

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 962 515**

51 Int. Cl.:

B01J 21/08	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)
B01J 23/30	(2006.01)
B01J 27/188	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01)
C07C 1/24	(2006.01)
B01J 35/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2015 PCT/EP2015/077133**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.06.2016 WO16083241**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2015 E 15801369 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2023 EP 3224226**

54 Título: **Procedimiento para preparar eteno**

30 Prioridad:

24.11.2014 EP 14194604

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2024

73 Titular/es:

**T.EN E&C LTD (100.0%)
c/o Finance, One St. Paul's Churchyard
London EC4M 8AP, GB**

72 Inventor/es:

**PARTINGTON, STEPHEN ROY;
SMITH, STEPHEN JAMES y
THAKAR, NAKUL**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 962 515 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 preparar eteno

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir eteno mediante la deshidratación en fase de vapor de etanol usando un catalizador de heteropoliácido. En particular, el procedimiento de la presente invención implica un procedimiento de iniciación que comprende el secado del catalizador de heteropoliácido en un intervalo específico de temperatura antes de su uso en una reacción de deshidratación de etanol.

10 El eteno es un producto químico importante y un monómero que tradicionalmente se ha producido industrialmente mediante el craqueo por vapor o catalítico de hidrocarburos derivados del petróleo crudo. Sin embargo, sigue existiendo una necesidad creciente de encontrar métodos alternativos económicamente viables para producir este producto. En virtud de su disponibilidad preparada a partir de las tecnologías basadas en la fermentación de biomasa y gas de síntesis, el etanol emerge como una posible materia prima importante a partir de la cual puede producirse eteno en el futuro.

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

20 En los últimos años, la atención se ha dirigido a encontrar catalizadores alternativos que tengan un rendimiento mejorado. Esto ha conducido al uso de catalizadores de heteropoliácidos soportados, tales como los descritos en el documento EP1925363, que tienen el beneficio de una mejora de la selectividad, productividad y formación de etano reducida después de la deshidratación de una materia prima que comprende etanol y etoxietano para la producción de eteno. Esto es deseable porque, en primer lugar, el etano es un subproducto indeseable y, en segundo lugar, su separación a partir de eteno a gran escala es difícil y requiere mucha energía. Los documentos relacionados WO 2007/063281 y WO 2007/003899 también describen modos de llevar a cabo la deshidratación de materias primas oxigenadas con catalizadores de heteropoliácidos soportados. Los catalizadores de heteropoliácidos soportados pueden prepararse fácilmente usando técnicas de impregnación en húmedo disolviendo un heteropoliácido en un disolvente adecuado para formar una solución de heteropoliácido y luego impregnando un soporte de catalizador adecuado con la solución de heteropoliácido.

25 En el procedimiento de deshidratación, una alimentación que comprende normalmente etanol, y opcionalmente agua y otros componentes, se alimenta de manera continua a un reactor que contiene un lecho de catalizador de heteropoliácido y los productos se retiran de manera continua. En condiciones de estado estacionario, 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 de primera etapa del etanol). Dichos procedimientos se llevan a cabo normalmente a temperatura y presión elevadas.

30 Debido a i) la naturaleza de los heteropoliácidos; ii) el procedimiento para preparar catalizadores de heteropoliácidos soportados; y iii) la carga de dichos catalizadores en una zona de reacción, el componente de heteropoliácido estará casi seguramente expuesto a agua (tal como humedad en la atmósfera) en condiciones en las que puede unirse al componente de heteropoliácido. Por lo tanto, el estado de hidratación del componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado antes del calentamiento del catalizador de heteropoliácido soportado estará por encima de cero (es decir, el componente de heteropoliácido del catalizador de heteropoliácido soportado tiene moléculas de agua químicamente unidas al mismo). Normalmente, el estado de hidratación de un heteropoliácido disminuye al exponerse a temperatura creciente; es decir, el número de moléculas de agua unidas al heteropoliácido disminuye al aumentar la temperatura. El grado de hidratación del ácido heteropolitúngstico puede afectar la acidez del catalizador soportado y, por lo tanto, a su actividad y selectividad.

35 El documento WO 2011/104495 describe un procedimiento de deshidratación para la preparación de alqueno usando un catalizador de heteropoliácido soportado. Ese documento enseña una etapa de secado de catalizador inicial realizada a una temperatura de al menos 220 °C, para retirar agua unida de manera que al menos parte del componente de heteropoliácido del catalizador tenga un estado de hidratación de cero, seguido por una reducción de temperatura bajo atmósfera anhidra, antes de ponerse el catalizador en contacto con la corriente de alimentación de reactivo. El documento WO 2011/104495 enseña que la etapa de secado conduce ventajosamente a una selectividad de etano mejorada del catalizador en la reacción de deshidratación de etanol posterior.

40 Por lo tanto, ahora se ha vuelto deseable secar el catalizador de heteropoliácido soportado a altas temperaturas, normalmente alrededor de 240 °C, como parte del procedimiento de arranque que precede la deshidratación de etanol. Sin embargo, un problema que hasta ahora no se ha reconocido se refiere a la desactivación del catalizador. Se ha descubierto que cuando el catalizador de heteropoliácido soportado se seca a temperaturas tan altas, se agrava la desactivación del catalizador de heteropoliácido. Sin limitarse por ninguna teoría en particular, se cree que esto se

produce como resultado de reacciones secundarias indeseables con altas energías de activación, que contribuyen a la desactivación, que se vuelven más prevalentes como resultado de las temperaturas más altas que se usan.

5 En particular, se cree que el número de sitios de descomposición de heteropoliácidos formados en la superficie del soporte del catalizador aumenta durante la etapa de secado a alta temperatura, o dichos sitios de descomposición se "siembran" durante la etapa de secado y posteriormente se desarrollan para dar sitios de descomposición durante la reacción de deshidratación. También se cree que la movilidad del heteropoliácido en la superficie del soporte hacia dichos sitios de "semilla" complica el problema.

10 El reemplazo del catalizador en un sistema de deshidratación requiere mucho trabajo, tiene costes de materiales significativos e implica una parada temporal de lo que es probable que sea un procedimiento continuo, lo cual tiene un impacto perjudicial sobre la salida del producto. Por lo tanto, un problema de la desactivación del catalizador representa un problema grave para la viabilidad económica de los procedimientos de deshidratación de etanol.

15 Ahora se ha descubierto sorprendentemente que la vida útil del catalizador en una reacción de deshidratación de etanol se puede prolongar realizando una etapa de secado, antes de dedicar el catalizador de heteropoliácido soportado a la reacción de deshidratación de etanol, a temperaturas más bajas que las enseñadas en la técnica anterior. Al realizar la etapa de secado a lo largo de un intervalo específico de temperaturas intermedias inmediatamente seguida por contacto con una corriente de vapor que contiene etanol a lo largo de otro intervalo
20 específico de temperaturas como parte del procedimiento de arranque para la deshidratación de etanol, se reduce significativamente la pérdida de productividad a lo largo del tiempo como resultado de la desactivación del catalizador. Además, al menos en algunas realizaciones, también puede aumentarse la productividad máxima de eteno (mol/kg de catalizador/h).

