximadamente 325 °C. Por lo tanto, los intervalos de temperatura de alimentación preferidos para la reacción de deshidratación incluyen: a) de al menos aproximadamente 252 °C a aproximadamente 350°C; b) de al menos aproximadamente 252 °C a aproximadamente 325 °C; c) de al menos aproximadamente 255 °C a aproximadamente 350 °C; d) de al menos aproximadamente 255 °C a aproximadamente 325 °C; e) de al menos aproximadamente 260 °C a aproximadamente 350 °C; f) de al menos aproximadamente 260 °C a aproximadamente 325 °C; g) de al menos aproximadamente 280 °C a aproximadamente 350 °C; h) de al menos aproximadamente 280 °C a aproximadamente 325 °C; i) de al menos aproximadamente 300 °C a aproximadamente 350 °C; y j) de al menos aproximadamente 300 °C a aproximadamente 325 °C.

[0022] En una realización preferida, el reactor tiene una presión interna de aproximadamente 0,90 MPa a aproximadamente 1,60 MPa. Más preferiblemente, el reactor tiene una presión interna de aproximadamente 0,95 MPa a aproximadamente 1,30 MPa. Mucho más preferiblemente, el reactor tiene una presión interna de aproximadamente 1,00 MPa a aproximadamente 1,20 MPa.

5 Preferiblemente, la presión de la corriente de alimentación es de aproximadamente 1,00 MPa a aproximadamente 1,80 MPa, más preferiblemente la presión de la corriente de alimentación es de aproximadamente 1,20 MPa a aproximadamente 1,60 MPa, y mucho más preferiblemente la presión de la corriente de alimentación es de aproximadamente 1,30 MPa a aproximadamente 1,50 MPa, por ejemplo, aproximadamente 1,40 MPa. Preferiblemente, la presión de la corriente de efluente es de aproximadamente 0,80 MPa a aproximadamente 1,40 MPa, más preferiblemente la presión de la corriente de efluente es de aproximadamente 0,85 MPa a aproximadamente 1,20 MPa, y mucho más preferiblemente la presión de la corriente de efluente es de aproximadamente 0,90 MPa a aproximadamente 1,10 MPa, por ejemplo, aproximadamente 1,00 MPa.

[0023] De acuerdo con la presente invención, cualquiera de los intervalos de temperatura mencionados anteriormente puede tomarse junto con cualquiera de los intervalos de presión descritos anteriormente en el presente documento.

[0024] El término "heteropoliácido", tal como se usa en el presente documento y a lo largo de toda la descripción de la presente invención, se considera que incluye, entre otras; sales alcali, alcalinotérreas, de amonio, ácidos libres, sales de catión voluminosas y/o sales metálicas (donde las sales pueden ser sales completas o parciales) de heteropoliácidos. Por lo tanto, los heteropoliácidos adecuados para la presente invención pueden ser aniones complejos de alto peso molecular que comprenden átomos de metal polivalente unidos a oxígeno. Típicamente, cada anión comprende de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de metal polivalente unidos a oxígeno. Los átomos de metal polivalente, conocidos como átomos periféricos, rodean uno o más átomos centrales de una manera simétrica. Los átomos periféricos pueden ser uno o más de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tántalo, o cualquier otro metal polivalente. Los átomos centrales son preferiblemente silicio o fósforo, pero, como alternativa, pueden comprender uno cualquiera de una gran diversidad de átomos de los Grupos I-VIII en la tabla periódica de elementos. Estos incluyen cobre, berilio, cinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, circonio, vanadio, azufre, telurio, manganeso de níquel, platino, torio, hafnio, cerio, arsénico, vanadio, iones de antimonio, telurio y yodo. Los heteropoliácidos adecuados incluyen heteropoliácidos Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Los ejemplos específicos de heteropoliácidos adecuados son los siguientes:

ácido 18-tungstosilícico	- H ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
ácido 12-tungstosilícico	- H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
ácido 12-tungstosilícico	- H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
Hydrogenotungstosilicato de cesio	- Cs ₃ H[SiW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O

35 y las sales de ácidos libres o parciales de los siguientes ácidos de heteropoliácidos:

Tungstosulfato de monopotasio	- KH ₅ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
Ácido 12-tungstosilícico monosódico	- NaK ₃ [SiW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
Tungstosulfato potásico	- K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
Molibdodifosfato de amonio	- (NH ₄) ₆ [P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
Fosfato de potasio y molibdodivanadio	- K ₅ [PMoV ₂ O ₄₀].xH ₂ O

[0025] Además, se pueden emplear mezclas de diferentes heteropoliácidos y sales. Los heteropoliácidos preferidos para su uso en el proceso descrito por la presente invención son uno o más heteropoliácidos que se basan en las estructuras de Keggin o Wells-Dawson; más preferiblemente, el heteropoliácido elegido para su uso en el proceso descrito por la presente invención es uno o más de los siguientes: ácido heteropolitungstístico (tal como ácido silicotungstístico y ácido fosfotungstístico), ácido silicomolibdístico y ácido fosfomolibdístico. Mucho más preferiblemente, el heteropoliácido elegido para su uso en el proceso descrito por la presente invención es uno o más ácidos silicotungstísticos, por ejemplo, ácido 12-tungstosilícico (H₄[SiW₁₂O₄₀].xH₂O).

