

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 177**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2015 PCT/EP2015/080476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097286**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2015 E 15813436 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3233765**

54 Título: **Proceso para la deshidratación de compuestos oxigenados con catalizadores de heteropoliácido que tienen soportes de óxidos mixtos y uso de los mismos**

30 Prioridad:

19.12.2014 EP 14199345

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

28.06.2019

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 2 718 177 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la deshidratación de compuestos oxigenados con catalizadores de heteropoliácido que tienen soportes de óxidos mixtos y uso de los mismos

5

[0001] El campo de la invención es la deshidratación de compuestos oxigenados a alquenos. Más particularmente, la presente invención se refiere a un proceso para producir eteno por deshidratación en fase de vapor de etanol usando un catalizador de heteropoliácido. En particular, la presente invención implica el uso de un catalizador de heteropoliácido que tiene un soporte de óxido mixto, que se ha descubierto que exhibe una vida útil del catalizador prolongada en una reacción de deshidratación de alcohol en comparación con los catalizadores de heteropoliácidos soportados convencionales.

10

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

15

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

20

25

[0004] En los últimos años, la atención se ha centrado en encontrar catalizadores alternativos que mejoren el rendimiento. Esto ha llevado al uso de catalizadores de heteropoliácido soportados, tales como los descritos en el documento EP1925363, en la deshidratación química en fase de vapor de una materia prima que comprende etanol y etoxietano para la producción de eteno. El uso de dichos catalizadores proporciona selectividad mejorada, productividad mejorada y formación reducida de etano. Esto último es particularmente deseable porque en primer lugar el etano es un subproducto indeseable y, en segundo lugar, su separación del eteno a gran escala es difícil y demanda mucha energía. Los documentos relacionados WO 2007/063281 y WO 2008/062157 también describen procedimientos para llevar a cabo la deshidratación de materias primas oxigenadas con catalizadores de heteropoliácido soportados.

30

35

[0005] En el proceso de deshidratación de etanol, una alimentación que típicamente comprende 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 de equilibrio, la alimentación que entra en el reactor se convierte rápidamente cerca de la entrada en una mezcla en equilibrio de agua, etanol y etoxietano (el producto de una deshidratación rápida en la primera fase del etanol). Dichos procesos se llevan a cabo típicamente a temperatura y presión elevadas.

40

[0006] Se sabe que la deshidratación de compuestos oxigenados puede causar la acumulación de carbono en catalizadores ácidos, tales como silicotúngstico-SiO₂, que causa la desactivación del catalizador. El depósito de carbono que causa la desactivación del catalizador de heteropoliácido se menciona, por ejemplo, en el documento WO 2008/138775. Ese documento enseña que el uso de un soporte de sílice puro con una carga de heteropoliácido particular puede dar una formación de carbono reducida en el catalizador en la reacción de deshidratación de etanol.

45

[0007] El documento US 8.604.234 describe el uso de un soporte de óxido mixto para un catalizador de heteropoliácido para uso en un proceso para preparar acroleína a partir de glicerol. El soporte de óxido mixto corresponde a una sílice modificada por injerto de zirconia. De acuerdo con esa descripción, se dice que el soporte de óxido mixto confiere una excelente selectividad de acroleína y también proporciona un catalizador que, una vez desactivado como resultado del depósito de carbono, se regenera fácilmente por medio de la combustión de coque.

50

[0008] Se sabe que la zirconia mejora la estabilidad térmica y la resistencia química al ataque alcalino de un material de soporte de óxido mixto a base de SiO₂. Se cree que se desarrollan propiedades ácidas superficiales del soporte que normalmente están ausentes en cualquiera de los óxidos de un solo componente correspondientes. De hecho, estos materiales de óxidos mixtos se han usado como catalizadores ácidos sólidos por derecho propio (Journal of Catalysis 212, 231-239). El documento Journal of Catalysis 281, 362-370 también describe una zirconia modificada por niobio que se usa como un catalizador de ácido sólido selectivo para la conversión de glicerol en acroleína. Se dice que ese ácido sólido de óxido mixto también tiene una alta estabilidad, lo que se atribuye a la neutralización de los sitios ácidos de Lewis en la zirconia que no son selectivos para la reacción con glicerol pero que, de otro modo, pueden representar sitios iniciadores de coque.

55

60

[0009] Hasta ahora no ha habido ninguna sugerencia en la técnica de que se puedan usar óxidos mixtos para

65

lograr alguna ventaja específica como soportes para catalizadores de heteropoliácido en una reacción de deshidratación de alcohol monohídrico respecto a sus homólogos de un solo óxido. El documento WO 2010/146332 describe el uso de un catalizador de ácido fosfotúngstico soportado en la deshidratación del etanol, donde el soporte puede seleccionarse de una amplia variedad de soportes, que incluyen sílice-alúmina, sílice-titania y sílice-zirconia.

5 Sin embargo, no hay ejemplos de un catalizador de heteropoliácido soportado con dichos óxidos mixtos y ciertamente no hay ninguna sugerencia de ninguna ventaja de los soportes mixtos respecto a los soportes de un solo óxido.

[0010] La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que un soporte de óxido mixto particular puede prolongar la vida útil del catalizador en una reacción de deshidratación de etanol catalizada por un heteropoliácido al reducir los depósitos de coque que, de otro modo, causarían la desactivación del catalizador. Como tal, un proceso de deshidratación de etanol puede llevarse a cabo continuamente con el mismo catalizador de heteropoliácido soportado, sin recurrir a la regeneración del catalizador, durante períodos de tiempo más largos que con los heteropoliácidos soportados sobre soportes de un solo óxido. El soporte de óxido mixto particular es a base de sílice o zirconia (es decir, que comprende más del 50% en peso de sílice o zirconia) y comprende un óxido de metal de transición (cuyo metal de transición no es zirconio en el caso del soporte a base de zirconia). Los efectos beneficiosos de la invención no se obtienen con soportes de un solo óxido, tales como sílice pura, alúmina, zirconia o carbono. Además, los soportes de sílice-alúmina, como los que aparecen en la larga lista de posibles soportes en el documento WO 2010/146332, tampoco dan lugar a dichos beneficios y, de hecho, exacerban la desactivación del catalizador a altas concentraciones de alúmina.

[0011] Por lo tanto, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un proceso para la deshidratación química en fase de vapor de etanol en un reactor en presencia de un catalizador de heteropoliácido soportado, en el que el soporte del catalizador de heteropoliácido soportado es: i) un soporte de óxido mixto que comprende sílice y un óxido de metal de transición, en el que la sílice está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto; o ii) un soporte de óxido mixto que comprende zirconia y un óxido de metal de transición diferente, en el que la zirconia está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto; y en el que, después de alcanzar el rendimiento en estado de equilibrio del catalizador, dicho proceso se ejecuta de manera continua con el mismo catalizador de heteropoliácido soportado durante al menos 150 horas sin ninguna regeneración del catalizador.

[0012] La referencia en el presente documento al rendimiento en estado de equilibrio del catalizador de heteropoliácido pretende significar el punto en el que se alcanza un nivel constante de actividad y selectividad del catalizador en las condiciones operativas del proceso, donde "nivel constante" significa que hay un 5% o menos de cambio en la actividad y selectividad durante un período de al menos 5 horas de operación. Preferentemente, hay un 2% o menos de cambio en la actividad y selectividad, más preferentemente un 1% o menos, aún más preferentemente un 0,5% o menos, de la forma más preferente un 0,1% o menos, por ejemplo, un 0%, durante un período de al menos 5 horas de operación. Una vez que se ha alcanzado el rendimiento en estado de equilibrio del catalizador de heteropoliácido, puede ser deseable cambiar posteriormente las condiciones operativas durante un ciclo (por ejemplo, presión y/o temperatura) y, por lo tanto, modificar la selectividad y/o actividad del catalizador. Sin embargo, los cambios en las condiciones operativas después de alcanzar el rendimiento en estado de equilibrio no afectan al cálculo del período de tiempo para la operación con el mismo catalizador de acuerdo con la presente descripción. Para evitar dudas, el período de tiempo al que se hace referencia en el presente documento para operación con el mismo catalizador sin su regeneración comienza tras alcanzar el rendimiento inicial en estado de equilibrio del catalizador y finaliza una vez que la operación del proceso de deshidratación con el catalizador cesa sustancialmente, por ejemplo, para llevar a cabo la regeneración del catalizador o apagar el reactor, tal como para la sustitución del catalizador.

[0013] En una realización preferida de este primer aspecto de la presente invención, después de alcanzar un rendimiento en estado de equilibrio del catalizador, el proceso se ejecuta de manera continua con el mismo catalizador de heteropoliácido soportado durante al menos 200 horas, más preferentemente durante al menos 250 horas, y aún más preferentemente durante al menos 300 horas, o incluso más, tal como al menos 500, al menos 1000, al menos 2000 o al menos 5000 horas, sin ninguna regeneración del catalizador.

[0014] En algunas realizaciones de la presente invención, después de alcanzar un rendimiento en estado de equilibrio del catalizador, el catalizador de heteropoliácido retiene al menos el 25%, preferentemente al menos el 50%, más preferentemente al menos el 75% y aún más preferentemente al menos el 85% de su actividad máxima, observada para la temperatura operativa en condiciones de estado de equilibrio, después de al menos 200 horas de operación del proceso, preferentemente al menos 250 horas de operación del proceso, más preferentemente al menos 300 horas o cualquier otro de los tiempos de operación en el párrafo anterior. Se puede realizar cualquier combinación de los tiempos de operación y los porcentajes de actividad en el presente documento. La actividad de catalizador se determina como un promedio a través del lecho del catalizador en función de la productividad general del lecho.

[0015] Los heteropoliácidos soportados por un material de óxido mixto de acuerdo con la presente invención

exhiben una vida útil del catalizador significativamente mayor en comparación con los catalizadores de heteropoliácidos soportados con un solo óxido, alternativos o convencionales. Esto tiene claros beneficios económicos relacionados con la reutilización y el reemplazo o la regeneración del catalizador, así como la reducción de desechos. El término "regeneración" usado en el presente documento se refiere al proceso de reactivar un material catalizador de heteropoliácido que se ha desactivado (por ejemplo, mediante el depósito de coque) mediante, por ejemplo, procedimientos de combustión de coque o similares, o la extracción de heteropoliácido de un catalizador usado para preparar un catalizador fresco.

