

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 724**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20	(2006.01)
C07C 11/04	(2006.01)
C07C 11/02	(2006.01)
B01J 27/28	(2006.01)
B01J 38/06	(2006.01)
C07C 1/24	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2011 PCT/GB2011/000184**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11104494**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2011 E 11704825 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2539303**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un alqueno**

30 Prioridad:

24.02.2010 EP 10250327

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

12.02.2019

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

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 699 724 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 para la preparación de un alqueno

5 La presente invención se refiere a la preparación de alquenos a partir de compuestos oxigenados utilizando un catalizador de heteropoliácido soportado.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para el tratamiento de catalizadores de ácido heteropolitúngstico soportados útiles en la preparación de alquenos a partir de compuestos oxigenados.

10 El etileno y otros alquenos son importantes productos químicos básicos y son materiales de partida útiles para numerosos productos químicos, incluidos productos poliméricos, tales como polietileno. Tradicionalmente, los alquenos, tales como etileno, se han producido mediante craqueo con vapor o craqueo catalítico de hidrocarburos derivados del petróleo crudo. Sin embargo, como el petróleo crudo es un recurso finito, hay interés en encontrar procedimientos alternativos económicamente viables para producir alquenos, en particular etileno, que pueden usar materiales de alimentación no derivados del petróleo crudo.

En los últimos años, la búsqueda de materiales alternativos para la producción de alquenos ha llevado a la producción de alquenos mediante la deshidratación de alcoholes, tales como metanol y etanol, que pueden producirse mediante la fermentación de, por ejemplo, azúcares, almidones y/o materiales celulósicos o, alternativamente, se puede producir a partir de gas de síntesis.

20 El documento US 5.177.114 describe un procedimiento para la conversión de gas natural en hidrocarburos líquidos de grado de gasolina y/u olefina(s) mediante la conversión del gas natural a un gas de síntesis, y la conversión del gas de síntesis en metanol crudo y/o dimetil éter y además la conversión del metanol crudo/dimetil éter a gasolina y olefina(s).

30 El documento US 5.817.906 describe un procedimiento para producir olefina u olefinas ligeras a partir de una materia prima oxigenada cruda que comprende alcohol y agua. El procedimiento emplea dos etapas de reacción. En primer lugar, el alcohol se convierte, utilizando una reacción con destilación, a un éter. El éter se hace pasar posteriormente a una zona de conversión de compuestos oxigenados que contiene un catalizador de metalaluminosilicato para producir una corriente de olefinas ligeras.

35 El documento EP 1792885 describe un procedimiento para la producción de etileno a partir de una materia prima que comprende etanol. Los catalizadores basados en heteropoliácidos se describen como adecuados para la deshidratación de la materia prima de etanol.

40 El documento WO 2008/138775 A1 describe un procedimiento para la deshidratación de uno o más alcoholes, cuyo procedimiento comprende poner en contacto uno o más alcoholes en presencia de uno o más éteres con un catalizador de heteropoliácido soportado.

45 El documento US 4.398.050 describe la síntesis de una corriente mixta de alcoholes y purificación para dar una mezcla de etanol y propanol, que es posteriormente deshidratada a 0,05-0,1 MPa, 350-500°C (ejemplo 1). El documento US 4.398.050 describe específicamente Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $AlPO_4$ y $Ca_3(PO_4)_2$ como ejemplos de catalizadores de deshidratación adecuados, indicándose que el óxido de aluminio o fosfato de calcio alcalinizados son catalizadores preferidos.

50 Se ha observado que la deshidratación de alcoholes para producir alquenos, en particular, la deshidratación de etanol a etileno, también puede dar lugar a la formación de alcanos. Se requieren alquenos de alta pureza para usar en muchos procedimientos químicos, tales como en la producción de polímeros; por lo tanto, puede ser necesario eliminar alcanos de composiciones de producto alqueno antes de su uso. La eliminación de alcanos de alquenos, por ejemplo, la eliminación de etano de producto de etileno, puede ser muy intenso y costoso en recursos.

55 El documento US 4.232.179 describe cómo el etanol se puede deshidratar en reactores adiabáticos. Los ejemplos, con sílice/alúmina, y alúmina, muestran que el contenido de etano en el producto de etileno está en el intervalo de 0,09 a 7,91% en peso; esto es inaceptable para la producción de polietileno sin purificación adicional.

60 El documento WO 2008/062157 A1 describe un catalizador de heteropoliácido soportado; un procedimiento para la producción de alquenos a partir de compuestos oxigenados en presencia de dicho catalizador; y, el uso de dicho catalizador en un procedimiento para producir alquenos a partir de compuestos oxigenados a una mayor productividad al tiempo que reduce la formación de alcanos.

65 El documento WO 02/102508 A2 describe un catalizador para usar en la producción de un éster de ácido carboxílico alifático inferior mediante la reacción de una olefina inferior y un éster de ácido alifático inferior en fase gaseosa, cuyo catalizador ha disminuido en la actividad por el uso, se regenera por calentamiento para recuperar la actividad. El catalizador regenerado se reutiliza para la producción de un éster de ácido carboxílico alifático inferior.

El documento JP 2008-284508 describe un procedimiento para preparar un catalizador para usar en la producción de ácido metacrílico, comprendiendo dicho catalizador un compuesto heteropoliácido que contiene fósforo y molibdeno y comprendiendo dicho procedimiento comprende la calcinación en presencia de un gas oxidante, seguido de calcinación en presencia de un no gas oxidante.

La presente invención proporciona un procedimiento mejorado para la producción de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado en presencia de un catalizador de heteropoliácido; en particular, un procedimiento mejorado para la producción de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado en términos de selectividad de alcano.

De este modo, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactivo que comprende al menos un reactivo de compuesto oxigenado y agua con un catalizador de heteropoliácido soportado a una temperatura de al menos 170°C, en el que el procedimiento se inicia utilizando un procedimiento de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:

- (i) calentar el catalizador de heteropoliácido soportado hasta una temperatura de al menos 220°C;
- (ii) mantener el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220°C durante un tiempo suficiente para eliminar el agua unida del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado; y
- (iii) mantener a la vez el catalizador de heteropoliácido soportado de la etapa (ii) a una temperatura de al menos 220°C, poniendo en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado con la corriente de alimentación de reactivo que tiene una temperatura de al menos 220°C.