25 Según la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de eteno mediante deshidratación química en fase de vapor de una corriente de alimentación que comprende etanol y opcionalmente agua y/o etoxietano, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un catalizador de heteropoliácido soportado secado en un reactor con la corriente de alimentación que tiene una temperatura de alimentación de al menos 200 °C; y en donde
30 antes de poner el catalizador de heteropoliácido soportado en contacto con la corriente de alimentación que tiene una temperatura de alimentación de al menos 200 °C, se inicia el procedimiento mediante:

(i) secar un catalizador de heteropoliácido soportado en un reactor bajo una corriente de gas inerte que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 200 °C; y

35 (ii) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado y sacado a una temperatura de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C con una corriente de vapor que contiene etanol que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C.

40 Preferiblemente, el inicio del procedimiento de deshidratación de etanol comprende además: (iii) hacer variar en rampa la temperatura de alimentación de la corriente de vapor que contiene etanol hasta al menos 200 °C, preferiblemente a lo largo del transcurso de 10 minutos a 8 horas, más preferiblemente a lo largo del transcurso de 20 minutos a 4 horas.

45 Se ha descubierto sorprendentemente que un procedimiento de deshidratación de etanol es particularmente ventajoso cuando se inicia secando el catalizador de heteropoliácido soportado y poniéndolo en contacto con una corriente de vapor que contiene etanol a los intervalos de temperatura anteriores. En particular, este procedimiento de iniciación reduce el nivel de desactivación del catalizador de heteropoliácido observado en la reacción de deshidratación de etanol y, al menos en algunas realizaciones, aumenta la productividad máxima del eteno.

50 Además, se ha descubierto que la productividad en un procedimiento para producir eteno mediante deshidratación en fase de vapor de etanol usando un catalizador de heteropoliácido mejora al operar a alta temperatura; en particular a temperaturas superiores a las mostradas a modo de ejemplo en la técnica anterior, por ejemplo, superiores a 240 °C. Sin embargo, se ha descubierto que las temperaturas de funcionamiento superiores también agravan la desactivación del catalizador, de manera similar a las etapas de secado a alta temperatura usadas en los procedimientos de arranque
55 en la técnica anterior. No obstante, también se ha descubierto sorprendentemente que, al secar el catalizador de heteropoliácido soportado y ponerlo en contacto con una corriente de vapor que contiene etanol a las temperaturas mencionadas anteriormente en el presente documento, se reduce la desactivación del catalizador asociada con la realización posterior de la reacción de deshidratación de etanol a temperaturas superiores a las convencionales. Por lo tanto, las etapas de secado y contacto (i) y (ii) que preceden a la reacción de deshidratación de etanol según el
60 procedimiento de la presente invención, permiten obtener el beneficio completo de una mayor productividad de eteno al tiempo que se evita una desactivación significativa del catalizador.

65 Los mecanismos por los cuales se cree que los heteropoliácidos soportados experimentan desactivación durante el funcionamiento incluyen: i) neutralización por cationes inorgánicos, tales como cationes de amoniaco/amonio y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno; ii) deposición de carbono; y iii) descomposición del heteropoliácido para dar sus óxidos constituyentes. La desactivación como resultado de la neutralización por cationes inorgánicos y

compuestos orgánicos que contienen nitrógeno se puede mitigar sometiendo las materias primas basadas en etanol a un procedimiento de limpieza para eliminar las especies neutralizantes. En cambio, se cree que las características del procedimiento de iniciación según la presente invención eliminan en gran medida la desactivación del catalizador de heteropoliácido como resultado de la descomposición del heteropoliácido para dar sus óxidos constituyentes.

Durante la preparación de un catalizador de heteropoliácido soportado, opcionalmente puede secarse el catalizador. Sin embargo, como apreciará el experto en la técnica, el catalizador soportado se expondrá inevitablemente a humedad tras el transporte y la introducción en un reactor. El secado elimina el vapor de agua condensado de la superficie del soporte que puede afectar negativamente a la química de superficie del soporte, por ejemplo, la acidez del componente de heteropoliácido. Sin embargo, también se ha descubierto sorprendentemente que el secado dentro del reactor según la presente invención reduce la formación de sitios de descomposición de heteropoliácido en el catalizador.

Sin limitarse por ninguna teoría en particular, se cree que el secado a baja temperatura según la etapa (i) del procedimiento reduce la posibilidad de formar sitios de "semilla" que posteriormente pueden conducir a la descomposición. Los sitios de "semilla" pueden producirse, por ejemplo, después de cambios en el estado de oxidación del heteropoliácido por exposición a calor; la formación de residuos de carbono; y/o formación de estructuras de defectos. Cuando la exposición a calor ha dado lugar a cambios químicos en el heteropoliácido en una ubicación de superficie específica para formar dichos sitios de "semilla", la probabilidad de descomposición completa del heteropoliácido para dar sus óxidos constituyentes en estos sitios aumenta sustancialmente. Además, la movilidad del heteropoliácido en la superficie del soporte a temperaturas elevadas hacia dichos sitios de "semilla" agrava la tasa de descomposición. Como consecuencia, la vida útil del catalizador se extiende significativamente, lo cual tiene beneficios económicos claros relacionados con la reutilización y reemplazo del catalizador, así como la reducción de residuos. Por lo tanto, las condiciones de funcionamiento de la presente invención corresponden a una ventana estrecha dentro de la cual se evita una desactivación significativa del catalizador, mientras que se fomenta la productividad de etileno.

Según la presente invención, el catalizador de heteropoliácido soportado se seca en la etapa (i) del inicio bajo una corriente de gas inerte que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 200 °C. Preferiblemente, el catalizador de heteropoliácido soportado se seca en la etapa (i) bajo una corriente de gas inerte que tiene una temperatura de alimentación de desde 100 °C hasta 180 °C; más preferiblemente desde 110 °C hasta 170 °C; lo más preferiblemente desde 120 °C hasta 160 °C; por ejemplo 150 °C.

Se pretende que la referencia en el presente documento a "iniciado" o "inicio" con respecto a las etapas (i) y (ii) del procedimiento de la presente invención signifique que estas etapas preceden a la exposición del catalizador a la corriente de alimentación a una temperatura de alimentación de al menos 200 °C. Además, también se pretende que "iniciado" o "inicio" signifique que no se lleva a cabo ninguna otra etapa que afecte sustancialmente a la composición o naturaleza del catalizador de heteropoliácido soportado antes de la etapa (i), después de posicionar el catalizador de heteropoliácido soportado dentro del reactor.