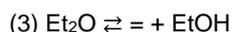
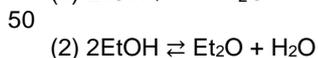
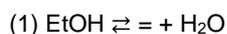
[0016] Sin estar limitado por ninguna teoría particular, se cree que el soporte de óxido mixto afecta a la prevalencia y la distribución de los sitios ácidos del soporte de óxido mixto y se cree que causa cambios en las interacciones electrónicas entre el catalizador de heteropoliácido y el soporte, modificando la acidez de Brønsted del catalizador de heteropoliácido. En consecuencia, la química superficial dominante del catalizador de heteropoliácido soportado se modifica de modo que se reduce su propensión a la desactivación, por ejemplo, mediante el depósito de carbono y otros mecanismos de desactivación. Por ejemplo, se cree que los cambios en la concentración y/o distribución de los sitios activos en el heteropoliácido reducen la posibilidad de reacciones secundarias no deseadas, tales como oligomerización y las reacciones que conducen a la formación de precursores de coque. Se considera que estos beneficios se extienden a prácticamente todas las deshidrataciones de alcoholes monohidroxilados de heteropoliácidos.

[0017] Por lo tanto, en un segundo aspecto, la presente invención también proporciona un uso de un catalizador de heteropoliácido soportado que comprende un soporte de óxido mixto para aumentar la vida útil del catalizador en un proceso de deshidratación de alcohol monohídrico, preferentemente en un proceso de deshidratación de etanol, en el que el catalizador de heteropoliácido soportado comprende i) un soporte de óxido mixto que comprende sílice y un óxido de metal de transición, en el que la sílice está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto; o ii) un soporte de óxido mixto que comprende zirconia y un óxido de metal de transición diferente, en el que la zirconia está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto.

[0018] La materia prima de compuestos oxigenados en un proceso de deshidratación de alcohol monohídrico de acuerdo con el segundo aspecto de la invención comprende alcohol o alcoholes opcionalmente junto con éter o éteres. Preferentemente, la materia prima de compuestos oxigenados comprende al menos un alcohol alifático monohídrico que tiene uno o más hidrógenos alfa presentes, por ejemplo, etanol, n-propanol y t-butanol. Los alcoholes alifáticos monohídricos preferidos son etanol, propanol o una mezcla de los mismos, por ejemplo, una mezcla de etanol y n-propanol y/o isopropanol. En realizaciones preferidas, la materia prima de compuestos oxigenados comprende una mezcla de etanol y n-propanol para la deshidratación al alqueno o alquenos diana correspondientes. El término "alquenos diana" usado en el presente documento pretende significar los alquenos que se producen de acuerdo con el proceso de deshidratación de la materia prima de compuestos oxigenados a olefinas y preferentemente consisten en eteno o propeno o una mezcla de los mismos.

[0019] En realizaciones particularmente preferidas, el proceso de deshidratación de alcohol monohídrico de acuerdo con el uso anterior de la presente invención es un proceso de deshidratación de etanol. Por lo tanto, en esta realización, la materia prima de compuestos oxigenados comprende etanol.

[0020] Se cree que la deshidratación de la materia prima de acuerdo con la presente invención (Chem. Eng Comm. 1990, 95, 27 a 39) se realiza mediante la deshidratación directa a olefina u olefinas y agua (tal como se ilustra en relación con la deshidratación de etanol en la ecuación 1); o por medio de un éter intermedio (como se ilustra en relación con la eterificación de etanol y la deshidratación de etoxietano en las ecuaciones 2 y 3).



[0021] La conversión directa del éter en dos moles de olefina y agua también se ha notificado (Chem. Eng. Res. And Design 1984, 62, 81 a 91). Todas las reacciones mostradas anteriormente suelen estar catalizadas por ácidos de Lewis y/o Brønsted. La ecuación 1 muestra la eliminación endotérmica directa de etanol a eteno y agua; compitiendo con la ecuación 1 están 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, se dice en general que la reacción de deshidratación de etanol a eteno es endotérmica.

[0022] En aspectos y realizaciones de la presente invención, se proporciona un proceso o uso que comprende la preparación de eteno mediante deshidratación química en fase de vapor de etanol, comprendiendo dicha reacción de deshidratación poner en contacto una corriente de alimentación que comprende etanol en un reactor con un catalizador de heteropoliácido soportado, en el que el soporte comprende un óxido mixto como se ha

definido anteriormente en el presente documento. Preferentemente, la corriente de alimentación que comprende etanol comprende además agua y/o etoxietano, más preferentemente agua y etoxietano.

5 **[0023]** Adecuadamente, en los aspectos y realizaciones de la presente invención que se refieren a la deshidratación química en fase de vapor de etanol, la cantidad de agua en la corriente de alimentación es a lo sumo el 50% en peso, más preferentemente a lo sumo el 20% en peso, de la forma más preferente a lo sumo el 10% en peso, o incluso a lo sumo el 7% en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación del reactivo. Preferentemente, la cantidad de agua en la corriente de alimentación es al menos el 0,1% en peso, más preferentemente al menos el 0,5% en peso y de la forma más preferente al menos el 1% en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación.

15 **[0024]** Adecuadamente, en los aspectos y realizaciones de la presente invención que se refiere a la deshidratación química en fase de vapor de etanol, la cantidad de etoxietano en la corriente de alimentación es a lo sumo el 50% en peso, más preferentemente a lo sumo el 40% en peso, de la forma más preferente a lo sumo el 35% en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación. Preferentemente, la cantidad de etoxietano en la corriente de alimentación es al menos el 0,1% en peso, más preferentemente al menos el 0,5% en peso y de la forma más preferente al menos el 1% en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación.

20 **[0025]** La corriente de producto líquido después de la eliminación de olefinas comprende principalmente alcoholes, éteres y agua sin reaccionar. En los aspectos y realizaciones de la presente invención que se refieren a la deshidratación química en fase de vapor de etanol, la corriente de producto líquido después de la eliminación del eteno comprende principalmente etanol, etoxietano y agua sin reaccionar. Los solicitantes han descubierto que es particularmente preferible reciclar la parte principal de los alcoholes y éteres de nuevo al reactor de deshidratación en fase de vapor después de la eliminación del agua.

25 **[0026]** En algunas realizaciones de la invención, la corriente de alimentación comprende un diluyente inerte. En otras realizaciones, un diluyente inerte se añade al lecho de catalizador, o entre múltiples lechos de catalizador dispuestos en serie o en paralelo, si se usa. Los diluyentes preferidos comprenden nitrógeno, helio, eteno y/o hidrocarburos saturados, por ejemplo, hexanos, 2-metilpropano o n-butano. Más preferentemente, el diluyente de la corriente de alimentación se selecciona de nitrógeno y/o helio.

35 **[0027]** Las condiciones operativas en las cuales se lleva a cabo el proceso de deshidratación son típicamente tales que el proceso de deshidratación siempre se ejecuta en un estado de fase de vapor. En una realización preferida, la presión operativa del proceso de deshidratación es siempre al menos 0,1 MPa, preferentemente 0,2 MPa, por debajo de la presión del punto de rocío y/o la temperatura operativa del proceso de deshidratación está al menos 10 °C por encima de la temperatura del punto de rocío la corriente de alimentación que entra en el reactor de deshidratación en fase de vapor y la mezcla de reacción que está presente dentro del reactor de deshidratación en fase de vapor. Esto último depende de factores tales como la composición de la corriente de alimentación inicial y el grado de conversión dentro del reactor.

45 **[0028]** Para los fines de la presente invención, la "temperatura del punto de rocío" se define como una temperatura umbral. Por ejemplo, para una mezcla dada, a una presión dada, si la temperatura del sistema se eleva por encima de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como un gas seco. Asimismo, por debajo de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como un vapor que contiene algo de líquido. Y de manera similar, la "presión del punto de rocío", se define como una presión umbral. Por ejemplo, para una mezcla dada, a una temperatura dada, si la presión del sistema está por debajo de la presión del punto de rocío, la mezcla existirá como un gas seco; por encima de la presión del punto de rocío, la mezcla existirá como un vapor que contiene algo de líquido.

50 **[0029]** De este modo, en algunas realizaciones de la presente invención, la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación que comprende etanol es preferentemente de 180 °C a 270 °C, más preferentemente de 190 °C a 260 °C y de la forma más preferente de 200 °C a 260 °C. La referencia a "temperatura de alimentación" en el presente documento pretende hacer referencia a la temperatura de una corriente particular en el punto en el que se alimenta al reactor. El reactor de fase de vapor usado para deshidratar los compuestos oxigenados se ejecuta preferentemente a una presión interna de 0,1 MPa a 4,5 MPa, más preferentemente a una presión de 1,0 MPa a 3,5 MPa, aún más preferentemente a una presión de 2,0 MPa a 3,5 MPa, y de la forma más preferente a una presión de 2,5 MPa a 3,3 MPa.

60 **[0030]** La referencia en el presente documento a la presión dentro del reactor corresponde a la suma de las presiones parciales de los reactivos, así como a la presión parcial del producto, por ejemplo, en los aspectos y realizaciones de la presente invención que se refieren a la deshidratación química en fase de vapor de etanol, las de etanol, agua, etoxietano y eteno. A menos que se indique lo contrario en el presente documento, las presiones parciales de los diluyentes de gas inerte, tales como helio y nitrógeno, u otros componentes inertes se excluyen de la presión total declarada. Por lo tanto, en los aspectos y realizaciones de la presente invención que se refieren a la

deshidratación química en fase de vapor de etanol, la referencia a la presión del reactor en el presente documento es de acuerdo con la fórmula: $P_{\text{reactor}} = P_{\text{agua}} + P_{\text{etanol}} + P_{\text{etoxietano}} + P_{\text{eteno}}$. Además, a menos que se indique lo contrario, la referencia a las presiones del reactor en el presente documento es a presiones absolutas, y no a presiones manométricas.

5

[0031] En algunos aspectos y realizaciones de la presente invención que se refieren a la deshidratación química en fase de vapor de etanol, la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación que comprende etanol es preferentemente de 180 °C a 270 °C, más preferentemente de 190 °C a 260 °C y de la forma más preferente de 200 °C a 260 °C. La referencia a "temperatura de alimentación" en el presente documento pretende

10 hacer referencia a la temperatura de una corriente particular en el punto en el que se alimenta al reactor. El reactor de fase de vapor usado para la reacción de deshidratación se ejecuta preferentemente a una presión interna de 0,1 MPa a 4,5 MPa, más preferentemente a una presión de 1,0 MPa a 3,5 MPa, aún más preferentemente a una presión de 2,0 MPa a 3,5 MPa, y de la forma más preferente a una presión de 2,5 MPa a 3,3 MPa.