El catalizador de heteropoliácido soportado utilizado en el procedimiento de la presente invención puede ser un catalizador nuevo o un catalizador gastado y/o utilizado previamente, si el catalizador es un catalizador gastado y/o usado previamente, antes de la etapa (i) del procedimiento, el catalizador de heteropoliácido soportado se trata preferiblemente calentando el catalizador de heteropoliácido soportado hasta una temperatura de al menos 220°C y pasando vapor sobre el catalizador de heteropoliácido soportado calentado, seguido de calentamiento del catalizador de heteropoliácido soportado tratado con vapor hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra.

La presente invención proporciona además un procedimiento para el tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado para usar en la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende las etapas:

- (a) calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado hasta una temperatura de al menos 220°C y pasar vapor sobre dicho catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado; y
- (b) calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado tratado según la etapa (a) hasta al menos 220°C en una atmósfera anhidra.

El catalizador de heteropoliácido soportado utilizado en el procedimiento de preparación de la presente invención comprende un heteropoliácido soportado en un soporte de catalizador adecuado.

El término "heteropoliácido", tal como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos de heteropoliácido en forma de un ácido libre o en forma de una sal del heteropoliácido, tal como sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio, sales de cationes voluminosos y/o sales de metal (donde las sales pueden ser sales completas o sales parciales) de heteropoliácidos.

El anión del heteropoliácido comprende habitualmente 12-18 átomos de metal polivalente unido a oxígeno, conocidos como los átomos periféricos, que rodean uno o más del átomo central de una manera simétrica. Los átomos periféricos se seleccionan adecuadamente entre molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tantalio y combinaciones de los mismos. Los átomos centrales son preferiblemente silicio o fósforo; alternativamente, los átomos centrales pueden comprender uno cualquiera de una gran variedad de átomos de los Grupos I-VIII de la Tabla Periódica de los elementos, tales como cobre, berilio, zinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, zirconio, vanadio, azufre, telurio, níquel, manganeso, platino, torio, hafnio, telurio y yodo. Los heteropoliácidos adecuados incluyen heteropoliácidos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff.

Preferiblemente, el componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado es un ácido heteropolitúngstico, que es un heteropoliácido en donde los átomos periféricos son átomos de tungsteno. Los ácidos heteropolitúngsticos preferidos para usar en el procedimiento de la presente invención son cualquiera los basados en las estructuras de Keggin o Wells-Dawson.

Entre los ejemplos de ácidos heteropolitúngsticos adecuados se incluyen: ácido 18-tungstofosfórico ($H_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$); ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$); ácido 12-tungstosilícico ($H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$); hidrogenotungstosilicato de cesio ($Cs_3H[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$); tungstofosfato monopotásico ($KH_5[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$); ácido 12-tungstosilícico monosódico ($NaK_3[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$); y, tungstofosfato de potasio

($K_6[P_2W_{18}O_{62}].xH_2O$). También se pueden utilizar mezclas de dos o más ácidos heteropolitúngsticos y sales diferentes.

5 Más preferiblemente, el componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado se selecciona entre ácido silicotúngstico, ácido fosfotúngstico y mezclas de los mismos, por ejemplo, ácido 12-tungstosilícico ($H_4[SiW_{12}O_{40}].xH_2O$), ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}].xH_2O$), y mezclas de los mismos; incluso más preferiblemente, el heteropoliácido es un ácido silicotúngstico; lo más preferiblemente el heteropoliácido es ácido 12-tungstosilícico.

10 Preferiblemente, el heteropoliácido empleado en la presente invención tiene un peso molecular de más de 700 y menos de 8500, preferiblemente más de 2800 y menos de 6000. Dichos heteropoliácidos también incluyen complejos diméricos de los mismos.

15 El estado de hidratación de los heteropoliácidos puede variar dependiendo de varios factores, tales como la temperatura, y se conocen diversos estados de hidratación para heteropoliácidos. Habitualmente, el estado de hidratación de los heteropoliácidos disminuye al aumentar la temperatura; es decir, el número de moléculas de agua unidas al heteropoliácido disminuye al aumentar la temperatura. Por lo tanto, se espera que el estado de hidratación del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado utilizado en el procedimiento de la presente invención, antes de que haya sido sometido al procedimiento de puesta en marcha, sea al menos uno; es decir, el componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado tiene al menos una molécula de agua unida al mismo.

25 El catalizador de heteropoliácido soportado utilizado en el procedimiento de la presente invención puede prepararse convenientemente mediante la formación primero de una solución de heteropoliácido disolviendo un heteropoliácido en un disolvente adecuado, habitualmente polar, y a continuación impregnando un soporte de catalizador adecuado con la solución de heteropoliácido. Entre los ejemplos de disolventes adecuados se incluyen agua, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos y mezclas de los mismos, siendo agua, etanol y mezclas de los mismos los disolventes preferidos.

30 La cantidad de heteropoliácido en el soporte del catalizador está habitualmente en el intervalo del 10% en peso al 80% en peso basado en el peso del catalizador de heteropoliácido soportado, preferiblemente en el intervalo del 15% en peso al 60% en peso, más preferiblemente en el intervalo del 20% en peso al 50% en peso. Preferiblemente, la carga promedio de heteropoliácido por área de superficie del catalizador de heteropoliácido soportado es al menos 0,1 micromoles/m².

35 El soporte del catalizador usado en el catalizador de heteropoliácido soportado puede ser cualquier soporte de catalizador adecuado conocido en la técnica. Entre los ejemplos de materiales adecuados para el soporte del catalizador se incluyen mordenitas (por ejemplo montmorillonita), arcillas, bentonita, tierra de diatomeas, óxido de titanio, carbono activado, alúmina, sílice, sílice-alúmina, cogeles de sílice-óxido de titanio, cogeles de sílice-óxido de zirconio, alúmina recubierta de carbono, zeolitas, óxido de zinc y óxidos pirolizados a la llama. Se prefieren los soportes de catalizador a base de sílice, tales como soportes de gel de sílice y soportes producidos mediante la hidrólisis a la llama de $SiCl_4$.