Se pretende que la referencia en el presente documento a "gas inerte" signifique un gas que no se consume en la reacción del procedimiento de la presente invención, y no se consume por ningún otro procedimiento que pueda catalizarse por el catalizador de heteropoliácido soportado. Ejemplos de gases inertes adecuados son 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", como se usa en el presente documento, se entiende que la atmósfera bajo la cual tiene lugar la etapa de secado es un gas inerte que se retira de manera constante y se reabastece con gas inerte nuevo (o recirculado) (es decir, un flujo de gas). Por ejemplo, la "corriente de gas inerte" es preferiblemente una corriente de gas nitrógeno.

Se pretende que la referencia en el presente documento a "secar" signifique exponer el catalizador de heteropoliácido soportado a calor de manera que el punto de rocío de vapor de agua en el reactor, y cualquier otro vapor que pueda estar presente, se supera a la presión a la que se hace funcionar el reactor. Se ha descubierto que el secado a baja temperatura del heteropoliácido soportado como parte de un procedimiento de iniciación para una reacción de deshidratación de etanol según el procedimiento de la presente invención tiene numerosos beneficios con respecto a la química de superficie dominante del catalizador de heteropoliácido soportado.

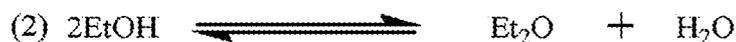
El secado del catalizador de heteropoliácido soportado según el procedimiento de la invención se realiza durante un período de al menos una hora. Preferiblemente, el secado se realiza durante un período de desde 1 hasta 48 horas, más preferiblemente desde 2 hasta 16 horas, lo más preferiblemente desde 2 hasta 12 horas. En algunas realizaciones, el tiempo de secado incluye un período de tiempo en el que la temperatura de alimentación del gas inerte para secar se aumenta en rampa para coincidir con una temperatura de alimentación superior usada para la etapa posterior de puesta en contacto con una corriente de vapor que contiene etanol. Aunque sin desear limitarse por ninguna teoría, se cree que minimizar el período de temperatura constante, después de un aumento en rampa de la temperatura de alimentación de la temperatura de gas inerte y antes de la puesta en contacto con la corriente de vapor que contiene etanol, resulta comercialmente ventajoso.

Según la presente invención, el catalizador de heteropoliácido soportado secado se pone en contacto en la etapa (ii) del inicio a una temperatura de desde aproximadamente 100 °C hasta 160 °C con una corriente de vapor que contiene etanol que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C. Preferiblemente, el catalizador de heteropoliácido soportado secado se pone en contacto en la etapa (ii) con una corriente de vapor que contiene etanol que tiene una temperatura de alimentación de desde 120 °C hasta 158 °C, más preferiblemente desde 130 °C hasta 156 °C, incluso más preferiblemente desde 140 °C hasta 154 °C, lo más preferiblemente desde 148 °C hasta 152 °C, por ejemplo 150 °C.

Se pretende que la referencia en el presente documento a una "corriente de vapor que contiene etanol" signifique una corriente gaseosa que comprende al menos el 50 % en peso de etanol y estando el resto constituido por diluyentes. Preferiblemente, la corriente de vapor que contiene etanol comprende el 80 % en peso o más etanol, más preferiblemente el 90 % en peso o más; lo más preferiblemente el 95 % en peso o más; estando el resto preferiblemente constituido por diluyentes de gas inerte. Diluyentes de gas inerte adecuados son nitrógeno, argón, helio, metano y dióxido de carbono. Preferiblemente, los diluyentes de gas inerte se seleccionan de nitrógeno, argón y helio, más preferiblemente el diluyente de gas inerte es nitrógeno. La cantidad de agua en la corriente de vapor que contiene etanol es como máximo del 10 % en peso, preferiblemente como máximo del 7 % en peso, más preferiblemente como máximo del 5 % en peso, incluso más preferiblemente como máximo del 3 % en peso y aún más preferiblemente como máximo del 2 % en peso, basándose en el peso total de la corriente de vapor que contiene etanol. La cantidad de etoxietano en la corriente de vapor que contiene etanol es como máximo del 5 % en peso, preferiblemente como máximo del 3 % en peso y más preferiblemente como máximo del 2 % en peso, basándose en el peso total de la corriente de vapor que contiene etanol. Lo más preferiblemente, la corriente de vapor que contiene etanol es anhídrido o la corriente de vapor que contiene etanol comprende o consiste esencialmente en etanol y cualquier resto está constituido por diluyentes de gas inerte. Como se apreciará, en algunas realizaciones, la corriente de vapor que contiene etanol puede tener una composición idéntica a la corriente de alimentación que contiene etanol que se somete a deshidratación de etanol. Sin embargo, en realizaciones preferidas, la corriente de vapor que contiene etanol es diferente de la corriente de alimentación que contiene etanol.

Se ha descubierto que la etapa (ii) de poner en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado secado con una corriente de vapor que contiene etanol supone un beneficio particular para obtener condiciones de estado estacionario para la reacción de deshidratación de etanol y mejorar el rendimiento del catalizador. Además, poner en contacto el catalizador con una corriente de vapor que contiene etanol a una temperatura de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C asegura que se evitan exotermias perjudiciales, lo que puede conducir a reacciones de oligomerización competitivas indeseables durante la deshidratación de etanol posterior de la corriente de alimentación. En una realización particularmente preferida, la corriente de gas inerte que se usa para secar el heteropoliácido soportado en la etapa (i) se convierte en una corriente de vapor que contiene etanol para poner en contacto la etapa (ii) mediante la adición de vapor de etanol a la corriente de gas inerte.

Se cree que la deshidratación de la corriente de alimentación según la presente invención (Chem. Eng Comm. 1990, 95, 27 a 39) avanza o bien mediante la deshidratación directa para dar olefina(s) y agua (ecuación 1); o bien a través de un producto intermedio de éter (ecuaciones 2 y 3).



También se ha notificado la conversión directa del éter para dar dos moles de olefina y agua (Chem. Eng. Res. and Design 1984, 62, 81 a 91). Todas las reacciones mostradas anteriormente están normalmente catalizadas por ácidos de Lewis y/o de Bronsted. La ecuación 1 muestra la eliminación directa endotérmica de etanol para dar eteno y agua; con la ecuación 1 compiten las ecuaciones 2 y 3, es decir, la reacción de eterificación exotérmica (ecuación 2) y la eliminación endotérmica de etoxietano para producir eteno y etanol (ecuación 3). Sin embargo, en general se dice que la reacción de deshidratación de etanol para dar eteno es endotérmica.

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de eteno mediante deshidratación química en fase de vapor de una corriente de alimentación que comprende etanol y opcionalmente agua y/o etoxietano, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un catalizador de heteropoliácido soportado secado en un reactor con la corriente de alimentación que tiene una temperatura de alimentación de al menos 200 °C; en donde antes de poner el catalizador de heteropoliácido soportado secado en contacto con la corriente de alimentación que tiene una temperatura de alimentación de al menos 200 °C, se inicia el procedimiento mediante: (i) secar un catalizador

de heteropoliácido soportado en un reactor bajo una corriente de gas inerte que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 200 °C; y (ii) poner en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado secado a una temperatura de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C con una corriente de vapor que contiene etanol que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C.