15 **[0032]** En otros aspectos y realizaciones de la presente invención que se refieren a la deshidratación química en fase de vapor de etanol, la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación que comprende etanol es preferentemente al menos 220 °C, más preferentemente al menos 240 °C. En realizaciones preferidas particulares, la temperatura de alimentación es de al menos 252 °C, al menos 255 °C, al menos 260 °C, al menos 280 °C o incluso al menos 300 °C. El límite superior de la temperatura de alimentación está por debajo de la temperatura a la

20 cual la selectividad para eteno se ve afectada negativamente y/o es una que consume demasiada energía. Preferentemente, el límite superior de la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación es 350 °C, más preferentemente 325 °C. En estas realizaciones, el reactor tiene preferentemente una presión interna de 0,90 MPa a 1,60 MPa, más preferentemente de 0,95 MPa a 1,30 MPa, y de la forma más preferente de 1,00 MPa a 1,20 MPa.

25 **[0033]** De acuerdo con la presente invención, el heteropolíácido está soportado por un soporte de óxido mixto en el que el soporte es i) un soporte de óxido mixto que comprende sílice y un óxido de metal de transición, en el que la sílice está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto; o ii) un soporte de óxido mixto que comprende zirconia y un óxido de metal de transición diferente, en el que la zirconia está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido

30 mixto.

[0034] El material de soporte de óxido mixto para uso en la presente invención puede prepararse mediante cualquier procedimiento adecuado que conozca el experto en la materia, incluyendo, por ejemplo, técnicas de impregnación, injerto, coprecipitación y síntesis hidrotérmica. Se ha descubierto que los beneficios de la invención

35 no dependen del procedimiento específico mediante el cual se prepara el óxido mixto, o de la naturaleza de la distribución de cada óxido dentro del soporte. Se cree que esto se debe a las propiedades de los heteropolíácidos sólidos que pueden adoptar fases pseudolíquidas en las condiciones operativas del proceso con estructuras iónicas móviles y discretas, así como una alta movilidad de protones. Se cree que esto permite interacciones electrónicas con el soporte, que pueden modificarse con la presencia de un óxido de metal de transición, independientemente del

40 procedimiento por el cual se introduce. Por lo tanto, por ejemplo, el óxido de metal de transición puede distribuirse homogéneamente en o a través de una estructura de soporte de sílice o zirconia sólida; puede estar presente como una capa sobre un soporte sólido de sílice o zirconia previamente formado; o puede estar enriquecido en la región externa (es decir, la cubierta) del particulado de soporte de sílice o zirconia.

45 **[0035]** Los soportes adecuados de catalizador de óxido mixto pueden estar en forma de polvo o, como alternativa, pueden estar en forma granular, o en forma peletizada, en forma esférica o como extruidos (incluyendo partículas conformadas). Como es bien conocido en la técnica anterior, una extrusora de tornillo, una extrusora de prensa, u otros dispositivos de extrusión pueden usarse adecuadamente para formar extruidos.

50 **[0036]** Los soportes de óxidos mixtos usados de acuerdo con la presente invención comprenden al menos un óxido de metal de transición. Ejemplos de óxidos de metales de transición incluyen óxidos de Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, y Zn. Preferentemente, los óxidos de metales de transición se seleccionan de los óxidos de metales del grupo 3 al 6, más específicamente los óxidos de Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta y W. Más preferentemente, los óxidos de metales de transición se seleccionan de titania (por ejemplo,

55 TiO_2), zirconia (por ejemplo, ZrO_2), niobia (por ejemplo, Nb_2O_5), itria (por ejemplo, Y_2O_3), lantana (por ejemplo, La_2O_3) y óxidos de tungsteno (por ejemplo, WO_3). De la forma más preferente, los óxidos de metales de transición se seleccionan de titania (por ejemplo, TiO_2), zirconia (por ejemplo, ZrO_2), niobia (por ejemplo, Nb_2O_5).

[0037] El óxido de metal de transición está presente en el soporte de óxido mixto usado de acuerdo con la invención en una cantidad de hasta el 50% en peso. En una realización particular del proceso y uso de la presente invención, el óxido de metal de transición está presente en el soporte de óxido mixto en una cantidad del 1 al 40% en peso, preferentemente del 2 al 35% en peso.

[0038] En realizaciones preferidas, el soporte de óxido mixto usado de acuerdo con la invención son aquellos

60 soportes de óxido mixto que comprenden al menos el 50% en peso de sílice. Cuando se usa, es más preferido que

la sílice constituya al menos el 60% en peso de sílice del soporte. Los soportes de óxido mixto a base de sílice incluyen sílice en forma de gel de sílice y soportes producidos por la hidrólisis por llama de SiCl_4 .

[0039] En realizaciones particularmente preferidas, el óxido mixto que comprende al menos el 50% en peso de sílice comprende un óxido de metal de transición seleccionado de un óxido de Nb, Ti, Zr o W, tal como titania (por ejemplo, TiO_2), zirconia (por ejemplo, ZrO_2), niobia (por ejemplo, Nb_2O_5), o un óxido de tungsteno (por ejemplo, WO_3); más preferentemente seleccionado de un óxido de Nb, Ti o Zr, tal como titania (por ejemplo, TiO_2), zirconia (por ejemplo, ZrO_2) o niobia (por ejemplo, Nb_2O_5); de la forma más preferente un óxido de Ti o Zr, tal como titania (por ejemplo, TiO_2) o zirconia (por ejemplo, ZrO_2). Por lo tanto, por ejemplo, el soporte puede comprender cogeles de sílice-titania, cogeles de sílice-zirconia o cogeles de sílice-niobia.

[0040] Los soportes de sílice adecuados que pueden modificarse posteriormente para convertirse en un soporte de óxido mixto para uso con la presente invención incluyen, entre otros, los siguientes: Davicat® Grado 57 de Grace Davison, Davicat® 1252 de Grace Davison, Davicat® SI 1254 de Grace Davison, CariAct® Q15 de Fuji Silysia, CariAct® Q10 de Fuji Silysia, Aerolyst® 3045 de Degussa y Aerolyst® 3043 de Degussa. El diámetro promedio de las partículas de soporte es de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 μm , preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6 μm . Sin embargo, estas partículas pueden triturarse y tamizarse a tamaños más pequeños, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 μm a aproximadamente 2 μm , si se desea. También pueden usarse sílices mesoporosas tales como SBA-15, SBA-16, MCM-41 o KIT-6 disponibles en el mercado después de la modificación con óxido de metal de transición. Los soportes de sílice anteriores pueden modificarse adecuadamente con un óxido de metal de transición mediante, por ejemplo, impregnación, adsorción, humedad incipiente o precipitación por intercambio iónico.

[0041] En otras realizaciones, el soporte de óxido mixto usado de acuerdo con la invención son aquellos soportes de óxido mixto que comprenden al menos el 50% en peso de zirconia. Cuando se usa, se prefiere que la zirconia represente al menos el 60% en peso del soporte. La zirconia se puede preparar, por ejemplo, por precipitación de nitrato de zirconilo o cloruro de zirconilo con amoníaco a alto pH seguido de calentamiento a reflujo (Calafat., Stud. Surf. Sci. Catal. 118 (1998) 837-843). Como alternativa, se puede obtener material de polvo de dióxido de zirconio fino a partir de nitrato de zirconilo y carbohidrazida (Arul Dhas N y Patil K C 1994 Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 3, 311). Se sabe que la zirconia de fase tetragonal metaestable exhibe alta resistencia y alta tenacidad a la fractura y, por lo tanto, los soportes basados en zirconia que comprenden esa fase cristalina se usan preferentemente junto con la presente invención. Las técnicas de difracción de rayos X en polvo (XRD) se pueden usar para determinar la estructura cristalina ("Introduction to X-ray Powder Diffraction," R. Jenkins and R. L. Snyder, Chemical Analysis, Vol. 138, John Wiley & Sons, Nueva York, 1996).

[0042] Cuando el soporte de óxido mixto comprende al menos el 50% en peso de zirconia, se prefiere que el óxido de metal de transición diferente que está presente adicionalmente se seleccione de un óxido de W, Ti, Nb, Y o La, tal como titania (por ejemplo, TiO_2), niobia (por ejemplo, Nb_2O_5), itria (por ejemplo, Y_2O_3), lantana (por ejemplo, La_2O_3) y óxidos de tungsteno (por ejemplo, WO_3); más preferentemente un óxido de W, Nb o Ti, tal como titania (por ejemplo, TiO_2), niobia (por ejemplo, Nb_2O_5), y óxidos de tungsteno (por ejemplo, WO_3); y aún más preferentemente un óxido de Nb o Ti, tal como titania (por ejemplo, TiO_2), y niobia (por ejemplo, Nb_2O_5). Un precursor de tungsteno típico que puede usarse adecuadamente para preparar un soporte que contiene óxido de tungsteno es el metatungstato de amonio, que tiene una alta solubilidad y un precio relativamente bajo.

[0043] Los soportes de óxidos mixtos preferidos están sustancialmente libres de metales o elementos extraños que podrían afectar de forma adversa a la actividad catalítica del sistema. Se ha descubierto que la presencia de alúmina tiene un efecto perjudicial sobre los beneficios de la invención cuando está presente, especialmente en cantidades por encima del 5% en peso basándose en el peso del soporte de óxido mixto. Por consiguiente, se prefiere que los soportes de óxido mixto usados en la presente invención comprendan menos del 5% en peso de alúmina. Más preferentemente, los soportes de óxido mixto comprenden menos del 1% en peso de alúmina. De la forma más preferente, los soportes de óxido mixto no comprenden sustancialmente alúmina (por ejemplo, menos de 50 ppm, preferentemente menos de 25 ppm, más preferentemente menos de 10 ppm y aún más preferentemente nada de alúmina).

[0044] La porosidad del soporte de óxido mixto no es crítica para lograr los beneficios de la invención y, por ejemplo, soportes mesoporosos o microporosos pueden usarse ambos adecuadamente con la presente invención. Preferentemente, el radio de poro promedio (antes de la impregnación con el heteropoliácido) del soporte es de aproximadamente 10 a aproximadamente 500 Å, preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 Å, más preferentemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 250 Å y de la forma más preferente de aproximadamente 60 a aproximadamente 250 Å. El volumen de poros del soporte es preferentemente más de 0,5 ml/g y preferentemente más de 0,8 ml/g. El área superficial BET es preferentemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 600 m^2/g y de la forma más preferente de aproximadamente 130 a aproximadamente 400 m^2/g .