[0026] Preferiblemente, los heteropoliácidos empleados de acuerdo con la presente invención pueden tener pesos moleculares de más de aproximadamente 700 y menos de aproximadamente 8.500, preferiblemente más de aproximadamente 2.800 y menos de aproximadamente 6.000. Dichos heteropoliácidos también incluyen complejos diméricos.

[0027] El catalizador soportado se puede preparar convenientemente disolviendo el heteropoliácido elegido en un disolvente adecuado, donde los disolventes adecuados incluyen disolventes polares tales como agua, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas y aldehídos; siendo el agua destilada y/o el etanol los disolventes más

- preferibles. La solución ácida resultante tiene una concentración de heteropoliácido que está comprendida preferiblemente entre aproximadamente el 10 y aproximadamente el 80 % en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 70 % en peso, y mucho más preferiblemente de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 % en peso. Esta solución se añade luego al soporte elegido (o como alternativa, el soporte se sumerge en la solución). El volumen real de solución ácida añadida al soporte no está restringido, y por lo tanto, puede ser suficiente para lograr humedad incipiente o impregnación húmeda, donde la impregnación húmeda (es decir, la preparación usando un volumen de solución ácida en exceso con respecto al volumen de poro de soporte), es el procedimiento preferido para los fines de la presente invención.
- 5
- 10 **[0028]** El heteropoliácido soportado resultante se puede modificar, y después se pueden formar varias sales de heteropoliácido en la solución acuosa antes o durante la impregnación de la solución ácida sobre el soporte, sometiendo el heteropoliácido soportado a un contacto prolongado con una solución de una sal metálica adecuada o mediante la adición de ácido fosfórico y/u otros ácidos minerales.
- 15 **[0029]** Cuando se usa una sal metálica soluble para modificar el soporte, la sal se toma en la concentración deseada, con la solución de heteropoliácido. El soporte se deja luego en remojo en dicha solución ácida durante una duración adecuada (por ejemplo, unas pocas horas), opcionalmente con agitación o circulación periódica, después de lo cual se filtra, usando medios adecuados, para eliminar cualquier exceso de ácido.
- 20 **[0030]** Cuando la sal es insoluble, se prefiere impregnar el catalizador con HPA y luego valorar con el precursor de sal. Este procedimiento puede mejorar la dispersión de la sal HPA. También se pueden emplear otras técnicas tales como la impregnación al vacío.
- 25 **[0031]** El soporte impregnado puede luego lavarse y secarse. Esto se puede lograr usando cualquier técnica de separación convencional, incluyendo, por ejemplo, decantación y/o filtración. Una vez recuperado, el soporte impregnado puede secarse, preferiblemente colocando el soporte en un horno a temperatura elevada. Como alternativa, o adicionalmente, se puede emplear un desecador. A escala comercial, esta etapa de secado a menudo se consigue mediante una purga de gas inerte caliente tal como nitrógeno, donde se ha usado un disolvente inflamable para la impregnación, o aire, donde se ha usado un disolvente acuoso para la impregnación.
- 30 **[0032]** La cantidad de heteropoliácido impregnado en el soporte resultante está adecuadamente en el intervalo de aproximadamente el 10 % en peso a aproximadamente el 80 % en peso y preferiblemente de aproximadamente el 20 % en peso a aproximadamente el 50 % en peso basado en el peso total del heteropoliácido y el soporte. El peso del catalizador en el secado y el peso del soporte usado, pueden usarse para obtener el peso del ácido en el soporte deduciendo este último del anterior, dando la carga de catalizador como "g de heteropoliácido/kg de catalizador". La carga de catalizador en "g de heteropoliácido/litro de soporte" también puede calcularse usando la densidad aparente conocida o medida del soporte. La carga catalítica preferida de heteropoliácido es de aproximadamente 150 a aproximadamente 600 g de heteropoliácido/kg de catalizador.
- 35 **[0033]** De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la carga de heteropoliácido promedio por área superficial del catalizador de heteropoliácido soportado seco es de más de aproximadamente 0,1 micromoles/m².
- 40 **[0034]** Cabe señalar que los estados de oxidación polivalentes y los estados de hidratación de los heteropoliácidos indicados anteriormente y como se representan en las fórmulas típicas de algunos compuestos específicos solo se aplican al ácido nuevo antes de que se impregne en el soporte, y especialmente antes de que se someta a las condiciones del proceso de deshidratación. El grado de hidratación del heteropoliácido puede afectar a la acidez del catalizador soportado y, por lo tanto, su actividad y selectividad. Por lo tanto, cualquiera de estas acciones del proceso de impregnación y deshidratación puede cambiar el estado de hidratación y oxidación de los
- 45 metales en los heteropoliácidos, es decir, las especies catalíticas reales utilizadas, en las condiciones de proceso dadas, pueden no producir los estados de hidratación/oxidación de los metales. metales en los heteropoliácidos utilizados para impregnar el soporte. Naturalmente, por lo tanto, es de esperar que dichos estados de hidratación y oxidación también puedan ser diferentes en los catalizadores agotados después de la reacción.
- 50 **[0035]** De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la cantidad de cloruro presente en/sobre dicho catalizador soportado en heteropoliácido es menor de aproximadamente 40 ppm, preferiblemente menor de aproximadamente 25 ppm y mucho más preferiblemente menor de aproximadamente 20 ppm.
- 55 **[0036]** El catalizador de heteropoliácido soportado usado en el proceso de la presente invención puede ser un catalizador nuevo o un catalizador usado previamente. Por lo tanto, en una realización, al menos una porción del catalizador de heteropoliácido soportado se ha empleado previamente en un proceso para la preparación de un eteno a partir de una alimentación que comprende etanol (y opcionalmente agua y etoxietano). Por ejemplo, al
- 60