Preferiblemente, la corriente de alimentación comprende agua y/o etoxietano, más preferiblemente la corriente de alimentación comprende agua y etoxietano. Cuando están presentes tanto etoxietano como agua en la corriente de alimentación, se prefiere que la razón molar de etoxietano con respecto a agua sea de desde 3:1 hasta 1:3, preferiblemente desde 3:1 hasta 1:1, más preferiblemente de 2:1 a 1:1.

De manera adecuada, la cantidad de agua en la corriente de alimentación 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 del 10 % en peso, o incluso como máximo del 7 % en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación. Preferiblemente, la cantidad de agua en la corriente de alimentación es al menos del 0,1 % en peso, más preferiblemente al menos del 0,5 % en peso y lo más preferiblemente al menos del 1 % en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación.

De manera adecuada, la cantidad de etoxietano en la corriente de alimentación del procedimiento de la presente invención es como máximo del 50 % en peso, más preferiblemente como máximo del 40 % en peso, lo más preferiblemente como máximo del 35 % en peso basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación. Preferiblemente, la cantidad de etoxietano en la corriente de alimentación es al menos del 0,1 % en peso, más preferiblemente al menos del 0,5 % en peso y lo más preferiblemente al menos del 1 % en peso, basándose en el peso total de agua, etanol y etoxietano en la corriente de alimentación.

La corriente de producto líquido después de la retirada de olefinas comprende principalmente etanol sin reaccionar, etoxietano y agua. Los solicitantes han descubierto que es particularmente preferible recircular la parte principal de los alcoholes y éteres de vuelta al reactor de deshidratación en fase de vapor después de la retirada de agua.

En algunas realizaciones de la invención, la corriente de alimentación comprende un diluyente de gas inerte. En otras realizaciones, se añade un diluyente de gas inerte por debajo del lecho de catalizador, o entre múltiples lechos de catalizador dispuestos en serie o en paralelo, si se usan. Los diluyentes preferidos para la corriente de alimentación incluyen nitrógeno, helio, eteno y/o hidrocarburos saturados, por ejemplo hexanos, 2-metilpropano o n-butano. Más preferiblemente, el diluyente de corriente de alimentación se selecciona de nitrógeno y/o helio.

Como se ha descrito anteriormente, ahora se ha descubierto que temperaturas más altas utilizadas para la reacción de deshidratación dan mayor productividad de eteno. Dado que la presente invención disminuye los efectos negativos de altas temperaturas de funcionamiento sobre la desactivación del catalizador, se prefiere que el heteropoliácido soportado secado se ponga en contacto con la corriente de alimentación cuando tiene una temperatura de alimentación de al menos 220 °C, más preferiblemente 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 de la corriente de alimentación está por debajo de la temperatura a la que la selectividad para el eteno se ve afectada negativamente y/o una que requiere una energía excesiva. Preferiblemente, el límite superior de la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación es de 350 °C, más preferiblemente 325 °C. Se pretende que la referencia a "temperatura de alimentación" en el presente documento se refiera a la temperatura de una corriente particular en el punto en el que se alimenta al reactor.

La presión dentro del reactor durante la reacción de deshidratación cuando el catalizador de heteropoliácido soportado se pone en contacto con la corriente de alimentación está preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 MPa hasta 4,5 MPa, más preferiblemente a una presión en el intervalo de desde 0,5 MPa hasta 3,5 MPa, y lo más preferiblemente a una presión en el intervalo de desde 1,0 MPa hasta 2,8 MPa.

La referencia en el presente documento a la presión dentro del reactor corresponde a la suma de las presiones parciales de los reactivos, concretamente las de etanol, agua y etoxietano, así como la presión parcial del producto de eteno. A menos que se indique lo contrario en la presente descripción, las presiones parciales de los diluyentes de gas inerte, tales como helio y nitrógeno, u otros componentes inertes se excluyen de la presión mencionada total. Por lo tanto, la referencia a la presión del reactor en la presente descripción es según 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 la presente memoria es a presiones absolutas, y no a presiones manométricas.

Como apreciará el experto en la técnica, a menudo se produce una caída de presión en un reactor de deshidratación entre el punto donde la corriente de alimentación entra en el reactor y aquél donde la corriente de efluente sale del reactor. Como consecuencia, hay, en un grado variable, un gradiente de presión interna que existe dentro del propio reactor. Por lo tanto, debe entenderse que la referencia en la presente memoria a la "presión dentro del reactor" significa cualquier presión que se encuentra dentro del intervalo de presión definido por el gradiente de presión interna mencionado anteriormente. Por lo tanto, la presión dentro del propio reactor se encuentra entre la presión de corriente de alimentación y la presión de corriente de efluente.

El heteropoliácido soportado puede proporcionarse de manera adecuada en el reactor en forma de uno o más lechos de catalizador en el reactor, preferiblemente múltiples lechos de catalizador que pueden disponerse en serie o en paralelo. En realizaciones preferidas, el/los lecho(s) de catalizador se selecciona(n) de lechos empaquetados adiabáticos, lechos tubulares fijos o lechos fluidos. Lo más preferiblemente, el/los lecho(s) de catalizador en el reactor se selecciona(n) de lechos empaquetados adiabáticos.

De manera deseable, el reactor está configurado de tal manera que el diferencial de temperatura a través del uno o más lechos de catalizador durante el secado del catalizador de heteropoliácido soportado en la etapa (i) es mínimo, ya que esto ayuda a un secado uniforme del catalizador de heteropoliácido soportado. Preferiblemente, el diferencial de temperatura a través del/los lecho(s) de catalizador durante el secado del catalizador de heteropoliácido soportado en la etapa (i) es de no más de 20 °C, preferiblemente no más de 15 °C, más preferiblemente no más de 10 °C, lo más preferiblemente no más de 5 °C. El diferencial de temperatura puede determinarse fácilmente por medio de múltiples sensores de temperatura posicionados en diferentes ubicaciones a través del lecho de catalizador.