[0045] El término "heteropoliácido", como se usa en el presente documento y en toda la descripción de la presente invención, se considera que incluye entre otros; álcali, alcalinotérreo, amonio, ácidos libres, sales de

cationes voluminosas y/o sales metálicas (donde las sales pueden ser sales completas o parciales) de heteropoliácidos. Por lo tanto, los heteropoliácidos usados en la presente invención son aniones complejos de alto peso molecular que comprenden átomos de metales polivalentes unidos a oxígeno. Típicamente, cada anión comprende 12-18 átomos de metal polivalente unidos a oxígeno. Los átomos de metal polivalentes, conocidos como

5 átomos periféricos, rodean a uno o más átomos centrales de 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 preferentemente silicio o fósforo, pero como alternativa pueden comprender uno cualquiera de una gran variedad de átomos de los grupos I-VIII en la tabla periódica de los elementos. Estos incluyen cobre, berilio, zinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio,

10 estaño, titanio, zirconio, vanadio, azufre, telurio, manganeso, níquel, platino, torio, hafnio, cerio, arsénico, vanadio, iones antimonio, telurio y yodo. Los heteropoliácidos adecuados incluyen los heteropoliácidos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Ejemplos específicos de heteropoliácidos adecuados son los siguientes:

- 15 Ácido 18-tungstofosfórico - $H_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
 Ácido 12-tungstofosfórico - $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Ácido 12-tungstosilícico - $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Hidrogenotungstosilicato de cesio - $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Ácido fosfomolibdico - $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 20 Ácido silicomolibdico - $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Ácido difosfomolibdico - $H_6[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$

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

- 25 Tungstofosfato monopotásico - $KH_5[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
 Ácido 12-tungstosilícico monosódico - $NaK_3[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
 Tungstofosfato potásico - $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
 Molibdodifosfato de amonio - $(NH_4)_6[P_2Mo_{18}O_{62}] \cdot xH_2O$
 Fosfato de potasio y molibdodivanadio - $K_5[PMoV_2O_{40}] \cdot xH_2O$

30 **[0046]** Además, pueden emplearse mezclas de diferentes heteropoliácidos y sales. Los heteropoliácidos preferidos para uso en el proceso descrito por la presente invención son uno cualquiera o más heteropoliácidos que se basan en las estructuras de Keggin o Wells-Dawson; más preferentemente, el heteropoliácido elegido para uso en el proceso descrito por la presente invención es uno cualquiera o más de los siguientes: ácido heteropolitúngstico (tal como ácido silicotúngstico y ácido fosfotúngstico), ácido silicomolibdico y ácido fosfomolibdico. Más

35 preferentemente, el heteropoliácido para uso en el proceso descrito por la presente invención es ácido silicotúngstico, por ejemplo, ácido 12-tungstosilícico ($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$), o ácido fosfotúngstico, por ejemplo, ácido 12-tungstofosfórico ($H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$). De la manera más preferente, el heteropoliácido elegido para uso en el proceso descrito por la presente invención es ácido silicotúngstico, por ejemplo, ácido 12-tungstosilícico ($H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$).

40 **[0047]** Preferentemente, los heteropoliácidos empleados de acuerdo con la presente invención pueden tener pesos moleculares de más de 700 y menos de 8500, preferentemente más de 2800 y menos de 6000. Dichos heteropoliácidos también incluyen complejos diméricos.

45 **[0048]** El catalizador de heteropoliácido soportado puede prepararse 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 agua destilada y/o etanol los disolventes más preferibles. La solución ácida resultante tiene una concentración de heteropoliácido que está comprendida preferentemente entre el 10 y el 80% en peso, más preferentemente el 20 y el 70% en peso y de la

50 forma más preferente el 30 y el 60% en peso. Dicha solución se añade a continuación al soporte elegido (o, como alternativa, el soporte se sumerge en la solución). El volumen real de la solución ácida añadida al soporte no está restringido y, por lo tanto, puede ser suficiente para lograr una humedad incipiente o impregnación húmeda, donde la impregnación húmeda (es decir, la preparación usando un volumen de solución ácida en exceso con relación al volumen de poro del soporte) es el procedimiento preferido para los fines de la presente invención.

55 **[0049]** El heteropoliácido soportado resultante puede modificarse, y después pueden formarse diversas sales de heteropoliácido en la solución acuosa antes o durante la impregnación de la solución ácida sobre el soporte, sometiendo al 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.

60 **[0050]** 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 empapar en dicha solución ácida durante un tiempo adecuado (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.

65

[0051] Cuando la sal es insoluble, se prefiere impregnar el catalizador con HPA y después 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.

La cantidad de heteropoliácido impregnado en el soporte resultante está adecuadamente en el intervalo del 10% en peso al 80% en peso y preferentemente del 20% en peso al 50% en peso basándose en el peso total del heteropoliácido y el soporte. El peso del catalizador en el secado y el peso del soporte usado, se pueden usar para obtener el peso del ácido sobre el soporte deduciendo el último del primero, dando la carga del catalizador como "g de heteropoliácido/kg de catalizador". La carga de catalizador en "g de heteropoliácido/litro de soporte" también se puede calcular usando la densidad aparente conocida o medida del soporte. La carga catalítica preferida de heteropoliácido es de 150 a 600 g de heteropoliácido/kg de catalizador.

[0052] De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la carga promedio de heteropoliácido por área superficial del catalizador de heteropoliácido soportado seco es más de 0,1 micromoles/m².

[0053] Cabe señalar que los estados de oxidación polivalente y los estados de hidratación de los heteropoliácidos mencionados anteriormente y como se representan en las fórmulas típicas de algunos compuestos específicos solo se aplican al ácido fresco antes de que se impregne sobre 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 o ambas de estas acciones del proceso de impregnación y deshidratación pueden cambiar el estado de hidratación y oxidación de los metales en los heteropoliácidos, es decir, las especies catalíticas reales usadas, en las condiciones de proceso dadas, pueden no producir los estados de hidratación/oxidación de los metales en los heteropoliácidos usados 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 gastados después de la reacción.

[0054] De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la cantidad de cloruro presente en/sobre dicho catalizador soportado de heteropoliácido es menor que 40 ppm, preferentemente menor que 25 ppm y de la forma más preferente menor que 20 ppm.

[0055] El catalizador de heteropoliácido soportado usado en el proceso de la presente invención puede ser un catalizador fresco o un catalizador usado previamente. Por lo tanto, en una realización, al menos una parte del catalizador heteropoliácido soportado se ha empleado previamente en un proceso de deshidratación de alcohol monohídrico, por ejemplo, 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 menos una parte del heteropoliácido soportado puede derivar de un extracto de heteropoliácido de un catalizador usado previamente, es decir, de un material parcialmente desactivado.

[0056] 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:

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

en la que PV es el volumen de poros del catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado seco (medido 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 seco (medida en m² por gramo de catalizador).

[0057] El área superficial BET, el volumen de poros, la distribución del tamaño de los poros y el radio promedio de los poros pueden determinarse a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno determinada a 77 K utilizando un analizador de adsorción volumétrico estático Micromeritics TRISTAR 3000. Un procedimiento que se puede usar es una aplicación de los British Standard methods 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 pueden reducir utilizando el procedimiento de BET (en el intervalo de presión de 0,05-0,20 P/Po) y el procedimiento de Barrett, Joyner & Halenda (BJH) (para diámetros de poro de 20-1000 Å) para obtener el área superficial y la distribución de tamaños de poro, respectivamente.

[0058] Referencias adecuadas para los procedimientos de reducción de datos anteriores son Brunauer, S, Emmett, P H, y Teller, E, J. Amer. Chem. Soc. 60, 309, (1938) y Barrett, E P, Joyner, LG y Halenda P P, J. Am Chem. Soc., 1951 73 373-380. Las muestras de soportes y catalizadores pueden ser gaseadas adecuadamente durante 16 horas a 120 °C bajo un vacío de 5x10⁻³ Torr antes del análisis.

[0059] La presente invención se ilustrará ahora por medio de los siguientes ejemplos y con referencia a las siguientes figuras:

FIGURA 1: una comparación de resultados de la deshidratación en fase de vapor de etanol usando catalizadores B,

- F, G, H, I J, K, L, M y AB (experimentos N° 1, 3, 4, 8, 11, 13, 15, 16, 20, 21, 22, 32 de la tabla 3);
 FIGURA 2: una comparación de resultados de la deshidratación en fase de vapor de etanol usando catalizadores B, N, O, P, Q, R, S, T, U (experimentos N° 1, 7, 9, 11, 12, 14, 19, 23, 24 y 25 de la tabla 3);
 FIGURA 3: una comparación de resultados de la deshidratación en fase de vapor de etanol usando catalizadores B, M, V y W (experimentos N° 1, 5, 8, 11 y 18 de la tabla 3);
 FIGURA 4: una comparación de resultados de la deshidratación en fase de vapor de etanol usando catalizadores B, X, Y, Z y AA (experimentos N° 1, 2, 6, 10, 11 y 17 de la tabla 3);
 FIGURA 5: una comparación de resultados de la deshidratación en fase de vapor de etanol usando catalizadores B, D y E (experimentos N° 1, 11, 26 y 27 de la tabla 3);
 10 FIGURA 6: una comparación de resultados de la deshidratación en fase de vapor de etanol usando catalizadores A y B (experimentos N° 28 y 29 de la tabla 3); y
 FIGURA 7: una comparación de resultados de la deshidratación en fase de vapor de etanol usando catalizadores B y C (experimentos N° 30 y 31 de la tabla 3).

15 EJEMPLOS

Preparación del catalizador de heteropolíácido soportado (catalizador de ácido silicotúngstico soportado)

- [0060] La tabla 1 a continuación enumera los soportes que se usaron para la preparación de los catalizadores de ácido silicotúngstico soportados usados en los ejemplos.

Tabla 1

Descripción / Tipo de soporte
Sílice - Grace Davison G57
Sílice - Aerolyst 3045
Sílice - Cariact Q15
Alumino-silicato
Sílice dopada con alúmina (7%)
Sílice-Alúmina (25%)
γ -Alúmina
Sílice con Niobia (10%)
Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)
Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , dispersada homogéneamente por toda la SiO ₂)
Sílice dopada con Titania (5%)
Sílice-Titania (32%)
Sílice-Titania (51%)
Sílice-Titania (70%)
Titania (100% con 75% de fase anatasa)
m/t-Zirconia-Titania (41% de fase anatasa)
Cogel de Sílice-Zirconia (3% de ZrO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)
Sílice con Zirconia monocíclica (10%)
Sílice dopada con Zirconia (5%)
Zirconia monocíclica (95%+)
Zirconia tetragonal (95%+)
Zirconia tetragonal tungstenada (18% de WO ₃)
Carbono (93%+)

- [0061] El hidrato de ácido silicotúngstico se disolvió en agua y después se añadió un soporte de acuerdo con la tabla 1 a esta solución (que siempre superaba el volumen de poros y la porosidad del soporte). La masa de cada reactivo se da en la tabla 2 a continuación. Se dejó que el soporte estuviera en contacto con la solución durante al menos 1 hora con giros suaves ocasionales para desalojar las burbujas de aire atrapadas antes de que el exceso de solución se drenara, por gravedad, del soporte. Se dejó drenar el catalizador entre 15 y 60 minutos hasta que no se eliminó más líquido del soporte. Una vez completado el drenaje, el catalizador se transfirió a una bandeja de cerámica y se secó en un horno a entre 110 °C y 130 °C para dar el catalizador sólido seco.