menos una porción del heteropoliácido de catalizador soportado puede derivar de un extracto de heteropoliácido de un catalizador utilizado previamente, es decir, de un material parcialmente desactivado.

[0037] De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el catalizador soportado de heteropoliácido es un catalizador soportado de ácido heteropolitúngstico que tiene la siguiente característica:

$$PV > 0,6 - 0,3 \times [\text{carga de HPA/área superficial de catalizador}]$$

en la que PV es el volumen de poro del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado y seco (medida en ml/g de catalizador); la carga de HPA es la cantidad de heteropoliácido presente en el catalizador de heteropoliácido soportado seco (medida en micromoles por gramo de catalizador) y el área superficial del catalizador es el área superficial del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado y seco (medida en m² por gramo de catalizador).

[0038] Los soportes de catalizador adecuados pueden estar en forma de polvo o, como alternativa, pueden estar en una forma granular, o en forma de microesferas, una forma esférica o como extrudados (incluyendo partículas conformadas) e incluyen, pero sin limitación, arcillas, bentonita, tierra de diatomeas, titania, carbono activado, aluminosilicatos, por ejemplo montmorillonita, alúmina, sílice-alúmina, cogeles de silicatitania, cogeles de sílice-circonia, alúmina recubierta con carbono, zeolitas, óxido de cinc, óxidos pirolizados a la llama. Los soportes pueden ser óxidos mixtos, óxidos neutros o débilmente básicos. Se prefieren los soportes de sílice, tales como los soportes y soportes de gel de sílice producidos por la hidrólisis de llama de SiCl₄. Los soportes preferidos están sustancialmente libres de metales o elementos extraños que podrían afectar negativamente a la actividad catalítica del sistema. Por lo tanto, los soportes de sílice adecuados son al menos aproximadamente un 99 % p/p puros. Las impurezas ascienden a menos de aproximadamente el 1 % p/p, preferiblemente menos de aproximadamente el 0,60 % p/p y mucho más preferiblemente menos de aproximadamente el 0,30 % p/p. El volumen de poro del soporte es preferiblemente más de aproximadamente 0,50 ml/g y preferiblemente más de aproximadamente 0,8 ml/g.

[0039] Los soportes de sílice adecuados incluyen, pero sin limitación, cualquiera de los siguientes: Grace Davison Davicat® Grade 57, Grace Davison Davicat® 1252, Grace Davison Davicat® SI 1254, Fuji Silysia CariAct® Q15, Fuji Silysia CariAct® Q10, Degussa Aerolyst® 3045 y Degussa Aerolyst® 3043. El diámetro promedio de las partículas de soporte es de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 mm, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 mm. Sin embargo, estas partículas pueden triturarse y tamizarse en tamaños más pequeños, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 mm a aproximadamente 2 mm, si se desea.

[0040] El radio medio de poro (antes de la impregnación con el heteropoliácido) del soporte es de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 Å, preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 175 Å, más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 Å y mucho más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 Å. El área superficial BET está preferiblemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 600 m²/g y mucho más preferiblemente entre aproximadamente 150 y aproximadamente 400 m²/g.