45 La forma del soporte del catalizador no es crítica para la presente invención, por ejemplo el soporte del catalizador puede estar en forma en polvo, una forma granular, una forma peletizada, una forma esférica o en forma de un producto extruido.

50 Entre los ejemplos de catalizadores adecuados y materiales de soporte de catalizador que pueden ser utilizados en los catalizadores de heteropoliácido soportados, así como las preparaciones de dichos catalizadores y soportes, se describen en el documento WO 2008/062157 A1.

La corriente de alimentación de reactivo utilizado en el procedimiento de la presente invención comprende al menos un reactivo de compuesto oxigenado y agua.

55 Preferiblemente, el componente reactivo de compuesto oxigenado de la corriente de alimentación de reactivo, también denominado en este documento como el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado, que se utiliza en el procedimiento de la presente invención es un alcohol y/o un derivado de alcohol. Los derivados de alcohol preferidos que se pueden usar en el procedimiento de la presente invención son éteres; por lo tanto, el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado utilizados en el procedimiento de la presente invención es preferiblemente un alcohol y/o un derivado éter del mismo. Preferiblemente, el alcohol o alcoholes y/o derivado o derivados de los mismos en el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado del procedimiento de la presente invención son los alcoholes alifáticos monohídricos que tienen de dos a seis átomos de carbono y/o derivados de éter de los mismos. Más preferiblemente, el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado del procedimiento de la presente invención se seleccionan entre etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, t-butanol, éter dietílico, éter dipropílico, éter diisopropílico, éter di-n-butílico, éter di-t-butílico, etoxipropano, etoxiisopropano, etoxi-n-butano, etoxi-t-butano, propoxiisopropano, propoxi-n-butano, propoxi-t-butano, isopropoxi-n-butano, isopropoxi-t-butano, n-butoxi-t-butano y mezclas de los

5 mismos. Incluso más preferiblemente, el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado del procedimiento de la presente invención son etanol y/o derivados del mismo, en particular etanol y/o éter dietílico. Más preferiblemente, los reactivos de compuesto oxigenado del procedimiento de la presente invención son etanol y éter dietílico, es decir, la corriente de alimentación de reactivo utilizada en el procedimiento de la presente invención comprende etanol, éter dietílico y agua.

10 En una realización particular de la presente invención, el componente reactivo de compuesto oxigenado de la corriente de alimentación de reactivo utilizado en el procedimiento de la presente invención es una composición de compuesto oxigenado que comprende al menos un 95% en peso de etanol y/o éter dietílico, basado en la cantidad total de compuestos oxigenados, más preferiblemente al menos un 98% en peso de etanol y/o éter dietílico, lo más preferiblemente, al menos un 99,5% en peso% de etanol y/o éter dietílico.

15 Preferiblemente, la cantidad de agua en la corriente de alimentación de reactivo del procedimiento de la presente invención es como máximo del 50 % en peso, más preferiblemente como máximo del 20% en peso, lo más preferiblemente como máximo el 10% en peso, incluso como máximo el 5% en peso, basado en el peso total de agua y del compuesto oxigenado en la corriente de alimentación de reactivo. Preferiblemente, la cantidad de agua en la corriente de alimentación de reactivo es de al menos el 0,1% en peso, más preferiblemente al menos el 0,5% en peso y lo más preferiblemente al menos el 1% en peso, basado en el peso total de agua y de compuesto oxigenado en la corriente de alimentación reactivo.

20 Según una realización preferida de la presente invención, las condiciones operativas bajo las que se lleva a cabo el procedimiento de deshidratación son tales que el procedimiento de deshidratación siempre se realiza en un estado en fase de vapor.

25 La temperatura a la que se lleva a cabo el procedimiento de deshidratación de acuerdo con la presente invención (el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado) es de al menos 170°C, preferiblemente en el intervalo de 180 a 270°C, más preferiblemente en el intervalo de 190 a 260°C y, lo más preferiblemente, en el intervalo de 200 a 250°C.

30 La presión a la que se lleva a cabo el procedimiento de deshidratación según la presente invención (el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado) es preferiblemente una presión en el intervalo de 0,1 MPa a 4,5 MPa, más preferiblemente a una presión en el intervalo de 1,0 MPa a 3,5 MPa, y lo más preferiblemente a una presión en el intervalo de 1,0 MPa a 2,8 MPa.

35 La composición del producto del procedimiento de la presente invención comprende habitualmente alquenos, reactivo o reactivos de compuesto oxigenado sin reaccionar (por ejemplo, alcoholes), éteres, agua y alcanos.

40 Habitualmente, los alquenos se separan de la composición del producto y el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado sin reaccionar (por ejemplo, alcoholes) y éteres son preferiblemente reciclados de nuevo al procedimiento de la presente invención. Habitualmente, al menos parte del agua de la composición de producto también se recicla de nuevo al procedimiento de la presente invención junto con el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado sin reaccionar y éteres.

45 Debido a que los alquenos y sus correspondientes alcanos tienen puntos de ebullición relativamente próximos, la composición de alqueno que se separa de la composición del producto a menudo contiene los alcanos correspondientes que se han producido. Por lo tanto, es altamente deseable minimizar la cantidad de alcanos producidos durante la preparación de alquenos a partir de compuestos oxigenados.

50 Se ha encontrado inesperadamente que la cantidad de alcanos producidos durante el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactivo que comprende al menos un reactivo de compuesto oxigenado y agua con un catalizador de heteropoliácido soportado a una temperatura de al menos 170°C, varía dependiendo de la forma en que se inicia el procedimiento. Por lo tanto, al iniciar el procedimiento utilizando un procedimiento de puesta en marcha descrito en el presente documento, es posible proporcionar un procedimiento en el que la cantidad de alcanos producidos se controla a un bajo nivel relativo a los procedimientos iniciados usando un catalizador de heteropoliácido soportado, en el que dicho catalizador no ha sido sometido a un tratamiento para eliminar el agua unida del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado.