- [0062] El catalizador sólido seco se pesó y la cantidad de ácido silicotúngstico adsorbido en el catalizador se calculó por diferencia en peso con respecto al material de soporte de partida como se indica en la tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Ejemplo	Soporte	Masa de soporte (g)	STA (g)	Agua (g)	Catalizador seco (g)	Carga de STA (g/kg)
A	Comparativo	Sílice - Aerolyst 3045	30,01	14,91	73,28	34,76	136,6
B	Comparativo	Sílice - Aerolyst 3045	512,00	508,00	1249,00	678,35	245,2
C	Comparativo	Sílice - Aerolyst 3045	458,39	913,40	1123,00	735,30	376,6
D	Comparativo	Sílice - Cariact Q15	430,00	430,00	976,00	591,37	272,7
E	Comparativo	Sílice - Grace Davison G57	20,05	21,54	49,13	27,77	278,0
F	Comparativo	Zirconia monocíclica (95%+)	15,90	4,58	16,52	18,43	137,3
G	Comparativo	Zirconia tetragonal (95%+)	15,17	9,12	20,07	18,89	196,9
H	Ejemplo	m/t-Zirconia-Titania (41% de fase anatasa)	15,34	8,11	20,10	18,60	175,3
I	Ejemplo	Sílice con Zirconia monocíclica (10%)	10,02	5,73	25,10	12,90	223,3
J	Ejemplo	Sílice dopada con Zirconia (5%)	10,07	8,11	25,02	13,25	240,0
K	Ejemplo	Cogel de Sílice-Zirconia (3% de ZrO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	10,20	16,22	21,94	20,83	510,3
L	Ejemplo	Cogel de Sílice-Zirconia (3% de ZrO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	10,00	8,14	22,00	15,24	343,8
M	Ejemplo	Zirconia tetragonal tungstenada (18% de WO ₃)	14,48	4,50	16,10	16,15	103,2
N	Comparativo	Titania (100% con un 75% de fase anatasa)	8,02	2,04	2,93	9,81	181,8
O	Ejemplo	Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	5,02	3,32	11,50	7,31	313,3
P	Ejemplo	Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	4,98	7,58	11,03	11,26	557,7
Q	Ejemplo	Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , dispersada homogéneamente por toda la SiO ₂)	5,06	5,04	11,66	7,71	343,5
R	Ejemplo	Sílice dopada con Titania (5%)	10,13	6,89	25,00	12,97	219,0
S	Ejemplo	Sílice-Titania (32%)	10,03	9,73	25,11	13,19	239,6
T	Comparativo	Sílice-Titania (51%)	10,05	10,01	25,07	12,89	220,3
U	Comparativo	Sílice-Titania (70%)	10,23	7,64	25,03	12,37	173,0
V	Ejemplo	Sílice-Niobia (10%)	10,10	5,89	25,28	13,20	234,8
W	Comparativo	Carbono (93%+)	4,49	4,60	20,42	6,54	313,9
X	Comparativo	γ-Alúmina	8,08	1,99	10,00	9,38	138,9
Y	Comparativo	Sílice-Alúmina (25%)	10,07	10,11	23,03	13,54	256,3
Z	Comparativo	Sílice dopada con alúmina (7%)	10,02	6,32	25,11	12,16	176,0
AA	Comparativo	Alumino-silicato	30,32	46,71	50,53	42,68	289,6
AB	Ejemplo	Zirconia tetragonal tungstenada (18% de WO ₃)	30,17	27,55	32,26	39,43	234,8

Procedimiento general para deshidratación en fase de vapor de etanol con ácido silicotúngstico soportado

- [0063]** Una masa de catalizador de ácido silicotúngstico soportado (como se indica en la tabla 3 a continuación) preparada de acuerdo con el procedimiento anterior se cargó en un tubo reactor que tenía un lecho isotérmico y se presurizó a 0,501 MPa bajo un flujo de gas inerte (nitrógeno y helio). El catalizador se calentó a 2 °C/min hasta 240 °C bajo un flujo combinado de nitrógeno (0,01500 moles/h) y helio (0,00107 moles/h) y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas antes de enfriarlo a 150 °C.
- 10 **[0064]** A continuación se añadió etanol (0,04084 mol/h) al flujo de nitrógeno/helio y la temperatura se incrementó a 2 °C/min hasta 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 incrementó al valor de 27,57 MPa. Una vez a la presión deseada, se añadieron éter dietílico y agua al flujo de etanol, helio y nitrógeno y los flujos de los componentes de la alimentación se ajustaron para dar etanol (0,02677 moles/h), éter dietílico (0,00776 moles/h), agua (0,00297 moles/h), helio (0,00106 moles/h) y nitrógeno (0,01479 moles/h).
- 15 **[0065]** Una vez que el rendimiento del catalizador se había estabilizado a un estado de equilibrio 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 incrementó a 260 °C y la productividad de etileno se monitorizó frente al tiempo mediante análisis de GC en línea.
- 20

Tabla 3

Expt. No.	Placa	Catalizador	Soporte	Carga de STA (g/kg)	Masa de catalizador en el reactor (mg)	STA en el reactor (mg)
1	5	B	Sílice - Aerolyst 3045	245,2	54,34	13,5
2	5	X	γ -Alúmina	138,9	98,9	13,7
3	5	F	Zirconia monocíclica (95%+)	137,3	100,09	13,7
4	5	L	Cogel de Sílice-Zirconia (3% de ZrO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	343,8	40	13,8
5	5	W	Carbono (93%+)	313,9	43,77	13,7
6	5	Y	Sílice-Alúmina (25%)	256,3	53,6	13,7
7	5	Q	Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , dispersada homogéneamente por toda la SiO ₂)	343,5	40,01	13,7
8	5	M	Zirconia tetragonal tungstenada (18% de WO ₃)	103,2	133,1	13,7
9	5	O	Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	313,3	43,91	13,8
10	7	AA	Alumino-silicato	289,6	47,4	13,7
11	7	B	Sílice - Aerolyst 3045	245,2	54,3	13,5
12	7	N	Titania (100% con un 75% de fase anatasa)	181,8	75,6	13,7
13	7	F	Zirconia monocíclica (95%+)	137,3	100,1	13,7
14	7	P	Cogel de Sílice-Titania (3% de TiO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	557,7	24,6	13,7
15	7	K	Cogel de Sílice-Zirconia (3% de ZrO ₂ , enriquecida en la cubierta de SiO ₂)	510,3	27	13,8
16	7	J	Sílice dopada con Zirconia (5%)	240,0	57,3	13,8
17	7	Z	Sílice dopada con alúmina (7%)	176,0	78,2	13,8
18	7	V	Sílice con Niobia (10%)	234,8	58,5	13,7
19	7	R	Sílice dopada con Titania (5%)	219,0	62,7	13,7
20	7	I	Sílice con Zirconia monocíclica (10%)	223,3	61,6	13,8
21	7	H	m/t-Zirconia-Titania (41% de fase anatasa)	175,3	78,4	13,7
22	7	G	Zirconia tetragonal (95%+)	196,9	69,9	13,8

23	7	S	Sílice-Titania (32%)	239,6	57,4	13,8
24	7	T	Sílice-Titania (51%)	220,3	62,5	13,8
25	7	U	Sílice-Titania (70%)	173,0	79,5	13,8
26	5	D	Sílice - Cariact Q15	272,7	50,44	13,8
27	5	E	Sílice - Grace Davison G57	278,0	49,44	13,7
28	1	B	Sílice - Aerolyst 3045	245,2	54,3	13,5
29	1	A	Sílice - Aerolyst 3045	136,6	94,9	13,3
30	1	C	Sílice - Aerolyst 3045	376,6	49,1	18,5
31	1	B	Sílice - Aerolyst 3045	245,2	81,4	20,2
32	7	AB	Zirconia tetragonal tungstenada (18% de WO ₃)	234,8	58,6	13,8

Ejemplo 1

[0066] La deshidratación en fase de vapor de etanol se realizó de forma independiente con los catalizadores B, F, G, H, I, J, K, L, M y AB (experimentos N° 1, 3, 4, 8, 11, 13, 15, 16, 20, 21, 22, 32 de la tabla 3) de acuerdo con el procedimiento anterior. Estos resultados de las reacciones se ilustran gráficamente en la figura 1.

[0067] Los resultados muestran el beneficio de usar un soporte de óxido mixto de acuerdo con la presente invención para prolongar la vida útil del catalizador de heteropoliácido y reducir la desactivación del catalizador. Los catalizadores H, I, J, K, L y M empleados en los experimentos 4, 8, 15, 16, 20 y 21 de acuerdo con la tabla 3, que incluye catalizadores que comprenden soportes de sílice modificados con zirconia (catalizadores I a L), un soporte de zirconia modificado por titania (catalizador H) o un soporte de zirconia tungstenado (catalizador M) de acuerdo con la invención, retienen niveles más altos de productividad de etileno en el transcurso de las reacciones que los catalizadores B, F y G empleados en los experimentos 1, 3, 11, 13 y 22, que incluyen soportes de un solo óxido de sílice o zirconia.

[0068] Además, también es evidente que los catalizadores soportados de acuerdo con la presente invención conservan más del 25% de su actividad máxima, observada para las mismas condiciones operativas, incluso después de 200 horas de operación del proceso con el mismo catalizador en las mismas condiciones sin regeneración.

[0069] También se puede ver que la productividad inicial de etileno de un catalizador que comprende un soporte de zirconia se mejora modificando con titania, como se ilustra mediante una comparación de las productividades iniciales de etileno del catalizador H (experimento 21) y los catalizadores F y G (experimentos 3, 13 y 22).

Ejemplo 2

[0070] La deshidratación en fase de vapor de etanol se realizó de forma independiente con los catalizadores B, N, O, P, Q, R, S, T, U (experimentos N° 1, 7, 9, 11, 12, 14, 19, 23, 24 y 25 de la tabla 3) de acuerdo con el procedimiento anterior. Los resultados de las reacciones se ilustran gráficamente en la figura 2.

[0071] Los resultados muestran el beneficio de usar un soporte de óxido mixto de acuerdo con la presente invención para prolongar la vida útil del catalizador de heteropoliácido y reducir la desactivación del catalizador. Los catalizadores O, P, Q, R y S empleados en los experimentos 7, 9, 14, 19 y 23 de acuerdo con la tabla 3, que incluye catalizadores que comprenden soportes de sílice modificados con menos del 50% en peso de titania (catalizadores O a S) retienen niveles más altos de productividad de etileno en el transcurso de las reacciones que los catalizadores B, N, T y U empleados en los experimentos 1, 11, 12, 24 y 25, que incluyen soportes de un solo óxido de sílice (catalizadores B y N) o soportes de sílice-titania que comprenden menos del 50% en peso de sílice (catalizadores T y U).