Se considera que el término "heteropoliácido", como se usa en el presente documento y a lo largo de toda la descripción de la presente invención, incluye, entre otras cosas; álcali, alcalinotérreo, amonio, ácidos libres, sales de cationes voluminosos y/o sales de metales (donde las sales pueden ser sales completas o parciales) de heteropoliácidos. Por lo tanto, los heteropoliácidos usados en la presente invención son aniones de alto peso molecular complejos que comprenden átomos de metales polivalentes unidos por oxígeno. Normalmente, cada anión comprende 12-18 átomos de metales polivalentes unidos por oxígeno. Los átomos de metales polivalentes, conocidos como átomos periféricos, rodean uno o más átomos centrales de manera simétrica. Los átomos periféricos pueden ser uno o más de molibdeno, tungsteno, vanadio, niobio, tantalio o cualquier otro metal polivalente. Los átomos centrales son preferiblemente silicio o fósforo, pero alternativamente 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, cinc, cobalto, níquel, boro, aluminio, galio, hierro, cerio, arsénico, antimonio, bismuto, cromo, rodio, silicio, germanio, estaño, titanio, circonio, vanadio, azufre, telurio, manganeso, níquel, platino, torio, hafnio, cerio, arsénico, vanadio, iones de antimonio, telurio y yodo. Los heteropoliácidos adecuados incluyen heteropoliácidos de Keggin, Wells-Dawson y Anderson-Evans-Perloff. Los siguientes son ejemplos específicos de heteropoliácidos adecuados:

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

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

tungstofosfato de monopotasio	- KH ₅ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
ácido 12-tungstosilícico de monosodio	- NaK ₃ [SiW ₁₂ O ₄₀].xH ₂ O
tungstofosfato de potasio	- K ₆ [P ₂ W ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
molibdodifosfato de amonio	- (NH ₄) ₆ [P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂].xH ₂ O
molibdodivanado-fosfato de potasio	- K ₅ [PMoV ₂ O ₄₀].xH ₂ O

Además, se pueden emplear mezclas de diferentes heteropoliácidos y sales. Los heteropoliácidos preferidos para su uso en el procedimiento descrito por la presente invención son uno cualquiera o más heteropoliácidos que se basan en estructuras Keggin o Wells-Dawson; más preferiblemente, el heteropoliácido elegido para su uso en el procedimiento descrito por la presente invención es uno cualquiera o más de los siguientes: ácido heteropolitúngstico (tal como ácido silicotúngstico y ácido fosfotúngstico), ácido silicomolíbido y ácido fosfomolíbido. Lo más preferiblemente, el heteropoliácido elegido para su uso en el procedimiento descrito por la presente invención es uno cualquiera o más de ácido silicotúngstico, por ejemplo, ácido 12-tungstosilícico (H₄[SiW₁₂O₄₀].xH₂O).

Preferiblemente, los heteropoliácidos empleados según la presente invención pueden tener pesos moleculares de más de 700 y menos de 8500, preferiblemente más de 2800 y menos de 6000. Dichos heteropoliácidos también incluyen complejos diméricos.

El catalizador 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 preferiblemente entre el 10 y el 80 % en peso, más preferiblemente del 20 al 70 % en peso y lo más preferiblemente del 30 al 60 % en peso. Entonces se añade esta solución al soporte elegido (o, alternativamente, se sumerge el soporte en la solución). El volumen real de solución ácida añadida al soporte no está restringido y, por lo tanto, puede ser suficiente para lograr una humectación incipiente o una impregnación húmeda, donde la impregnación húmeda (es decir, la preparación usando un volumen de solución ácida en exceso con respecto al volumen de poro de soporte) es el método preferido para los fines de la presente invención.

El heteropoliácido soportado resultante puede estar modificado, y entonces se pueden formar varias sales de heteropoliácido en la solución acuosa ya sea antes de, o durante, la impregnación de la solución ácida sobre el soporte, sometiendo el heteropoliácido soportado a un contacto prolongado con una solución de una sal metálica adecuada o mediante la adición de ácido fosfórico y/u otros ácidos minerales.

5 Cuando se usa una sal metálica soluble para modificar el soporte, se lleva la sal a la concentración deseada, con la solución de heteropoliácido. A continuación, se deja empapar el soporte en dicha solución ácida durante una duración adecuada (por ejemplo, unas pocas horas), opcionalmente con agitación o circulación periódica, después de lo cual se filtra, usando medios adecuados, para eliminar cualquier exceso de ácido.

10 Cuando la sal es insoluble, se prefiere impregnar el catalizador con el HPA y luego valorarlo con el precursor de sal. Este método puede mejorar la dispersión de la sal de HPA. También pueden emplearse otras técnicas tales como impregnación a vacío.

15 La cantidad de heteropoliácido impregnado sobre el soporte resultante está de manera adecuada en el intervalo del 10 % en peso al 80 % en peso y preferiblemente del 20 % en peso al 50 % en peso basándose en el peso total del heteropoliácido y el soporte. El peso del catalizador al secarse y el peso del soporte usado, se pueden usar para obtener el peso del ácido sobre el soporte deduciendo este último a partir del primero, proporcionando la carga del catalizador como "g de heteropoliácido/kg de catalizador". La carga de catalizador en "g de heteropoliácido/litro de soporte" también puede calcularse mediante el uso de 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.

20 Según una realización preferida de la presente invención, la carga de heteropoliácido promedio por área de superficie del catalizador de heteropoliácido soportado secado es de más de 0,1 micromoles/m².

25 Debe observarse que los estados de oxidación polivalentes y los estados de hidratación de los heteropoliácidos indicados anteriormente y como se representan en las fórmulas típicas de algunos compuestos específicos sólo se aplican al ácido reciente antes de impregnarse sobre el soporte, y especialmente antes de someterse a las condiciones del procedimiento de deshidratación. El grado de hidratación del heteropoliácido puede afectar a la acidez del catalizador soportado y, por lo tanto, a su actividad y selectividad. Por lo tanto, cualquiera o ambas de estas acciones del procedimiento de impregnación y deshidratación pueden cambiar el estado de hidratación y de oxidación de los metales en los heteropoliácidos, es decir, la especie catalítica real usada, en las condiciones del procedimiento dadas, puede no producir los estados de hidratación/oxidación de los metales en los heteropoliácidos utilizados para impregnar el soporte. Por tanto, naturalmente, debe esperarse que tales estados de hidratación y oxidación también puedan ser diferentes en los catalizadores gastados después de la reacción

35 Según una realización preferida de la presente invención, la cantidad de cloruro presente en/sobre dicho catalizador soportado de heteropoliácido es inferior a 40 ppm, preferiblemente inferior a 25 ppm y lo más preferiblemente inferior a 20 ppm.

40 El catalizador de heteropoliácido soportado usado en el procedimiento de la presente invención puede ser un catalizador nuevo o un catalizador usado anteriormente. Por lo tanto, en una realización, al menos una porción del catalizador de heteropoliácido soportado se ha empleado anteriormente en un procedimiento para la preparación de un eteno a partir de una alimentación que comprende etanol, agua y etoxietano. Por ejemplo, al menos una porción del heteropoliácido soportado puede derivarse de un extracto de heteropoliácido de un catalizador usado anteriormente, es decir, de un material parcialmente desactivado.