60 Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactivo que comprende al menos un reactivo de compuesto oxigenado y agua con un catalizador de heteropoliácido soportado a una temperatura de al menos 170°C, en el que el procedimiento se inicia utilizando un procedimiento de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:

65 (i) calentar el catalizador de heteropoliácido soportado hasta una temperatura de al menos 220°C;

(ii) mantener el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220°C durante un tiempo suficiente para eliminar el agua unida del componente heteropoliácido del

catalizador de heteropoliácido soportado; y

(iii) mantener a la vez el catalizador de heteropoliácido soportado de la etapa (ii) a una temperatura de al menos 220°C, poniendo en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado con la corriente de alimentación de reactivo que tiene una temperatura de al menos 220°C.

5 Debido a la naturaleza de heteropoliácidos, el procedimiento para la preparación de catalizadores de heteropoliácido soportados y la carga de dichos catalizadores en una zona de reacción, el componente heteropoliácido casi seguro que va a estar expuesto al agua (tal como la humedad en la atmósfera) en condiciones en las que puede unirse al componente heteropoliácido y así el estado de hidratación del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado antes de calentar el catalizador de heteropoliácido soportado en la etapa (i) del procedimiento de puesta en marcha estará por encima de cero (es decir el componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado tiene moléculas de agua unidas químicamente al mismo). De este modo, en el procedimiento de la presente invención, el catalizador de heteropoliácido soportado antes de someterse al procedimiento de puesta en marcha de la presente invención es un catalizador de heteropoliácido soportado en el que el componente heteropoliácido del mismo tiene un estado de hidratación por encima de cero.

Aunque no se desea estar ligado por la teoría, se cree al realizar las etapas (i) y (ii) del procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente, se elimina el agua que está unida al componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado, y que al menos parte del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado se reduce para estar en el estado de hidratación cero (es decir, el componente heteropoliácido que no tiene moléculas de agua unidas). Por lo tanto, por el término "eliminar el agua unida del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado" se quiere decir que al menos parte del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado ha reducido su estado de hidratación a cero; más preferiblemente al menos el 50% en peso del catalizador de heteropoliácido soportado ha reducido su estado de hidratación a cero; más preferiblemente al menos el 75% en peso del catalizador de heteropoliácido soportado ha reducido su estado de hidratación a cero. Así, al menos parte del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado tiene un estado de hidratación cero (que no tiene moléculas de agua unidas) cuando se pone en contacto con el reactivo de compuesto oxigenado o la corriente de alimentación de reactivo.

30 Aunque el procedimiento para preparar alquenos a partir de compuestos oxigenados usando un catalizador de heteropoliácido soportado se puede realizar bajo condiciones que conducirían a/mantendrían un estado de hidratación del componente heteropoliácido de uno o más (es decir, el componente heteropoliácido que tiene al menos una molécula de agua unida), se cree que la propensión para el procedimiento para producir alcanos se incrementa con el aumento de la cantidad del componente heteropoliácido que no está en el estado de hidratación cero durante el inicio del procedimiento.

Por lo tanto, una vez que el procedimiento para preparar alquenos a partir de compuestos oxigenados usando un catalizador de heteropoliácido soportado se ha iniciado mediante el procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente, la temperatura de reacción se puede ajustar a una temperatura inferior a 220°C, sin aumentar significativamente la cantidad de alcano o alcanos producidos.

Preferiblemente, cualquiera o ambas de la etapa (i) y la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente se lleva a cabo bajo una corriente de gas inerte. Por el término "gas inerte", tal como se usa en el presente documento, se entiende un gas que no se consume en la reacción del procedimiento de la presente invención y no se consume mediante cualquier otro procedimiento que puede catalizarse por el catalizador de heteropoliácido soportado. Entre los ejemplos de gases inertes adecuados están nitrógeno, argón, helio, metano y dióxido de carbono. Preferiblemente, el gas inerte se selecciona de nitrógeno, argón y helio, más preferiblemente, el gas inerte es nitrógeno. Por el término "corriente de gas inerte", tal como se usa en el presente documento, se entiende que la atmósfera bajo la cual se lleva a cabo la etapa es un gas inerte que está siendo constantemente eliminado y se repone con gas inerte nuevo (o reciclado) (es decir, un flujo de gas). Por ejemplo, la "corriente de gas inerte" es preferiblemente una corriente de gas nitrógeno.

Por lo tanto, la etapa (i) y/o la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente se llevan a cabo preferiblemente bajo una corriente de gas nitrógeno.

La temperatura a la que el catalizador de heteropoliácido soportado se calienta en la etapa (i) y se mantiene en la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente es de al menos 220°C. Se pueden utilizar temperaturas más altas ya que esto puede aumentar la velocidad a la que se elimina el agua unida del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado. Por lo tanto, se prefiere que la temperatura a la que el catalizador de heteropoliácido soportado se caliente en la etapa (i) y se mantiene en la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente sea mayor que 220°C; por ejemplo, se pueden utilizar convenientemente temperaturas de al menos 230°C, al menos 240°C, o incluso al menos 250°C. En una realización preferida de la presente invención, la temperatura a la que el catalizador de heteropoliácido soportado se calienta en la etapa (i) y se mantiene en la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha es de al menos 240°C. Preferiblemente, la temperatura a la que el catalizador de heteropoliácido soportado se calienta en la etapa

(i) y se mantiene en la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha es como máximo de 450°C, más preferiblemente como máximo 400°C, incluso más preferiblemente como máximo 350°C.