[0072] Además, también es evidente que los catalizadores soportados de acuerdo con la presente invención conservan más del 25% de su actividad máxima, observada para las mismas condiciones operativas, incluso después de 200 horas de operación del proceso con el mismo catalizador en las mismas condiciones sin regeneración.

Ejemplo 3

[0073] La deshidratación en fase de vapor de etanol se realizó de forma independiente con los catalizadores B, M, V y W (experimentos N° 1, 5, 8, 11 y 18 de la tabla 3) de acuerdo con el procedimiento anterior. Los resultados de las reacciones se ilustran gráficamente en la figura 3.

[0074] Los resultados muestran el beneficio de usar un soporte de óxido mixto de acuerdo con la presente

invención para prolongar la vida útil del catalizador de heteropoliácido y reducir la desactivación del catalizador. Los catalizadores M y V empleados en los experimentos 8 y 18 de acuerdo con la tabla 3, que incluye catalizadores que comprenden un soporte de zirconia modificado con óxido de tungsteno (catalizador M) o un soporte de sílice modificado con niobia (catalizador V) retienen niveles más altos de productividad de etileno en el transcurso de las reacciones que los catalizadores B y W empleados en los experimentos 1, 5 y 11, que incluyen soportes de un solo óxido de sílice (catalizador B) o carbono (catalizador W).

[0075] Además, también es evidente que los catalizadores soportados de acuerdo con la presente invención conservan más del 25% de su actividad máxima, observada para las mismas condiciones operativas, incluso después de 200 horas de operación del proceso con el mismo catalizador en las mismas condiciones sin regeneración.

Ejemplo 4

[0076] La deshidratación en fase de vapor de etanol se realizó de forma independiente con los catalizadores B, X, Y, Z y AA (experimentos N° 1, 2, 6, 10, 11 y 17 de la tabla 3) de acuerdo con el procedimiento anterior. Los resultados de las reacciones se ilustran gráficamente en la figura 4.

[0077] Los resultados muestran efectos perjudiciales de la presencia de alúmina en un soporte a base de sílice sobre la vida útil del catalizador de heteropoliácido y la desactivación del catalizador. El catalizador B empleado en los experimentos 1 y 11 de acuerdo con la tabla 3, que incluye un soporte de sílice sin ningún óxido de metal de transición, no retiene bien la actividad catalizadora y se desactivan casi por completo después de 250 horas de operación del proceso. Sin embargo, la vida útil del catalizador no se mejora modificando el soporte de sílice con alúmina y, en su lugar, la productividad inicial del catalizador se reduce severamente como se muestra con los resultados para los catalizadores AA, Y y Z que tienen un contenido creciente de alúmina, empleados en los experimentos 6, 10 y 11 de acuerdo con la tabla 3. El catalizador de peor rendimiento es el que tiene un soporte de alúmina pura, correspondiente al catalizador X empleado en el experimento 2.

Ejemplo 5

[0078] La deshidratación en fase de vapor de etanol se realizó de forma independiente con los catalizadores B, D y E (experimentos N° 1, 11, 26 y 27 de la tabla 3) de acuerdo con el procedimiento anterior. Los resultados de las reacciones se ilustran gráficamente en la figura 5.

[0079] Los resultados muestran la similitud en los resultados para catalizadores que comprenden diferentes soportes de sílice de un solo óxido. Todos exhiben una vida útil inferior del catalizador de heteropoliácido en comparación con los heteropoliácidos soportados por óxidos mixtos usados de acuerdo con la presente invención y se desactivan completamente después de 250 horas de operación del proceso sin regeneración.

Ejemplo 6

[0080] La deshidratación en fase de vapor de etanol se realizó de forma independiente con los catalizadores A y B (experimentos N° 28 y 29 de la tabla 3) de acuerdo con el procedimiento anterior. Los resultados de las reacciones se ilustran gráficamente en la figura 6.

[0081] Los resultados muestran la similitud en los resultados para catalizadores que comprenden soportes de sílice de un solo óxido con diferentes cargas de ácido silicotúngstico (136,6 g/kg y 245,2 g/kg para los catalizadores A y B respectivamente). La desactivación del catalizador, como se ilustra por una reducción en la productividad de etileno (que se basa en el número de moles/g de ácido silicotúngstico) en estas reacciones, no depende de la carga del catalizador sobre el soporte.

Ejemplo 7

[0082] La deshidratación en fase de vapor de etanol se realizó de forma independiente con los catalizadores B y C (experimentos N° 30 y 31 de la tabla 3) de acuerdo con el procedimiento anterior. Los resultados de las reacciones se ilustran gráficamente en la figura 7.

[0083] Los resultados muestran la similitud en los resultados para catalizadores que comprenden soportes de sílice de un solo óxido con diferentes cargas de ácido silicotúngstico (245,2 g/kg y 376,6 g/kg para los catalizadores B y C respectivamente). La desactivación del catalizador, como se ilustra por una reducción en la productividad de etileno (que se basa en el número de moles/g de ácido silicotúngstico) en estas reacciones, no depende de la carga del catalizador sobre el soporte.

[0084] Las dimensiones y valores descritos en el presente documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos citados. En su lugar, a menos que se especifique lo

contrario, cada una de estas dimensiones pretende significar tanto el valor citado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea a ese valor.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la deshidratación química en fase de vapor de etanol en un reactor en presencia de un catalizador de heteropoliácido soportado, en el que el soporte del catalizador de heteropoliácido soportado es: i) un soporte de óxido mixto que comprende sílice y un óxido de metal de transición, en el que está presente la sílice en una cantidad de al menos 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto; o ii) un soporte de óxido mixto que comprende zirconia y un óxido de metal de transición diferente, en el que la zirconia está presente en una cantidad de al menos 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto; y en el que, después de alcanzar un rendimiento en estado de equilibrio del catalizador, dicho proceso se ejecuta de manera continua con el mismo catalizador de heteropoliácido soportado durante al menos 150 horas, sin ninguna regeneración del catalizador.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, después de alcanzar un rendimiento en estado de equilibrio del catalizador, el proceso se ejecuta de manera continua con el mismo catalizador de heteropoliácido soportado durante al menos 200 horas, preferentemente al menos 250 horas, sin ninguna regeneración del catalizador.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el catalizador retiene al menos el 25%, preferentemente al menos el 50%, más preferentemente al menos el 75% y aún más preferentemente al menos el 85% de su actividad máxima, observada para la temperatura operativa en condiciones de estado de equilibrio, después de al menos 200 horas de operación del proceso.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el soporte es un soporte de óxido mixto que comprende sílice y un óxido de metal de transición, que comprende preferentemente al menos el 60% en peso de sílice.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el soporte es un soporte de óxido mixto que comprende zirconia y un óxido de metal de transición diferente, que comprende preferentemente al menos 60% en peso de zirconia.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido de metal de transición se selecciona de un óxido de un metal del grupo 3 al 6, preferentemente un óxido de Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta o W.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el óxido de metal de transición es un óxido de Nb, Ti, Zr o W, preferentemente un óxido de Nb, Ti o Zr, más preferentemente un óxido de Ti o Zr.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el óxido de metal de transición diferente es un óxido de W, Ti, Nb, Y o La, preferentemente un óxido de W, Nb o Ti, más preferentemente un óxido de Nb o Ti.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido de metal de transición está presente en el soporte de óxido mixto en una cantidad del 1 al 40% en peso, preferentemente del 2 al 35% en peso.
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de heteropoliácido es un ácido fosfotúngstico o silicotúngstico, preferentemente un ácido silicotúngstico.
11. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación que comprende etanol es de 180 °C a 270 °C, más preferentemente de 190 °C a 260 °C, y de la forma más preferente de 200 °C a 260 °C.
12. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el proceso se ejecuta a una presión interna del reactor de 0,1 MPa a 4,5 MPa, más preferentemente a una presión de 1,0 MPa a 3,5 MPa.
13. Uso de un catalizador de heteropoliácido soportado que comprende un soporte de óxido mixto para aumentar la vida útil del catalizador en un proceso de deshidratación de alcohol monohídrico en el que el catalizador de heteropoliácido soportado comprende i) un soporte de óxido mixto que comprende sílice y un óxido de metal de transición, en el que la sílice está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto; o ii) un soporte de óxido mixto que comprende zirconia y un óxido de metal de transición diferente, en el que la zirconia está presente en una cantidad de al menos el 50% en peso, basándose en el peso del soporte de óxido mixto.
14. Un uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el catalizador de heteropoliácido soportado es como se define en cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10.

15. Un uso de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el que el proceso de deshidratación de alcohol monohídrico es un proceso de deshidratación de etanol, preferentemente un proceso de deshidratación de etanol llevado a cabo de acuerdo con las condiciones de las reivindicaciones 1, 2, 11 o 12.