45 Según 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:

$$50 \quad PV > 0,6 - 0,3 \times [\text{carga de HPA/área de superficie de catalizador}]$$

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

60 Los soportes de catalizador adecuados pueden estar en forma de polvo o, alternativamente, pueden estar en forma granular, o en forma de gránulos, una forma esférica o como productos extruidos (incluyendo partículas conformadas) e incluyen, pero no se limitan a, arcillas, bentonita, tierra de diatomeas, titania, carbón activado, aluminosilicatos, por ejemplo montmorillonita, alúmina, sílice-alúmina, cogeles de sílice-titania, cogeles de sílice-zirconia, alúmina recubierta con carbono, zeolitas, óxido de cinc, óxidos sometidos a pirólisis con llama. Los soportes pueden ser óxidos mixtos, óxidos neutros o débilmente básicos. Se prefieren soportes de sílice, tales como soportes de gel de sílice y soportes producidos por la hidrólisis con llama de SiCl₄. Los soportes preferidos están sustancialmente libres de metales extraños o elementos que puedan afectar negativamente a la actividad catalítica del sistema. Por lo tanto, los soportes

de sílice adecuados son normalmente puros en al menos el 99 % p/p. Las impurezas representan menos del 1 % p/p, preferiblemente menos del 0,60 % p/p y lo más preferiblemente menos del 0,30 % p/p. El volumen de poro del soporte es preferiblemente de más de 0,50 ml/g y preferiblemente más de 0,8 ml/g.

5 Los soportes de sílice adecuados incluyen, pero no se limitan a, cualquiera de los siguientes: Grace Davison Davicat® calidad 57, Grace Davison Davicat® 1252, Grace Davison Davicat® SI 1254, Fuji Silysia CariAct® Q15, Fuji Silysia CariAct® Q10, Degussa Aerolyst® 3045 y Degussa Aerolyst® 3043.

10 El diámetro promedio de las partículas de heteropoliácido soportado es preferiblemente de desde 500 µm hasta 8000 µm; más preferiblemente desde 1.000 µm hasta 7.000 µm; incluso más preferiblemente desde 2.00 µm hasta 6.000 µm, lo más preferiblemente desde 3.000 µm hasta 5.000 µm. Se ha encontrado sorprendentemente que los efectos de la presente invención se potencian con partículas de heteropoliácido soportado de mayor tamaño (es decir, que se encuentran dentro de los intervalos anteriores). Sin embargo, en algunas realizaciones, estas partículas pueden triturarse y tamizarse para dar tamaños más pequeños de, por ejemplo, 50-2.000 µm, si se desea.

15 El radio de poro promedio (antes de la impregnación con el heteropoliácido) del soporte es de 10 a 500 Å, preferiblemente de 30 a 350 Å, más preferiblemente de 50 a 300 Å y lo más preferiblemente de 60 a 250 Å. El área de superficie BET está preferiblemente entre 50 y 600 m²/g y lo más preferiblemente entre 130 y 400 m²/g.

20 El área de superficie BET, volumen de poro, distribución de tamaño de poro y radio de poro promedio se determinaron a partir de la isoterma de adsorción de nitrógeno determinada a 77K usando un analizador de adsorción volumétrico estático de Micromeritics TRISTAR 3000. El procedimiento usado fue una aplicación de los métodos de la norma británica BS4359: parte 1: 1984 "recomendaciones para métodos de adsorción de gas (BET)" y BS7591: parte 2: 1992, "porosidad y distribución de tamaño de poro de materiales" - método de evaluación mediante adsorción de gas. Los datos resultantes se redujeron usando el método de BET (a lo largo del intervalo de presión de 0,05-0,20 P/Po) y el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) (para diámetros de poro de 20-1000 Å) para proporcionar el área de superficie y la distribución de tamaño de poro respectivamente.

25 Las referencias adecuadas para los métodos 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.

30 Las muestras de los soportes y catalizadores se desgasificaron durante 16 horas a 120 °C a un vacío de 5 x 10⁻³ Torr (0,6666 Pa) antes del análisis.

35 En el presente documento también se divulga un uso de un catalizador de heteropoliácido soportado secado preparado mediante el procedimiento de iniciación descrito anteriormente para mejorar la productividad de eteno y/o para prolongar la vida útil del catalizador en un procedimiento para producir eteno mediante deshidratación química en fase de vapor de una corriente de alimentación que comprende etanol y opcionalmente agua y/o etoxietano, en donde dicho procedimiento comprende poner en contacto un catalizador de heteropoliácido soportado con la corriente de alimentación que tiene una temperatura de alimentación de al menos 200 °C.

40 También se divulga en el presente documento una composición que comprende (o consiste en) un producto obtenido mediante un procedimiento según la presente invención y/o derivados del mismo, incluyendo un producto obtenido mediante un procedimiento según la presente invención en sí mismo, y/o derivados del mismo. Como se usa en la presente descripción, un derivado es una composición que comprende o consiste en un producto que surge de un procedimiento adicional, habiendo usado dicho procedimiento adicional el producto del procedimiento de la presente invención como materia prima en cualquier etapa. A modo de ejemplo no limitativo, el polietileno puede ser un derivado de este tipo. Dado que la composición/producto descrito en este caso surge de un procedimiento como se describió anteriormente, cualquier característica del procedimiento descrito anteriormente también es aplicable a estos aspectos, ya sea de manera individual o en cualquier combinación.

La presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos y con referencia a las siguientes figuras:

55 Figura 1: representación gráfica de la productividad de eteno frente al tiempo de exposición de catalizador a una corriente de alimentación a 260 °C para el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3; y

Figura 2: representación gráfica de la productividad de eteno frente al tiempo de exposición de catalizador a una corriente de alimentación a 260 °C para el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 4.

60 Preparación del catalizador

Se usó un catalizador de ácido silicotúngstico (STA) para realizar las reacciones de deshidratación según los siguientes ejemplos.

65

Se usó un soporte de sílice de alta pureza con un área de superficie de 147 m²/g, un volumen de poro de 0,84 ml/g y un diámetro medio de poro de 230 Å para la preparación del catalizador de STA. Se preparó el catalizador añadiendo sílice (512 g) a una solución de ácido silicotúngstico (508 g) en agua (1249 g). Una vez que la solución de ácido silicotúngstico había impregnado completamente los poros del soporte, se drenó la solución en exceso, por gravedad, a partir del soporte y luego se secó.

Se estimó que la carga de STA en el soporte de catalizador como STA.6H₂O, basándose en peso seco, era del 24,5 % p/p, basándose en el peso ganado por la sílice durante la preparación del catalizador.

Para el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 a continuación, se trituró el catalizador hasta un tamaño de partícula de 100 a 200 µm antes de cargarlo en el tubo de reactor.

Para el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 4 a continuación, se trituró el catalizador hasta un tamaño de partícula de 850 a 1000 µm antes de cargarlo en el tubo de reactor.

Reacciones de deshidratación en fase de vapor para el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3

Se cargó una masa de catalizador de STA (como se indica en la tabla 1 a continuación) preparada según el método anterior en un tubo de reactor que tenía un lecho isotérmico y se presurizó hasta 0,501 MPa bajo un flujo de gas inerte (nitrógeno y helio). Se calentó el catalizador a 2 °C/min hasta 150 °C (ejemplo 1) o 240 °C (ejemplos comparativos 1 a 3) bajo un flujo combinado de nitrógeno (0,01500 mol/h) y helio (0,00107 mol/h) y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas antes de enfriarse hasta 150 °C, si no estaba ya a esta temperatura.