5 La cantidad de tiempo que el catalizador de heteropoliácido soportado se mantiene a una temperatura de al menos 220°C en la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha es suficiente para eliminar al menos una parte de, preferiblemente la mayor parte de, más preferiblemente todo, el agua unida del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado. Debido a que la eliminación del agua unida del componente heteropoliácido de un catalizador de heteropoliácido soportado es endotérmica, la persona experta será capaz de determinar cuando dicho procedimiento se está produciendo y/o cuando la eliminación del agua unida del
10 componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado es completa mediante el control del flujo de calor y la pérdida de peso del catalizador durante la etapa (i) y la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha; o, cuando la etapa (i) y la etapa (ii) se llevan a cabo bajo una corriente de gas inerte, mediante el control de la cantidad de agua presente en el flujo de gas de salida.

15 Preferiblemente, la etapa (ii) se lleva a cabo durante un tiempo suficiente tal que la eliminación de agua del componente heteropoliácido ya no se puede detectar.

20 En una realización de la presente invención, la cantidad de tiempo que el catalizador de heteropoliácido soportado se mantiene a una temperatura de al menos 220°C en la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha es de al menos 1 hora, preferiblemente de al menos 2 horas, más preferiblemente de al menos 5 horas, incluso más preferiblemente de al menos 10 horas, lo más preferiblemente de al menos 20 horas.

25 Debido a que temperaturas más altas pueden aumentar la velocidad a la que se elimina el agua unida del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado, es preferible mantener el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) a la temperatura de al menos 220°C en la etapa (ii) durante más tiempo cuando se utilizan temperaturas más bajas en comparación a cuando se utilizan temperaturas más altas. Por lo tanto, en una realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 220°C durante al menos 10 horas, más preferiblemente al menos 20 horas. En otra realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 230°C durante al menos 5 horas, más preferiblemente al menos 10 horas. En aún otra realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 240°C durante al menos 2 horas, más preferiblemente al menos 5 horas. En aún otra
30 realización específica de la presente invención, en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene preferiblemente a una temperatura de al menos 250°C durante al menos 1 hora, más preferiblemente al menos 2 horas.

35 Aunque no se desea estar ligado por la teoría, se cree que a temperaturas de al menos 220°C, cualquier agua presente en la atmósfera en la que el catalizador de heteropoliácido soportado está presente no se unirá al componente heteropoliácido del catalizador y no evitará que se elimine el agua que ya se puede haber unido al componente heteropoliácido.

40 Por lo tanto, tanto la etapa (i) como la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha se pueden realizar bajo una atmósfera hidratada o anhidra. Por el término "atmósfera anhidra" se entiende una atmósfera que pueda ser considerada por el experto en la materia como que no contiene esencialmente agua en relación con el procedimiento de la presente invención; preferiblemente, por el término "atmósfera anhidra", tal como se usa en el presente documento, se quiere decir una atmósfera que no contiene más de 5 ppmv de agua. Por el término "atmósfera hidratada" se entiende una atmósfera que pueda ser considerada por el experto en la materia como que contiene
45 agua en relación con el procedimiento de la presente invención; preferiblemente, por el término "atmósfera hidratada", tal como se usa en el presente documento, quiere decir una atmósfera que contiene más de 5 ppmv de agua.

50 El uso de una atmósfera anhidra no es esencial, ya que se ha encontrado que la presencia de agua durante el procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente no cambia significativamente la cantidad de alcano producido durante el procedimiento para la preparación de alquenos a partir de compuestos oxigenados utilizando un catalizador de heteropoliácido soportado nuevo en comparación con cuando el procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente se lleva a cabo bajo una atmósfera anhidra.

55 En una realización preferida de la presente invención, la etapa (i) y la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha se realizan bajo una atmósfera anhidra.

60 Sin embargo, dado que se cree que el agua no se unirá al componente heteropoliácido a temperaturas de al menos 220°C, en una realización alternativa de la presente invención, en particular cuando se utiliza un catalizador de heteropoliácido soportado nuevo, la etapa (i) y/o la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha se realizan en
65

presencia de agua; por ejemplo la etapa (i) puede realizarse en condiciones anhidras y la etapa (ii) puede realizarse en presencia de agua, o viceversa.

5 Por el término "catalizador de heteropoliácido soportado nuevo", se entiende un catalizador de heteropoliácido soportado que anteriormente no ha sido empleado como catalizador en ninguna reacción, es decir, no es un catalizador gastado o regenerado. Por el término "regenerado" cuando se usa en relación con un catalizador de heteropoliácido soportado, se quiere decir un catalizador de heteropoliácido soportado cuya eficiencia en el procedimiento de la presente invención es menor de lo deseado que posteriormente se ha tratado para aumentar la eficacia del catalizador en el procedimiento de la presente invención. El término "eficacia en el procedimiento de la presente invención" se utiliza para abarcar uno o más de la actividad del catalizador, la selectividad de alqueno y la selectividad de alcano. Independientemente, es deseable una alta actividad del catalizador en el procedimiento de la presente invención; es deseable una alta selectividad de alqueno en el procedimiento de la presente invención; y, es deseable una baja selectividad de alcano en el procedimiento de la presente invención.

15 En aún otra realización alternativa de la presente invención, la etapa (i) y la etapa (ii) del procedimiento de puesta en marcha se realizan inicialmente bajo una atmósfera anhidra, seguido de la adición de agua antes de la etapa (iii) del procedimiento de puesta en marcha.

20 El contacto del catalizador de heteropoliácido soportado con la corriente de alimentación de reactivo en la etapa (iii) del procedimiento de puesta en marcha puede realizarse opcionalmente de una manera por etapas, por ejemplo, poniendo en contacto inicialmente el componente agua de la corriente de alimentación de reactivo con el catalizador de heteropoliácido soportado, seguido de la adición del reactivo o reactivos de compuesto oxigenado al componente agua para formar la corriente de alimentación de reactivo, o viceversa.

25 En una realización preferida de la presente invención, la etapa (iii) del procedimiento de puesta en marcha se realiza en dos etapas:

(iiia) mientras se mantiene el catalizador de heteropoliácido soportado de la etapa (ii) a una temperatura de al menos 220°C, poner en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado con agua que tiene una temperatura de al menos 220°C; y

30 (iiib), mientras se mantiene el catalizador heteropoliácido soportado de la etapa (iiia) a una temperatura de al menos 220°C, introducir el reactivo de compuesto oxigenado en el agua de la etapa (iiia) para formar la corriente de alimentación de reactivo.