5

Figura 1

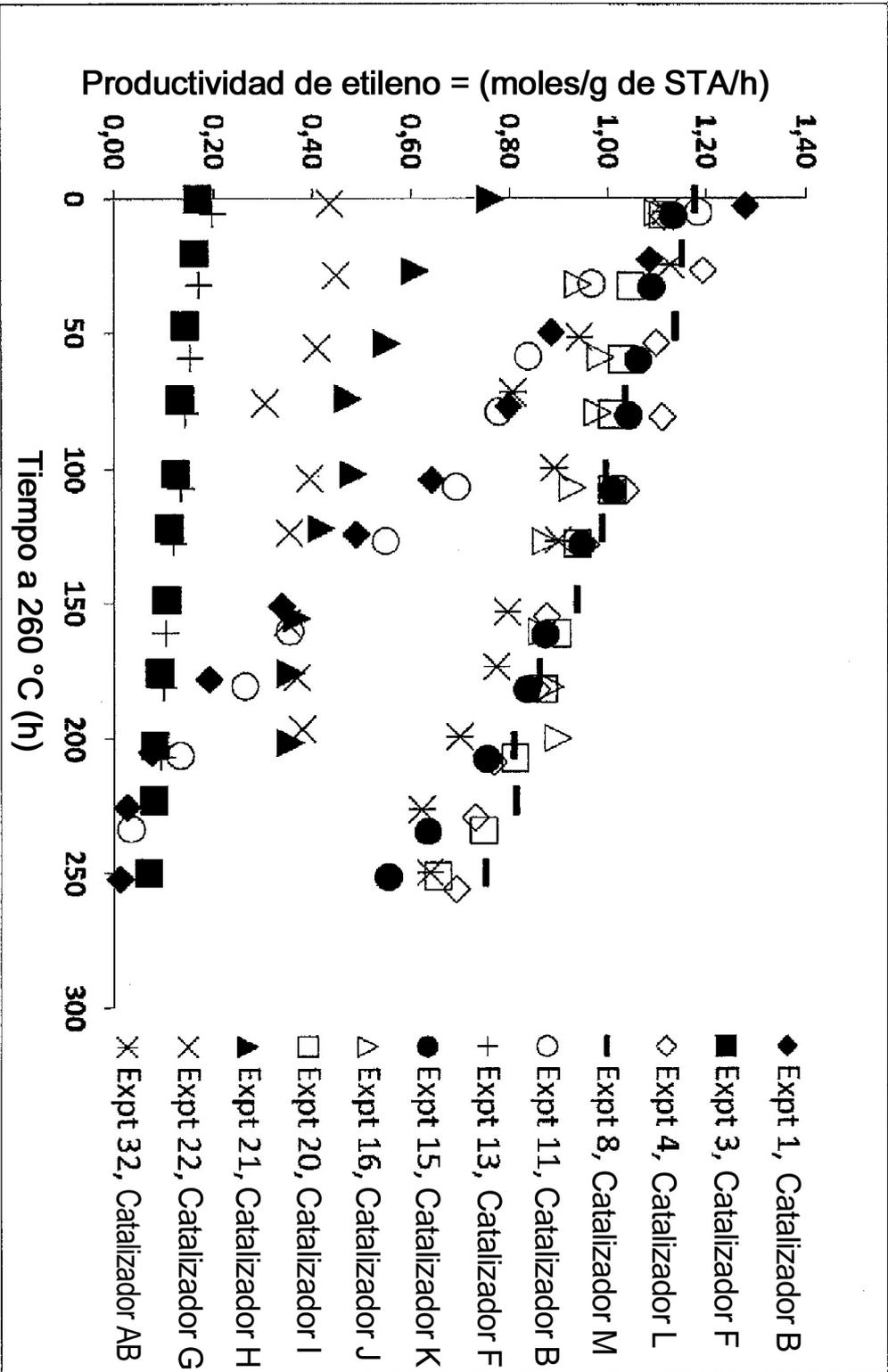


Figura 2

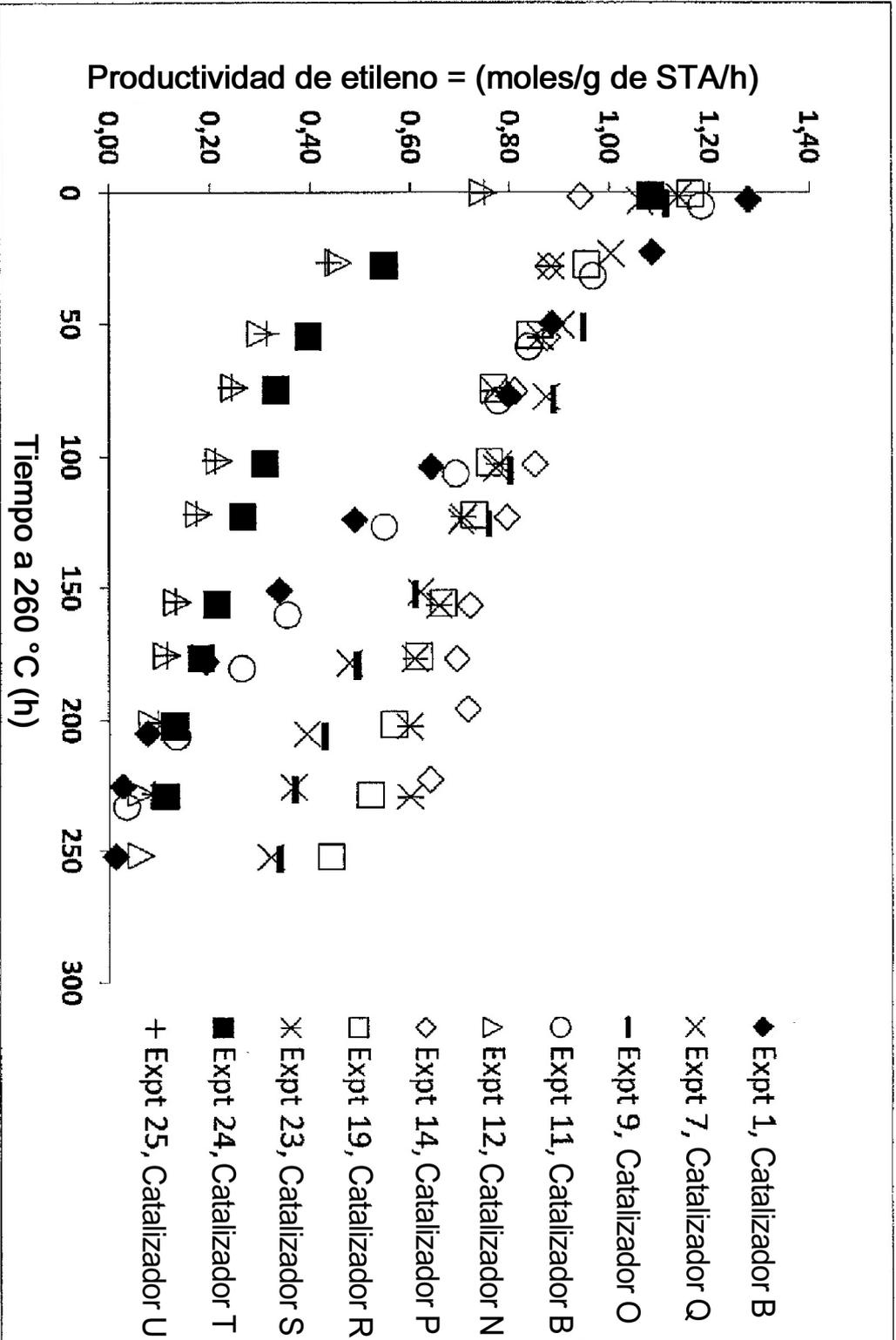


Figura 3

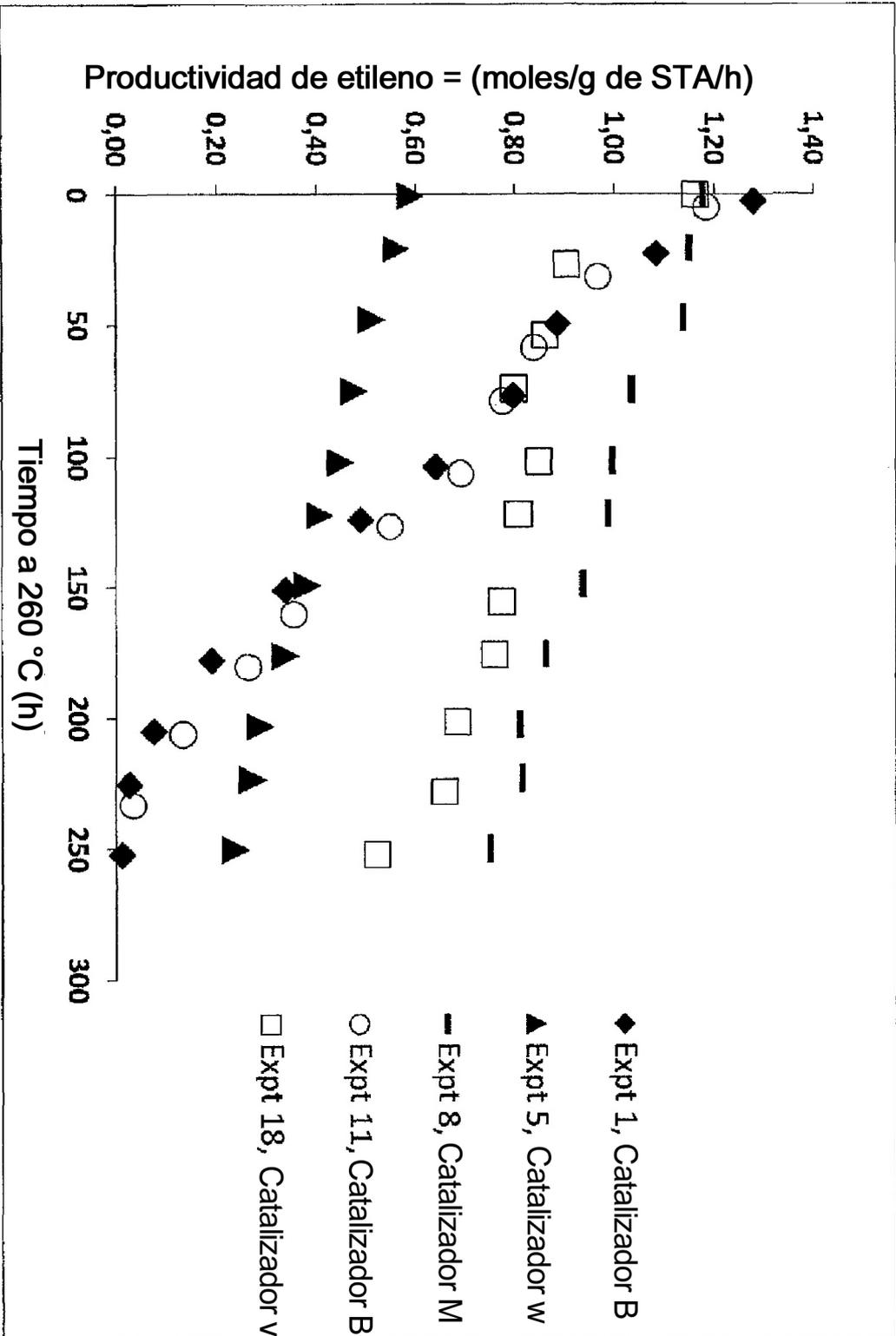