A continuación se añadió etanol (0,04084 mol/h) al flujo de nitrógeno/helio y se aumentó la temperatura a 2 °C/min hasta 225 °C. Una vez a 225 °C, se aumentó la presión de alimentación a una velocidad de 0,1 MPa/min, de manera que la presión dentro del reactor se incrementó hasta el valor de 2,858 MPa. Se añadieron los reactivos de dietil éter y agua al flujo de etanol, helio y nitrógeno. En este punto, se ajustaron los flujos de los componentes de alimentación para dar etanol (0,02677 mol/h), dietil éter (0,00776 mol/h), agua (0,00297 mol/h), helio (0,00106 mol/h) y nitrógeno (0,01479 mol/h).

Una vez que el rendimiento del catalizador se había estabilizado a 225 °C, normalmente después de aproximadamente 100 horas, se aumentó la temperatura del catalizador, que es la misma que la temperatura de alimentación en este reactor particular, hasta 260 °C y se monitorizó la productividad de eteno frente al tiempo mediante análisis de CG en línea. Los resultados de los experimentos de deshidratación a una presión variable se presentan en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	Temp. máx. bajo flujo de N ₂ (°C)	Masa del catalizador (mg)	Tiempo en la corriente a 260 °C (h)	Temp. del procedimiento (°C)	Presión total (MPa)	Productividad de etileno (mol/kg de catalizador/h)
Ejemplo 1	150	27,2	4,11	260	2,858	478
Ejemplo 1	150	27,2	37,8	260	2,858	397
Ejemplo 1	150	27,2	72,47	260	2,858	379
Ejemplo 1	150	27,2	139,84	260	2,858	281
Ejemplo 1	150	27,2	186,99	260	2,858	268
Ejemplo 1	150	27,2	207,19	260	2,858	263
Ejemplo 1	150	27,2	254,33	260	2,858	215
Ejemplo comparativo 1	240	27,16	0,84	260	2,858	411
Ejemplo comparativo 1	240	27,16	27,97	260	2,858	314
Ejemplo comparativo 1	240	27,16	48,14	260	2,858	271
Ejemplo comparativo 1	240	27,16	81,94	260	2,858	239
Ejemplo comparativo 1	240	27,16	115,66	260	2,858	164

	Ejemplo	Temp. máx. bajo flujo de N ₂ (°C)	Masa del catalizador (mg)	Tiempo en la corriente a 260 °C (h)	Temp. del procedimiento (°C)	Presión total (MPa)	Productividad de etileno (mol/kg de catalizador/h)
5	Ejemplo comparativo 1	240	27,16	183,1	260	2,858	9
	Ejemplo comparativo 1	240	27,16	230,26	260	2,858	5
10	Ejemplo comparativo 1	240	27,16	250,43	260	2,858	5
	Ejemplo comparativo 2	240	27,3	5,36	260	2,858	397
15	Ejemplo comparativo 2	240	27,3	38,97	260	2,858	344
	Ejemplo comparativo 2	240	27,3	72,67	260	2,858	257
20	Ejemplo comparativo 2	240	27,3	139,89	260	2,858	210
	Ejemplo comparativo 2	240	27,3	186,95	260	2,858	101
25	Ejemplo comparativo 3	240	27,1	5,77	260	2,858	342
	Ejemplo comparativo 3	240	27,1	32,67	260	2,858	287
30	Ejemplo comparativo 3	240	27,1	66,29	260	2,858	232
	Ejemplo comparativo 3	240	27,1	140,99	260	2,858	154
35	Ejemplo comparativo 3	240	27,1	200,38	260	2,858	30
	Ejemplo comparativo 3	240	27,1	257,72	260	2,858	4

40 Los resultados en la tabla 1, que se representan gráficamente en la figura 1, ilustran los beneficios del procedimiento de la invención con respecto a la vida útil del catalizador. Es evidente a partir de la figura 1 que la productividad de eteno permanece alta con el ejemplo 1, que se beneficia de tener una etapa de secado de catalizador a una temperatura de 150 °C según la invención, durante un periodo de tiempo significativamente más largo en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 3, que han tenido una etapa de secado de catalizador a alta temperatura (240 °C) que no es según la presente invención. La figura 1 también ilustra que la productividad máxima de eteno en la reacción de deshidratación de etanol también puede aumentarse en virtud de una etapa de secado según la presente invención, en comparación con una etapa de secado a alta temperatura que no es según la invención como en el caso de los ejemplos comparativos 1 a 3. La productividad máxima de eteno observada para el ejemplo 1 fue de 478 mol/kg de catalizador/h, mientras que la productividad máxima de eteno observada para los ejemplos comparativos 1 a 3 fue de tan sólo 411 mol/kg de catalizador/h (ejemplo comparativo 1).

Reacciones de deshidratación en fase de vapor para el ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 4

55 Se cargó una masa de catalizador de STA (como se indica en la tabla 2 a continuación) preparada según el método anterior descrito anteriormente en un tubo de reactor y se presurizó hasta 0,5 MPa bajo un flujo de nitrógeno. Se calentó el catalizador o bien hasta 150 °C o bien hasta 240 °C bajo un flujo de nitrógeno (0,4957 mol/h) y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas antes de enfriarse hasta 150 °C, si no estaba ya a esta temperatura.

60 A continuación se añadió etanol (1,3228 mol/h) al flujo de nitrógeno y se aumentó la temperatura de la alimentación al lecho de catalizador hasta 225 °C. Una vez a 225 °C, se aumentó la presión de alimentación hasta el valor de 2,857 MPa. A continuación, se añadieron los reactivos de dietil éter y agua al flujo de etanol y nitrógeno. En este punto, se ajustaron los flujos de los componentes de alimentación para dar etanol (0,8544 mol/h), dietil éter (0,2476 mol/h), agua (0,0949 mol/h) y nitrógeno (0,4957 mol/h).

65

Después de 24 h, se aumentó la temperatura de la alimentación al lecho de catalizador hasta 260 °C y se monitorizó la productividad de etileno frente al tiempo mediante análisis de CG en línea. Los resultados de los experimentos de deshidratación a una presión variable se presentan en la tabla 2 a continuación.