35 Antes de emplear el catalizador de heteropoliácido soportado en el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado de la presente invención, el catalizador de heteropoliácido soportado opcionalmente puede ser tratado por calentamiento a una temperatura de al menos 220°C y el paso de vapor sobre el catalizador de heteropoliácido soportado calentado, seguido de calentamiento del catalizador de heteropoliácido soportado tratado con vapor hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra. Preferiblemente, el calentamiento inicial del catalizador de heteropoliácido soportado hasta una temperatura de al menos 220°C en este tratamiento opcional se lleva a cabo bajo una atmósfera anhidra.

40 Este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido soportado se puede realizar convenientemente antes de la etapa (i) del procedimiento de puesta en marcha. Alternativamente, el tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido soportado se puede realizar durante las etapas (i) y (ii) del procedimiento de puesta en marcha. En tal realización, la etapa (i) se realiza bajo una atmósfera anhidra, y durante la etapa (ii) de vapor se hace pasar sobre el catalizador de heteropoliácido soportado se calienta seguido por mantener el catalizador a una temperatura de menos 220°C bajo una atmósfera anhidra.

50 Preferiblemente, la atmósfera anhidra para el procedimiento de puesta en marcha o para el tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido soportado es una atmósfera de gas inerte anhidra, más preferiblemente una corriente de gas inerte; habitualmente, la atmósfera anhidra es una corriente de gas nitrógeno.

55 Este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido soportado antes de emplear dicho catalizador en el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado de la presente invención se puede realizar en un catalizador nuevo o un catalizador que se ha utilizado previamente en el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado. En particular, se ha encontrado que este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido soportado antes de emplear dicho catalizador en el procedimiento de la presente invención es particularmente beneficioso cuando el catalizador heterogéneo soportado para ser utilizado en el procedimiento de la presente invención se ha empleado previamente en un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado; en particular, mediante el uso de este tratamiento opcional en un catalizador heterogéneo soportado que previamente ha sido empleado en un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado, la selectividad de alcano del catalizador es menor que cuando no se ha realizado este tratamiento opcional.

65 Por lo tanto, mediante el uso de este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido soportado antes de emplear dicho catalizador en el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto

oxigenado de la presente invención, un catalizador de heteropoliácido soportado utilizado previamente puede regenerarse; en particular, la selectividad de alcano del catalizador puede reducirse en comparación con la selectividad de alcano del catalizador antes del tratamiento opcional descrito anteriormente.

5 Aunque no se desea estar ligado por la teoría, se cree que este tratamiento opcional del catalizador de heteropoliácido soportado elimina más contaminantes del catalizador de heteropoliácido soportado que los que se eliminarían haciendo pasar gas de nitrógeno sobre el catalizador solo o haciendo pasar vapor sobre el catalizador solo.

10 Por lo tanto, la presente invención proporciona además un procedimiento para el tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado para usar en la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende las etapas:

(a) calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado hasta una temperatura de al menos 220°C y pasar vapor sobre dicho catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado; y

15 (b) calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado tratado de acuerdo con la etapa (a) hasta al menos 220°C en una atmósfera anhidra.

Preferiblemente, el calentamiento inicial del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado hasta una temperatura de al menos 220°C en la etapa (a) se realiza bajo una atmósfera anhidra.

20 Preferiblemente, la etapa (b) de este procedimiento para el tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado se realiza directamente después de la etapa (a) mientras se mantiene el catalizador a una temperatura de al menos 220°C durante todo el procedimiento. Por lo tanto, el procedimiento para el tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado preferiblemente comprende las etapas:

25 (a') calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra;

(b') mientras se mantiene el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado a una temperatura de al menos 220°C, pasar vapor sobre dicho catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado;

30 (c') mientras se mantiene el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado a una temperatura de al menos 220°C, dejar de pasar vapor sobre dicho catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado; y

(d') mantener el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado a una temperatura de al menos 220°C en una atmósfera anhidra.

35 Preferiblemente, la etapa (b') del procedimiento anterior se lleva a cabo durante al menos 30 minutos, más preferiblemente al menos 1 hora. Preferiblemente, la etapa (d') del procedimiento anterior se lleva a cabo durante al menos 30 minutos, más preferiblemente al menos 1 hora, incluso más preferiblemente durante al menos 2 horas.

40 El procedimiento anterior puede llevarse a cabo antes de la etapa (i) del procedimiento de puesta en marcha descrito en el presente documento, o alternativamente se puede realizar durante las etapas (i) y (ii) del procedimiento de puesta en marcha.

45 De este modo, en una realización preferida, el procedimiento anterior para el tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado comprende calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera de nitrógeno, mientras se mantiene el catalizador a una temperatura de al menos 220°C, pasar vapor sobre el catalizador, preferiblemente durante al menos una hora, seguido por pasar una corriente de gas nitrógeno sobre el catalizador.

50 Una vez que el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado ha sido tratado tal como se ha descrito anteriormente, entonces puede someterse directamente al procedimiento de la presente invención sin enfriar primero el catalizador hasta una temperatura por debajo de 220°C, o se puede enfriar primero hasta una temperatura por debajo de 220°C.

55 Convenientemente, cuando el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado que ha de ser tratado mediante un procedimiento tal como se ha descrito anteriormente es un catalizador gastado, o un catalizador que ha sido previamente empleado en un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado, entonces el tratamiento de la soportado catalizador de ácido heteropolitúngstico mediante el procedimiento descrito anteriormente puede llevarse a cabo antes de extraer el catalizador de un reactor y/o desechar el catalizador.