Figura 4

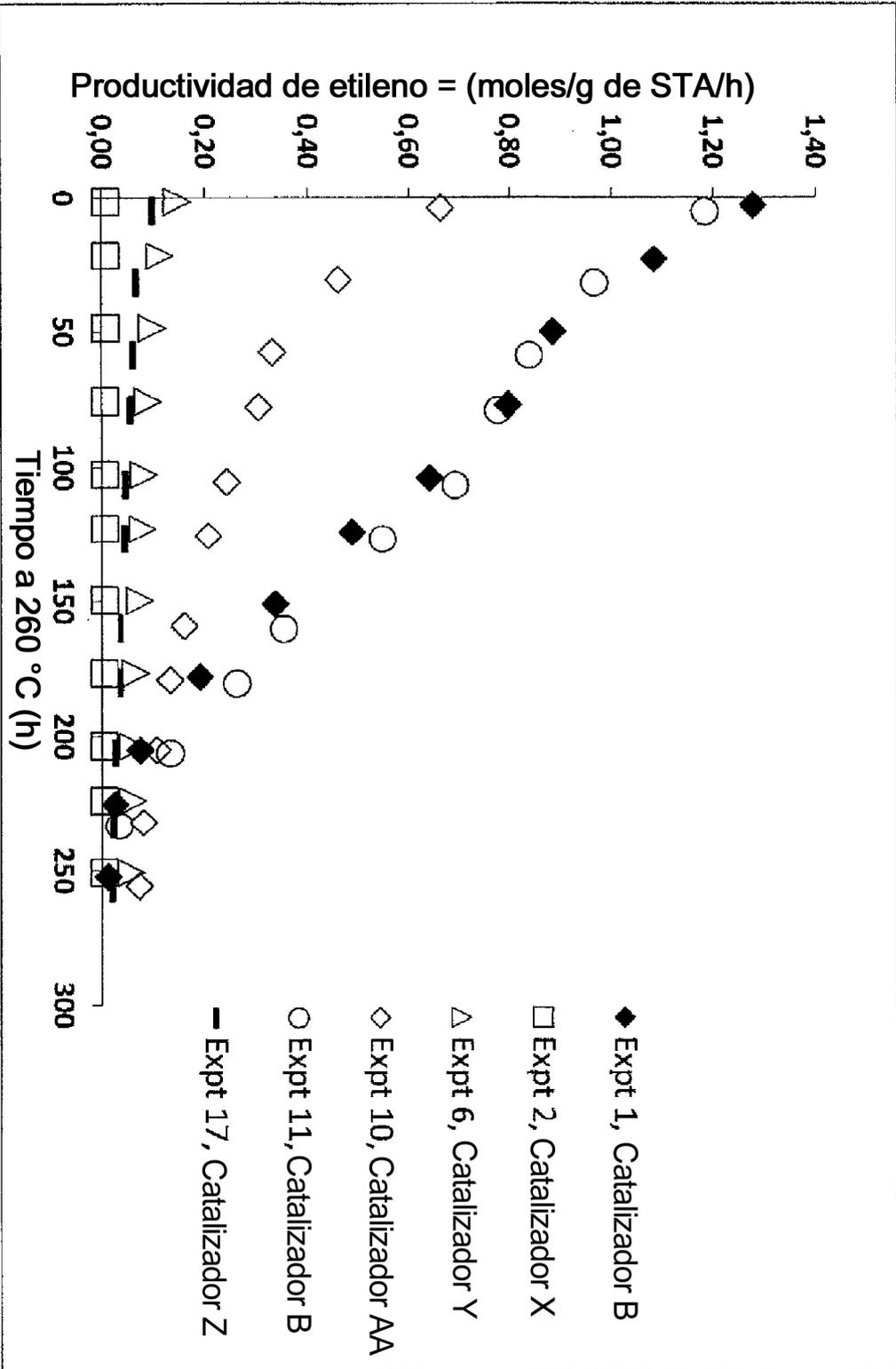


Figura 5

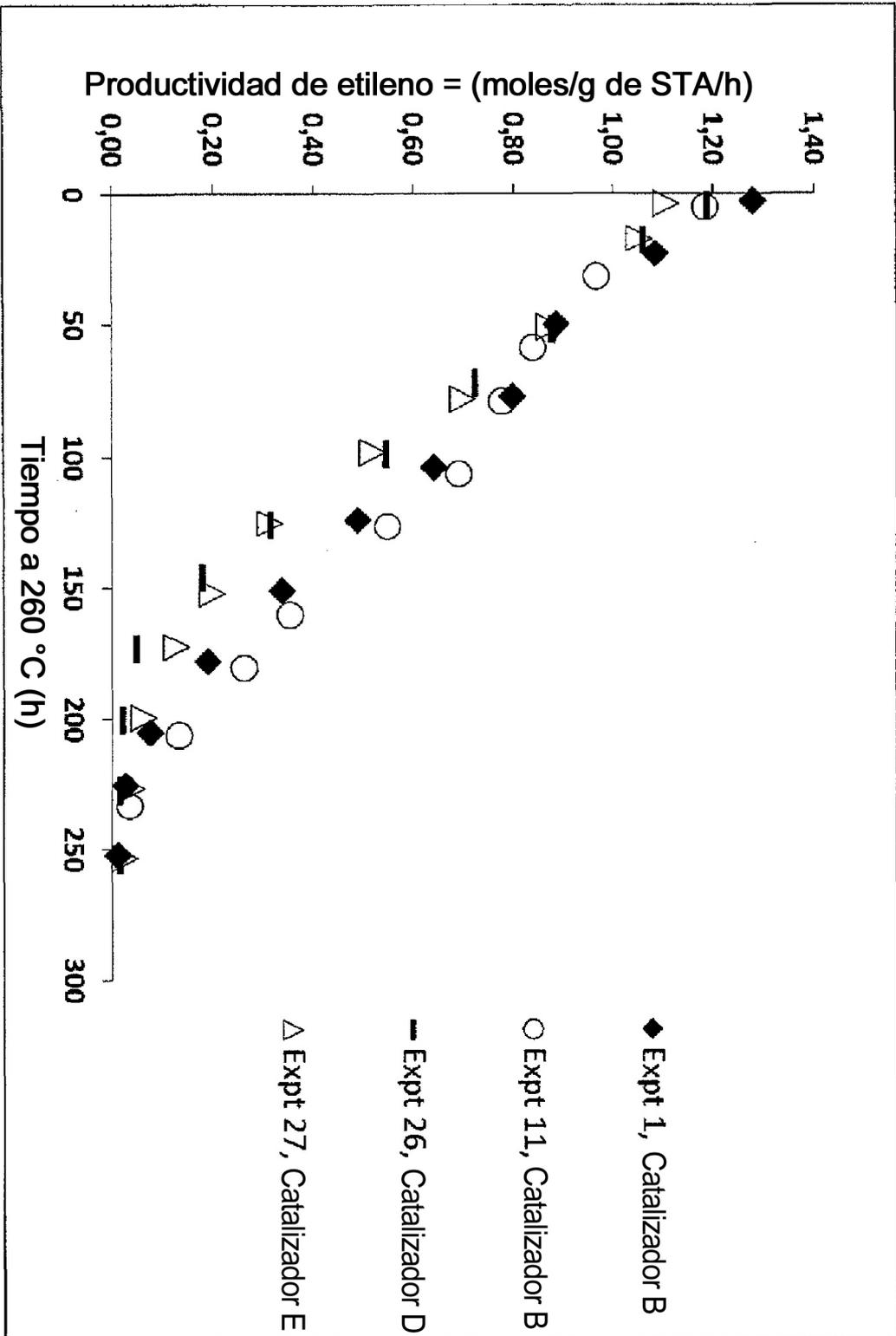


Figura 6

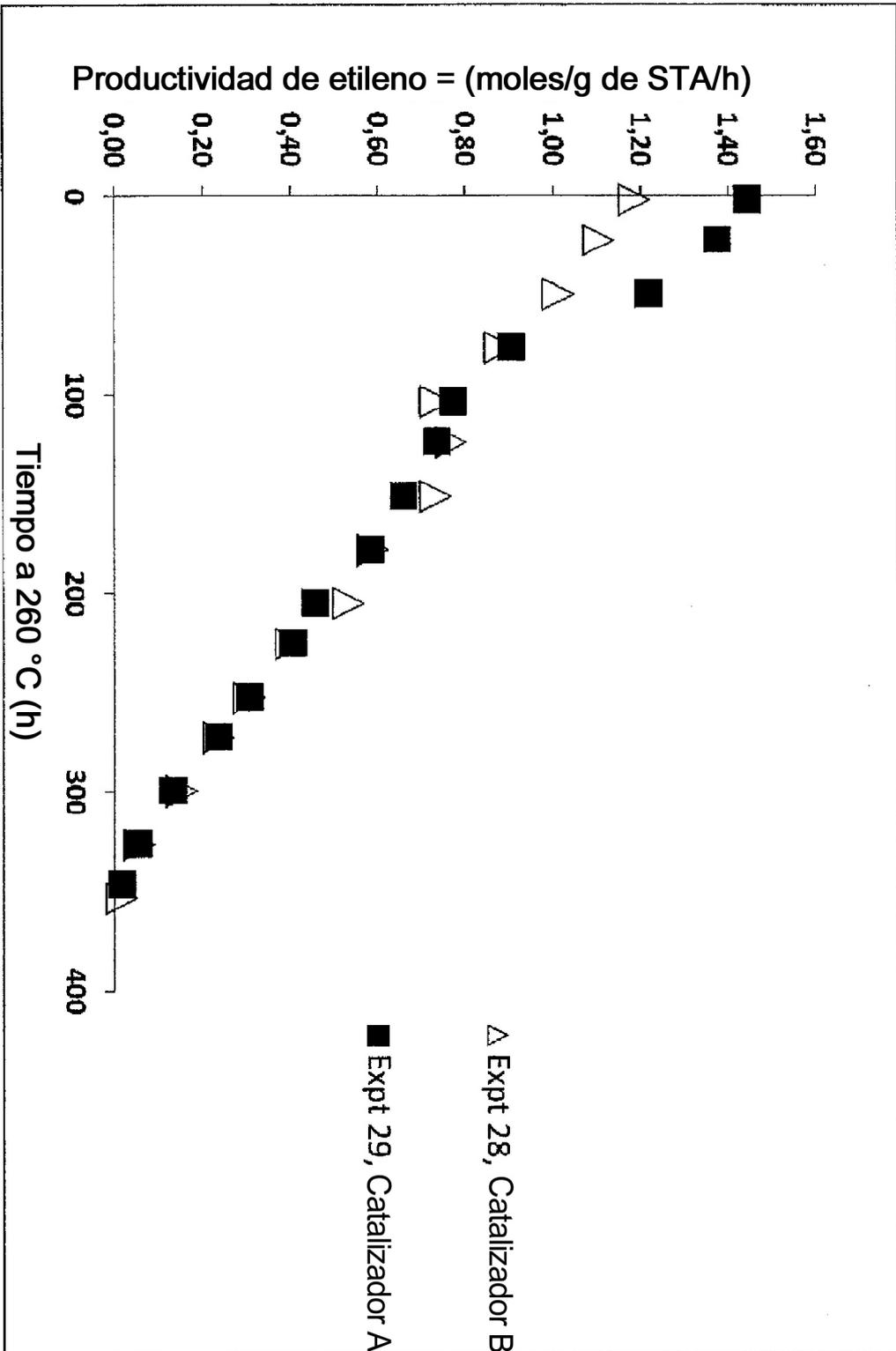


Figura 7