[0041] El área superficial BET, el volumen de poro, la distribución de tamaño de poro y el radio medio de poro se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno determinada a 77K usando un analizador de adsorción volumétrica estático TRISTAR 3000 de Micromeritics. El procedimiento usado fue una aplicación de los procedimientos British Standard BS4359:Parte 1:1984 "Recommendations for gas adsorption (BET) methods" y BS7591:Parte 2:1992, "Porosity and pore size distribution of materials" - Method of evaluation by gas adsorption. Los datos resultantes se redujeron utilizando el procedimiento BET (en el intervalo de presión 0,05-0,20 P/Po) y el procedimiento Barrett, Joyner & Halenda (BJH) (para diámetros de poro de 20-1000 Å) para obtener el área superficial y la distribución del tamaño de poro respectivamente.

[0042] Las referencias adecuadas para los procedimientos de reducción de datos anteriores son Brunauer, S, Emmett, P H, & Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) y Barrett, E P, Joyner, LG & Halenda P P, J. Am Chem. Soc., 1951 73 373-380.

[0043] Las muestras de los soportes y catalizadores se eliminaron por gasificación durante 16 horas a 120 °C a un vacío de 0,7 Pa (5 x 10⁻³ Torr) antes del análisis.

[0044] La presente descripción también proporciona el uso de un reactor que tiene una presión interna de al menos aproximadamente 0,80 MPa pero inferior a aproximadamente 1,80 MPa, en una deshidratación química en fase de vapor de una alimentación que comprende etanol (y preferiblemente que comprende además agua y etoxietano) y que tiene una temperatura de alimentación de al menos aproximadamente 250 °C en presencia de un catalizador de heteropoliácido soportado, para prevenir o reducir la desactivación del catalizador de heteropoliácido soportado. Las temperaturas preferidas de la alimentación en este aspecto de la presente descripción son las

5 mismas que las descritas anteriormente. Preferiblemente, se proporciona el uso de una presión de aproximadamente 0,90 MPa a aproximadamente 1,60 MPa dentro del reactor. Más preferiblemente, se proporciona el uso de una presión de aproximadamente 0,95 MPa a aproximadamente 1,30 MPa dentro del reactor. Mucho más preferiblemente, se proporciona el uso a una presión de aproximadamente 1,00 MPa a aproximadamente 1,20 MPa dentro del reactor. Las presiones de corriente de alimentación y efluente preferidas en este aspecto de la presente descripción son las mismas que las descritas anteriormente en el presente documento.

10 **[0045]** La presente descripción también proporciona un procedimiento para prevenir o reducir la desactivación de un catalizador de heteropoliácido soportado cuando se usa en la preparación de eteno mediante deshidratación química en fase de vapor de una alimentación que comprende etanol (y preferiblemente que comprende además agua y etoxietano) en un reactor, en el que la alimentación tiene una temperatura de al menos aproximadamente 250 °C, comprendiendo dicho procedimiento mantener o ajustar la presión dentro del reactor para que sea al menos aproximadamente 0,80 MPa pero menor de aproximadamente 1,80 MPa. Las temperaturas preferidas de la alimentación en este aspecto de la presente descripción son las mismas que las descritas anteriormente. Preferiblemente, la presión se mantiene a, o se ajusta a, una presión de aproximadamente 0,90 MPa a aproximadamente 1,60 MPa dentro del reactor. Más preferiblemente, la presión se mantiene a, o se ajusta a, una presión de aproximadamente 0,95 MPa a aproximadamente 1,30 MPa dentro del reactor. Mucho más preferiblemente, la presión se mantiene a, o se ajusta a, una presión de aproximadamente 1,00 MPa a aproximadamente 1,20 MPa dentro del reactor. Las presiones de corriente de alimentación y efluente preferidas en este aspecto de la presente descripción son las mismas que las descritas anteriormente en el presente documento.

[0046] La presente invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos y con referencia a las siguientes figuras:

25 FIGURA 1: Representación gráfica de la productividad de etileno frente al tiempo de exposición del catalizador a una corriente de alimentación a 260 °C; y
FIGURA 2: Representación gráfica de la temperatura (y presión) en la productividad de etileno.

30 Preparación del catalizador

[0047] Se usó un catalizador de ácido silicotúngstico (STA) para realizar las reacciones de deshidratación de acuerdo con los siguientes ejemplos.

35 **[0048]** Se usó un soporte de sílice puro con un área superficial de 147 m²/g, un volumen de poro de 0,84 ml/g y un diámetro medio de poro de 230 Å para la preparación del catalizador de STA. El catalizador se preparó añadiendo sílice (512 g) a una solución de ácido silicotúngstico (508 g) en agua (1249 g). Una vez que la solución de ácido silicotúngstico había impregnado completamente los poros del soporte, la solución en exceso se drenó, por gravedad, del soporte y luego se secó y se trituró hasta un tamaño de partícula de 100 a 200 µm antes de cargarse en el tubo del reactor.