60 La presente invención proporciona además un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactivo que comprende al menos un reactivo de compuesto oxigenado y agua con un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado a una temperatura de al menos 170°C, en el que el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado se trata de acuerdo con el procedimiento de tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado que comprende las etapas (a) y (b) descritas en el presente documento, preferiblemente de acuerdo con el procedimiento para tratar un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado que comprende las etapas (a'), (b'), (c') y (d') descritas anteriormente en el presente documento y el procedimiento para la preparación de un alqueno a

partir de un compuesto oxigenado se inicia utilizando un procedimiento de puesta en marcha que comprende las etapas (i), (ii) y (iii) descritas anteriormente en el presente documento.

5 Por lo tanto, la presente invención proporciona además un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactivo que comprende al menos un reactivo de compuesto oxigenado y agua con un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado a una temperatura de al menos 170°C, en el que el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado previamente se ha utilizado en un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado y ha sido regenerado mediante el procedimiento de tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado descrito anteriormente, y en el que el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado se inicia mediante el procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente en el presente documento.

15 La presente invención proporciona además el uso del procedimiento de puesta en marcha descrito anteriormente para un procedimiento para producir alquenos a partir de compuestos oxigenados utilizando un catalizador de heteropoliácido soportado para reducir la cantidad de alcanos producidos en relación con un procedimiento correspondiente que se inició utilizando un procedimiento de puesta en marcha que no comprendía la etapa (i) ni la etapa (ii).

20 Ejemplos

Los siguientes ejemplos fueron realizados en un microreactor que tenía un diámetro interno de 15 mm, una longitud de 69 cm y que tenía un termopocillo de 5 mm (diámetro exterior) insertado en el reactor en la dirección axial. El termopocillo insertado en el reactor contenía cuatro termopares con el primero colocado en una zona de precalentamiento en la que se vaporiza la alimentación líquida y los otros tres colocados en el lecho del catalizador. La presión del procedimiento se controló mediante una válvula de control de presión (PCV) con todos los vapores que salen del reactor pasando a la parte de baja presión de la PCV. Una parte del gas de salida se dirigió a un CG para el análisis en línea de los productos.

30 En todos los ejemplos, se cargaron en el reactor aproximadamente 2,7 g del catalizador, que es equivalente a un volumen en masa de 5 cm³. El catalizador también se mezcló con un diluyente inerte de sílice A372 Davicat (marca registrada) (también conocido como G57) (2,7 g, que era de 0,25 a 0,5 mm de diámetro). El diluyente se usó para llenar los vacíos entre las partículas de catalizador permitiendo una buena interacción de los reactivos con el catalizador (es decir, sin canalización).

35 Ejemplos 1 y 2

El catalizador utilizado en los Ejemplos 1 y 2 fue de ácido silicotúngstico (ácido 12-tungstosilícico) (ex. Nippon Inorganic Chemicals) soportado sobre pélets de sílice Q15 CariAct (marca registrada) (ex. Fuji Silysia) a una concentración de 275g/kg de ácido silicotúngstico.

En los Ejemplos 1 y 2, se usó la corriente de alimentación de reactivo detallada en la Tabla 1.

Tabla 1

45

Alimentación líquida	
Etanol (% en peso)	33,00
Éter dietílico (% en peso)	65,50
Agua (% en peso)	1,50
<u>Velocidad de alimentación</u>	
Velocidad de alimentación líquida (g/min)	0,377
Nitrógeno (g/min)	0,1150

50 En el Ejemplo 1, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 250°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min) y se mantuvo a 250°C bajo la corriente de nitrógeno durante 2 horas. A continuación, la temperatura se redujo a 220°C. Una vez que la temperatura del catalizador estaba a 220°C, la corriente de alimentación de reactivo detallada en la Tabla 1 se introdujo en el reactor a una presión de 20 barg y se mantuvieron estas condiciones durante 90 minutos. A continuación, la temperatura se incrementó hasta 240°C y la presión se aumentó a 30 barg durante diez minutos y el reactor se mantuvo bajo estas condiciones. El rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactivo detallada en la Tabla 1 se proporciona mediante la composición del producto después de 66 horas en la corriente registrada en la Tabla 2 a continuación.

55 En el Ejemplo 2, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 180°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min) y se mantuvo a 180°C bajo la corriente de nitrógeno durante 30 minutos. A continuación, la

corriente de alimentación de reactivo detallada en la Tabla 1 se introdujo en el reactor a una presión de 20 barg y se mantuvieron estas condiciones durante 2 horas. A continuación, la temperatura se incrementó hasta 240°C y la presión se aumentó a 30 barg durante diez minutos y el reactor se mantuvo bajo estas condiciones. El rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactivo detallada en la Tabla 1 se proporciona mediante la composición del producto después de 85 horas en la corriente registrada en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Ejemplo	Rendimiento en tiempo y espacio de etileno	Etileno (ppmp en el producto de etileno)	C ₄ [*] (ppmp en el producto de etileno)	Acetaldehído (ppmp en el producto de etileno)
1	863	318	1063	552
2 [^]	877	600	3384	1912

*- Hidrocarburos que contienen cuatro átomos de carbono, principalmente butenos
[^]- No es parte de la invención

Como puede verse a partir de los resultados presentados en la Tabla 2, la concentración de etano presente en la composición del producto cuando el procedimiento se inició usando el procedimiento de la presente invención es significativamente menor que cuando el procedimiento se puso en marcha usando una temperatura más baja.

Ejemplos 3 y 4

El catalizador utilizado en los Ejemplos 3 y 4 fue ácido silicotúngstico (ácido 12-tungstosilícico) (ex. Nippon Inorganic Chemicals) soportado sobre pélets de sílice Q15 CariAct (marca registrada) (ex. Fuji Silysia) a una concentración de ácido silicotúngstico equivalente al 22,4% p/p de tungsteno (mediante análisis).

El análisis de tungsteno se logró mediante: i) secar el catalizador a 130°C durante 3 horas; ii) agitar un peso conocido de la muestra seca en un volumen conocido de agua y determinar el tungsteno en el filtrado acuoso mediante espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP); iii) tomar el residuo restante, calcinar a 550°C, tratar el sólido restante con ácido fluorhídrico seguido de fusión con flujo de borato de litio, disolución en una solución ácida y determinar el tungsteno en la solución ácida mediante ICP. La suma de los análisis de tungsteno individuales de (ii) y (iii) dio el tungsteno total en el catalizador.