40 **[0049]** La carga de STA en el soporte de catalizador como STA.6H₂O, en peso seco, se estimó que era del 24,5 % p/p, basándose en el peso ganado por la sílice durante la preparación del catalizador.

45 Reacciones de deshidratación en fase de vapor

[0050] Una masa de catalizador de STA (como se indica en la tabla 1 a continuación) preparada de acuerdo con el procedimiento anterior se cargó en un tubo de reactor que tenía un lecho isotérmico y se presurizó a 0,501 MPa bajo flujo de gas inerte (nitrógeno y helio). El catalizador se calentó a 2 °C/min a 240 °C bajo un nitrógeno combinado (0,01500 mol/h) y flujo de helio (0,00107 mol/h) y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas antes de enfriarse a 150 °C.

50 **[0051]** Se añadió entonces etanol (0,04084 mol/h) al flujo de nitrógeno/helio y la temperatura se aumentó de 2 °C/min a 225 °C. Una vez a 225 °C, la presión de alimentación se incrementó a una velocidad de 0,1 MPa/min de modo que la presión dentro del reactor se aumentó al valor dado en la Tabla 1. Una vez a la presión deseada, se añadieron los reactivos de éter dietílico y agua al flujo de etanol, helio y nitrógeno. En este punto, los flujos de los componentes de alimentación se ajustaron para dar etanol (0,02677 mol/h), éter dietílico (0,00776 mol/h), agua (0,00297 mol/h), helio (0,00106 mol/h) y nitrógeno (0,01479 mol/hora).

60 **[0052]** Una vez que el rendimiento del catalizador se estabilizó a 225 °C, típicamente después de aproximadamente 100 horas, la temperatura del catalizador, que es la misma que la temperatura de alimentación en este reactor particular, se aumentó a 260 °C y la productividad de etileno se controló frente al tiempo mediante análisis de GC en línea. Los resultados de los experimentos de deshidratación a presión variable se presentan en la

Tabla 1 a continuación, que muestra la productividad del etileno del reactor disminuyendo con el tiempo en la corriente.

Tabla 1

Ejemplo	Masa del catalizador (mg)	Tiempo en la corriente a 260 °C (h)	Temperatura (°C)	Presión total (MPa)	Productividad de etileno (mol/kg de catalizador/h)
Ejemplo 1	13,6	1,68	260	1,430	867
Ejemplo 1	13,6	48,93	260	1,430	743
Ejemplo 1	13,6	82,65	260	1,430	708
Ejemplo 1	13,6	109,64	260	1,430	678
Ejemplo 1	13,6	184,07	260	1,430	553
Ejemplo 2	13,6	3,47	260	1,430	684
Ejemplo 2	13,6	43,87	260	1,430	643
Ejemplo 2	13,6	84,25	260	1,430	607
Ejemplo 2	13,6	111,17	260	1,430	596
Ejemplo comparativo 1	13,7	1,99	260	2,858	497
Ejemplo comparativo 1	13,7	49,69	260	2,858	339
Ejemplo comparativo 1	13,7	83,41	260	2,858	210
Ejemplo comparativo 1	13,7	110,3	260	2,858	114
Ejemplo comparativo 1	13,7	184,79	260	2,858	4
Ejemplo comparativo 2	13,7	1,57	260	2,858	501
Ejemplo comparativo 2	13,7	48,87	260	2,858	280
Ejemplo comparativo 2	13,7	82,67	260	2,858	183
Ejemplo comparativo 2	13,7	109,67	260	2,858	63
Ejemplo comparativo 2	13,7	183,83	260	2,858	7
Ejemplo comparativo 3	13,5	6,62	260	2,858	494
Ejemplo comparativo 3	13,5	46,95	260	2,858	342
Ejemplo comparativo 3	13,5	80,65	260	2,858	170
Ejemplo comparativo 3	13,5	114,26	260	2,858	83
Ejemplo comparativo 3	13,5	181,49	260	2,858	5
Ejemplo comparativo 4	13,6	2,82	260	2,858	388
Ejemplo comparativo 4	13,6	43,2	260	2,858	289
Ejemplo comparativo 4	13,6	83,59	260	2,858	102
Ejemplo comparativo 4	13,6	110,52	260	2,858	17

5 [0053] Los resultados en la tabla 1, que se representan gráficamente en la figura 1, ilustran los beneficios del proceso de la invención con respecto a la vida útil del catalizador. Resulta evidente a partir de la figura 1 que la productividad de etileno sigue siendo elevada con los ejemplos 1 y 2, que se realizan a una presión de acuerdo con la presente invención en una reacción de deshidratación a alta temperatura (260 °C) durante un período de tiempo significativamente mayor en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4, que se realizan a presiones no acordes con la presente invención.

10 [0054] En particular, en un proceso de deshidratación a alta temperatura (260 °C), la productividad de etileno disminuye sustancialmente con los ejemplos comparativos 1 a 4 después de solo 100 horas de tiempo de reacción a alta temperatura. Esto es indicativo de una desactivación de catalizador sustancial. Además, como se desprende a partir de la figura 1, se observa una desactivación de catalizador casi completa con los ejemplos comparativos 1 a 4 después de 180 horas de tiempo de reacción a temperatura elevada.

15 [0055] Además, los resultados en la tabla 1 también demuestran que los ejemplos 1 y 2 tienen productividades de etileno máximas significativamente mayores (867 y 684 g/kg de catalizador/hora respectivamente) en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 4 (497, 501, 494 y 388 g/kg de catalizador/hora, respectivamente). Por lo tanto, resulta evidente que la combinación particular de temperatura y presión del proceso de deshidratación de acuerdo con la presente invención aumenta la productividad de etileno y reduce la desactivación del catalizador.

20 [0056] En un conjunto adicional de experimentos, se realizaron reacciones de deshidratación con el mismo catalizador de STA de la misma manera que se ha descrito anteriormente, aparte de después del período de estabilización a 225 °C, la temperatura de reacción se modificó a 220, 240, 260, 280 o 295 °C y se controló la productividad de etileno frente al tiempo mediante análisis de GC en línea. Los resultados de estos experimentos adicionales de deshidratación se presentan en la tabla 2 a continuación, que muestran también un beneficio para la

productividad de etileno cuando se trabaja de acuerdo con la presente invención.

Tabla 2

Ejemplo	Masa del catalizador (mg)	Tiempo en la corriente a temperatura (h)	Temperatura (°C)	Presión total (MPa)	Productividad de etileno (mol/kg de catalizador/h)
Ejemplo A*	13,7	2	225	2,858	42
Ejemplo A*	13,6	3,94	240	2,858	109
Ejemplo A*	13,7	1,99	260	2,858	497
Ejemplo A*	13,7	5,09	280	2,858	1058
Ejemplo A*	13,6	7,41	295	2,858	1326
Ejemplo B*	13,69	1,69	225	2,858	39
Ejemplo B*	13,69	1,57	260	2,858	501
Ejemplo C*	13,6	1,36	220	1,430	100
Ejemplo C*	13,6	1,37	225	1,430	152
Ejemplo C*	13,6	1,68	225	1,430	140
Ejemplo C*	13,6	4,73	225	1,430	125
Ejemplo C*	13,6	6,2	225	1,430	119
Ejemplo C*	13,6	4,72	240	1,430	313
Ejemplo C	13,6	1,68	260	1,430	867
Ejemplo C	13,6	6,19	280	1,430	1463
Ejemplo D*	13,5	6,62	225	2,858	28
Ejemplo D*	13,5	6,62	260	2,858	494
Ejemplo E*	13,6	1,36	220	2,144	46
Ejemplo E*	13,6	1,37	225	2,144	85
Ejemplo E*	13,7	2,56	225	2,144	67
Ejemplo E*	13,6	4,66	225	2,144	64
Ejemplo E*	13,6	6,65	225	2,144	65
Ejemplo E*	13,6	4,2	240	2,144	208
Ejemplo E*	13,7	2,1	260	2,144	695
Ejemplo E*	13,6	6,2	280	2,144	1460
Ejemplo F*	13,6	6	220	1,430	94
Ejemplo F*	13,6	2,63	225	1,430	147
Ejemplo F	13,6	3,47	260	1,430	684
Ejemplo G*	13,6	2,82	260	2,858	388

* = no pertenece a la invención

5 **[0057]** Los resultados en la tabla 2, que se representan gráficamente en la figura 2, ilustran los beneficios del proceso de la invención con respecto a la productividad de etileno. Como se desprende de la figura 2, la productividad de etileno se aumenta generalmente aumentando la temperatura a la que se realiza el proceso de deshidratación, para todas las presiones ensayadas. Sin embargo, lo que también resulta evidente a partir de la figura 2 es que realizar la reacción de deshidratación a una presión de acuerdo con la presente invención (por ejemplo, como en el caso de los ejemplos C y F) conduce a productividades de etileno superiores en comparación con reacciones realizadas a alta presión (por ejemplo, ejemplos A y G).

15 **[0058]** La mención de cualquier documento no es una admisión de que sea técnica anterior con respecto a cualquier invención divulgada o reivindicada en el presente documento o que solo, o en cualquier combinación con cualquier otra referencia o referencias, enseñe, sugiera o describa dicha invención.