Para los Ejemplos 3 y 4, se usó la corriente de alimentación de reactivo detallada en la Tabla 3.

Tabla 3

<u>Alimentación líquida</u>	
Etanol (% en peso)	47,6
Éter dietílico (% en peso)	48,1
Agua (% en peso)	4,3
<u>Velocidad de alimentación</u>	
Velocidad de alimentación líquida (g/min)	0,387
Nitrógeno (g/min)	0,0925

En el Ejemplo 3, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 220°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min) y se mantuvo a 220°C bajo la corriente de nitrógeno durante 24 horas. La corriente de alimentación de reactivo detallada en la Tabla 3 se introdujo en el reactor a una presión de 20 barg y se mantuvieron estas condiciones durante 10 minutos. A continuación, la temperatura se incrementó hasta 240°C y la presión se aumentó a 30 barg durante aproximadamente diez minutos. La temperatura se incrementó posteriormente hasta 250°C y el flujo de nitrógeno se redujo a 0,0925 g/min y el reactor se mantuvo bajo estas condiciones. El rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactivo detallada en la Tabla 3 se proporciona mediante la composición del producto después de 115 horas en la corriente registrada en la Tabla 4 a continuación.

En el Ejemplo 4, se calentó un catalizador nuevo hasta una temperatura de 220°C bajo un flujo de nitrógeno (20 barg: 0,115 g/min) y se mantuvo a 220°C bajo la corriente de nitrógeno durante 2 horas. La corriente de alimentación de reactivo detallada en la Tabla 3 se introdujo en el reactor a una presión de 20 barg y se mantuvieron estas condiciones durante 10 minutos. A continuación, la temperatura se incrementó hasta 240°C y la presión se aumentó a 30 barg durante aproximadamente diez minutos. La temperatura se incrementó posteriormente hasta 250°C y el flujo de nitrógeno se redujo a 0,0925 g/min y el reactor se mantuvo bajo estas condiciones. El rendimiento del catalizador en la preparación de etileno a partir de la corriente de alimentación del reactivo detallada en la Tabla 3 se proporciona mediante la composición del producto después de 115 horas en la corriente registrada en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Ejemplo	Rendimiento en tiempo y espacio de etileno (g/l/h)	Etileno (ppmp en el producto de etileno)	C ₄ ⁺ (ppmp en el producto de etileno)	Acetaldehído (ppmp en el producto de etileno)
3	991	353	1415	686
4	927	525	2430	897
*- Hidrocarburos que contienen cuatro átomos de carbono, principalmente butenos				

- 5 Como puede verse a partir de los resultados presentados en la Tabla 4, la concentración de etano, y otros subproductos, presentes en la composición del producto se reduce cuando el catalizador se mantiene a la temperatura de al menos 220°C durante más tiempo.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende poner en contacto una corriente de alimentación de reactivo que comprende al menos un reactivo de compuesto oxigenado y agua con un catalizador de heteropoliácido soportado a una temperatura de al menos 170°C, en el que el procedimiento se inicia utilizando un procedimiento de puesta en marcha que comprende las siguientes etapas:
- 5 (i) calentar el catalizador de heteropoliácido soportado hasta una temperatura de al menos 220°C;
- (ii) mantener el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) a una temperatura de al menos 220°C durante un tiempo suficiente para eliminar el agua unida del componente heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado; y
- 10 (iii) mientras se mantiene el catalizador de heteropoliácido soportado de la etapa (ii) a una temperatura de al menos 220°C, poner en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado con la corriente de alimentación de reactivo que tiene una temperatura de al menos 220°C.
- 15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que en la etapa (ii), el catalizador de heteropoliácido soportado tratado térmicamente de la etapa (i) se mantiene a una temperatura de al menos 220°C durante al menos una hora.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la etapa (iii) se realiza en dos etapas:
- 20 (iiia) mientras se mantiene el catalizador de heteropoliácido soportado de la etapa (ii) a una temperatura de al menos 220°C, poner en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado con agua que tiene una temperatura de al menos 220°C; y
- (iiib) mientras se mantiene el catalizador de heteropoliácido soportado de la etapa (iiia) a una temperatura de al menos 220°C, introducir el reactivo de compuesto oxigenado en el agua de la etapa (iiia) para formar la corriente de alimentación de reactivo.
- 25 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado es un alcohol y/o derivado de alcohol.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que el reactivo o reactivos de compuesto oxigenado es etanol y/o un derivado de etanol.
- 30 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que el reactivo de compuesto oxigenado es etanol.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador de heteropoliácido soportado es un catalizador de ácido silicotúngstico soportado.
- 35 8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que el catalizador de heteropoliácido soportado es un catalizador de ácido 12-tungstosilícico soportado.
- 40 9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, 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.
- 45 10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 180°C a 270°C.
11. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 MPa a 4,5 MPa.
- 50 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que antes de la etapa (i) del procedimiento, el catalizador de heteropoliácido soportado se trata preferiblemente mediante el calentamiento del catalizador de heteropoliácido soportado hasta una temperatura de al menos 220°C y el paso de vapor sobre el catalizador de heteropoliácido soportado calentado, seguido de calentamiento del catalizador de heteropoliácido soportado tratado con vapor hasta una temperatura de al menos 220°C bajo una atmósfera anhidra.
- 55 13. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que el catalizador de heteropoliácido soportado se ha empleado previamente en un procedimiento para la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado.
- 60 14. Procedimiento para el tratamiento de un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado para usar en la preparación de un alqueno a partir de un compuesto oxigenado que comprende las etapas:
- (a) calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado hasta una temperatura de al menos 220°C y pasar vapor sobre dicho catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado; y
- 65 (b) calentar el catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado tratado de acuerdo con la etapa (a) hasta al menos 220°C en una atmósfera anhidra.

15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que la etapa (b) se lleva a cabo directamente después de la etapa (a) mientras se mantiene el catalizador a una temperatura de al menos 220°C durante todo el procedimiento.