20 **[0059]** Aunque se han ilustrado y descrito realizaciones particulares de la presente invención, será obvio para los expertos en la técnica que se pueden realizar diversos cambios y modificaciones diferentes sin apartarse del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la preparación de eteno por deshidratación química en fase de vapor de una alimentación que comprende etanol, comprendiendo dicho proceso poner en contacto un catalizador de heteropoliácido soportado en un reactor con la alimentación, en el que la temperatura de alimentación es de al menos 250 °C y la presión dentro del reactor es al menos 0,80 MPa pero menos de 1,80 MPa.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el proceso se realiza a una temperatura de alimentación de al menos 252 °C, preferiblemente en el que la temperatura de alimentación es al menos 255 °C, más preferiblemente en el que la temperatura de alimentación es al menos 260 °C; incluso más preferiblemente en el que la temperatura de alimentación es al menos 280 °C; e incluso más preferiblemente aún en el que la temperatura de alimentación es al menos 300 °C.
- 15 3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el límite superior de la temperatura de alimentación es 350 °C; preferiblemente en el que el límite superior de la temperatura de alimentación es 325 °C.
- 20 4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la presión dentro del reactor es de 0,90 MPa a 1,60 MPa; preferiblemente en el que la presión dentro del reactor es de 0,95 MPa a 1,30 MPa; y mucho más preferiblemente en el que la presión dentro del reactor es de 1,00 MPa a 1,20 MPa.
- 25 5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la presión de la corriente de alimentación es de 1,00 MPa a 1,80 MPa; preferiblemente en el que la presión de la corriente de alimentación es de 1,20 MPa a 1,60 MPa; y más preferiblemente en el que la presión de la corriente de alimentación es de 1,30 MPa a 1,50 MPa, por ejemplo 1,40 MPa.
- 30 6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la presión de la corriente de efluente es de 0,80 MPa a 1,40 MPa; preferiblemente en el que la presión de la corriente de efluente es de 0,85 MPa a 1,20 MPa; y más preferiblemente en el que la presión de la corriente de efluente es de 0,90 MPa a 1,10 MPa, por ejemplo 1,00 MPa.
- 35 7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la alimentación comprende además agua y/o etoxietano.
- 40 8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador se proporciona en forma de uno o más lechos de catalizador en el reactor.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el catalizador se proporciona en forma de lechos de catalizador múltiples, preferiblemente en el que los lechos de catalizador múltiples se disponen en serie o en paralelo.
- 45 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que al menos uno de los uno o más lechos de catalizador es un lecho fijo tubular o un lecho fluido.
- 50 11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la cantidad de heteropoliácido en el catalizador de heteropoliácido soportado está en el intervalo del 10 % en peso al 50 % en peso basado en el peso total del catalizador de heteropoliácido soportado.
- 55 12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que al menos una porción del catalizador de heteropoliácido soportado se ha empleado previamente en un proceso para la preparación de un eteno a partir de una alimentación que comprende etanol y preferiblemente que comprende además agua y etoxietano.
13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador de heteropoliácido soportado es un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado.
- 60 14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el catalizador heteropolitúngstico soportado es un catalizador de ácido silicotúngstico soportado, preferiblemente ácido 12-tungstosilícico ($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$).
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado tiene la siguiente característica:

ES 2 676 581 T3

$$PV > 0,6 - 0,3 \times [\text{carga de HPA/área superficial de catalizador}]$$

5 en la que PV es el volumen de poro del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado y seco (medida en ml/g de catalizador); la carga de HPA es la cantidad de heteropoliácido presente en el catalizador de heteropoliácido soportado seco (medida en micromoles por gramo de catalizador) y el área superficial del catalizador es el área superficial del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado y seco (medida en m² por gramo de catalizado).

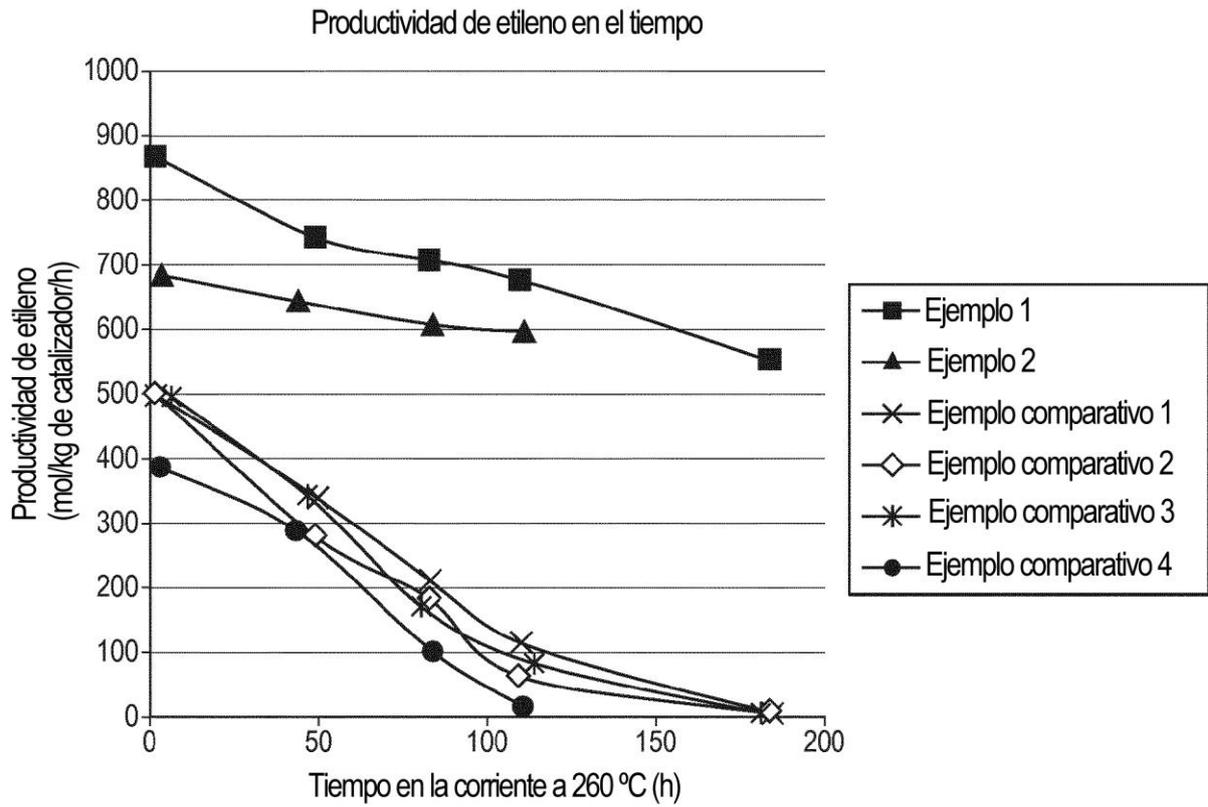


FIG. 1

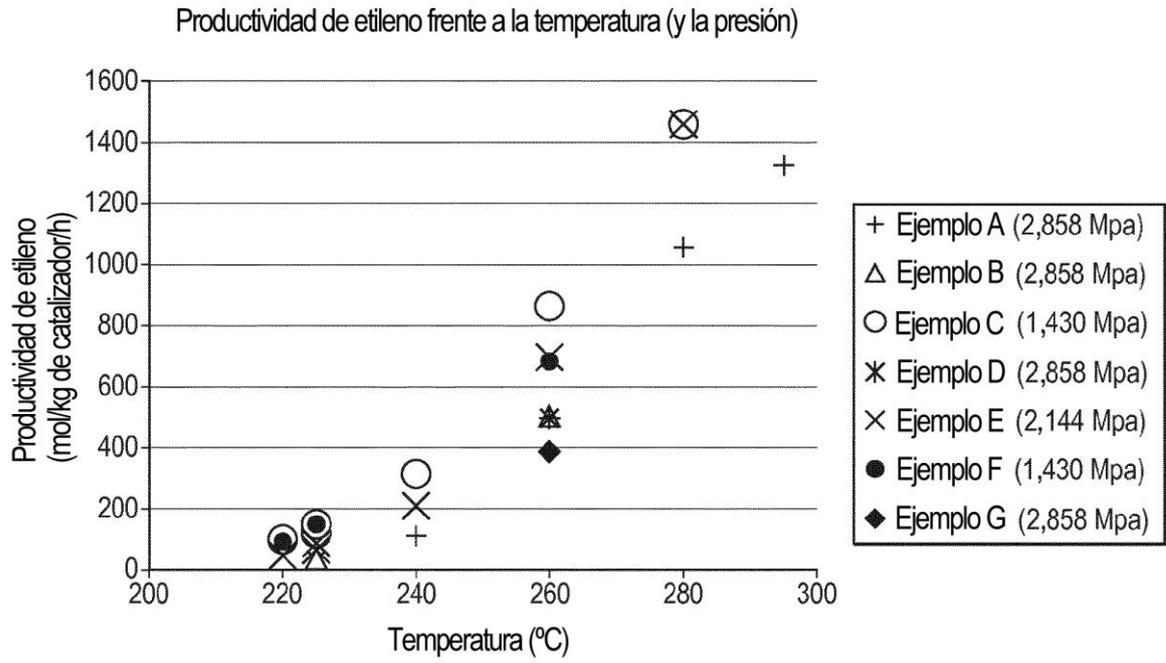


FIG. 2