5 Tabla 2

Ejemplo	Temp. máx. bajo flujo de N ₂ (°C)	Masa de catalizador (g)	Tiempo en la corriente a 260 °C (h)	Temp. del procedimiento (°C)	Presión total (MPa)	Productividad de etileno (mol/kg de catalizador/h)
10 Ejemplo 2	150	0,507	0	260	2,857	444
Ejemplo 2	150	0,507	15	260	2,857	427
15 Ejemplo 2	150	0,507	29	260	2,857	424
Ejemplo 2	150	0,507	45	260	2,857	413
Ejemplo 2	150	0,507	59	260	2,857	415
20 Ejemplo 2	150	0,507	89	260	2,857	402
Ejemplo 2	150	0,507	115	260	2,857	411
Ejemplo 2	150	0,507	130	260	2,857	415
25 Ejemplo 2	150	0,507	145	260	2,857	410
Ejemplo 2	150	0,507	160	260	2,857	395
Ejemplo 2	150	0,507	175	260	2,857	410
30 Ejemplo 2	150	0,507	190	260	2,857	404
Ejemplo 2	150	0,507	206	260	2,857	401
35 Ejemplo comparativo 4	240	0,508	0	260	2,857	436
Ejemplo comparativo 4	240	0,508	16	260	2,857	402
Ejemplo comparativo 4	240	0,508	30	260	2,857	398
40 Ejemplo comparativo 4	240	0,508	45	260	2,857	383
Ejemplo comparativo 4	240	0,508	60	260	2,857	376
45 Ejemplo comparativo 4	240	0,508	115	260	2,857	335
Ejemplo comparativo 4	240	0,508	130	260	2,857	334
50 Ejemplo comparativo 4	240	0,508	145	260	2,857	330
Ejemplo comparativo 4	240	0,508	160	260	2,857	319
55 Ejemplo comparativo 4	240	0,508	176	260	2,857	316
Ejemplo comparativo 4	240	0,508	191	260	2,857	300
60 Ejemplo comparativo 4	240	0,508	206	260	2,857	287

65 Los resultados en la tabla 2, que se representan gráficamente en la figura 2, ilustran los beneficios del procedimiento de la invención con respecto a la vida útil del catalizador. Es evidente a partir de la figura 2 que la productividad de eteno permanece alta con el ejemplo 2, que se beneficia de tener una etapa de secado de catalizador a una

5 temperatura de 150 °C según la invención, durante un periodo de tiempo significativamente más largo en comparación con el ejemplo comparativo 4, que ha tenido una etapa de secado de catalizador a alta temperatura (240 °C) que no es según la presente invención. También se apreciará que la productividad del eteno es generalmente mayor para el ejemplo 2 que para el ejemplo 1. Por ejemplo, incluso después de 206 horas en la corriente, la productividad del eteno para el ejemplo 2 está por encima de 401 mol/kg de catalizador/h, mientras que después de 207 horas en la corriente, la productividad del eteno para el ejemplo 2 está por encima de 263 mol/kg de catalizador/h.

10 No debe entenderse que las dimensiones y los valores descritos en la presente memoria estén estrictamente limitados a los valores numéricos exactos mencionados. En vez de eso, a menos que se especifique lo contrario, se pretende que cada una de dichas dimensiones signifique tanto el valor mencionado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, se pretende que una dimensión descrita como "40 mm" signifique "aproximadamente 40 mm"

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de eteno mediante deshidratación química en fase de vapor de una corriente de alimentación que comprende etanol y opcionalmente agua y/o etoxietano, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto un catalizador de heteropoliácido soportado secado en un reactor con la corriente de alimentación que tiene una temperatura de alimentación de al menos 200 °C; en donde antes de poner el catalizador de heteropoliácido soportado en contacto con la corriente de alimentación que tiene una temperatura de alimentación de al menos 200 °C, se inicia el procedimiento mediante:
 - (i)secar un catalizador de heteropoliácido soportado en un reactor bajo una corriente de gas inerte que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 200 °C; y
 - (ii)poner en contacto el catalizador de heteropoliácido soportado secado a una temperatura de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C con una corriente de vapor que contiene etanol que tiene una temperatura de alimentación de desde por encima de 100 °C hasta 160 °C.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador de heteropoliácido soportado se seca en la etapa (i) bajo una corriente de gas inerte que tiene una temperatura de alimentación de desde 100 °C hasta 180 °C, preferiblemente desde 110 °C hasta 170 °C, más preferiblemente desde 120 °C hasta 160 °C, por ejemplo 150 °C.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el catalizador de heteropoliácido soportado secado se pone en contacto en la etapa (ii) con una corriente de vapor que contiene etanol que tiene una temperatura de alimentación de desde 120 °C hasta 158 °C, preferiblemente desde 130 °C hasta 156 °C, más preferiblemente desde 140 °C hasta 154 °C, lo más preferiblemente desde 148 °C hasta 152 °C, por ejemplo 150 °C.
4. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación es de al menos 220 °C, preferiblemente donde la temperatura de alimentación es de al menos 240 °C y/o en donde el límite superior de la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación es de 350 °C; preferiblemente en donde el límite superior de la temperatura de alimentación de la corriente de alimentación es de 325 °C.
5. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la presión dentro del reactor cuando se pone el catalizador de heteropoliácido soportado en contacto con la corriente de alimentación es de desde 0,1 MPa hasta 4,5 MPa; preferiblemente en donde la presión dentro del reactor es de desde 0,5 MPa hasta 3,5 MPa; y lo más preferiblemente en donde la presión dentro del reactor es de desde 1,0 MPa hasta 2,8 MPa.
6. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el inicio del procedimiento de deshidratación de etanol comprende además: (iii) hacer variar en rampa la temperatura de alimentación de la corriente de vapor que contiene etanol hasta al menos 200 °C, preferiblemente a lo largo del transcurso de 10 minutos a 8 horas, más preferiblemente a lo largo del transcurso de 20 minutos a 4 horas.
7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la corriente de alimentación comprende agua y/o etoxietano, preferiblemente en donde la corriente de alimentación comprende agua y etoxietano y/o en donde la corriente de vapor que contiene etanol comprende o consiste en etanol, estando cualquier resto constituido por diluyentes de gas inerte.
8. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el secado en la etapa (i) se realiza durante un periodo de desde 1 hasta 48 horas; preferiblemente un periodo de desde 2 hasta 16 horas; más preferiblemente a lo largo de un periodo de desde 2 hasta 12 horas.
9. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador se proporciona en forma de uno o más lechos de catalizador en el reactor; preferiblemente en donde el catalizador se proporciona en forma de múltiples lechos de catalizador que están dispuestos, por ejemplo, en serie o en paralelo.
10. Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde el/los lecho(s) de catalizador se selecciona(n) de lechos empacados adiabáticos, lechos fijos tubulares o lechos fluidos, preferiblemente lechos empacados adiabáticos.
11. Un procedimiento según la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde el diferencial de temperatura a través del lecho de catalizador de heteropoliácido soportado en el reactor durante el secado del catalizador de heteropoliácido soportado en la etapa (i) es de no más de 20 °C, preferiblemente no más de 15 °C, más preferiblemente no más de 10 °C, lo más preferiblemente no más de 5 °C.

12. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el diámetro promedio de las partículas de catalizador de heteropoliácido soportado es de desde 500 μm hasta 8.000 μm ; preferiblemente desde 1.000 μm hasta 7.000 μm ; más preferiblemente desde 2.00 μm hasta 6.000 μm , lo más preferiblemente desde 3.000 μm hasta 5.000 μm .
- 5 13. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la cantidad de heteropoliácido en el catalizador de heteropoliácido soportado está en el intervalo de desde el 10 % en peso hasta el 50 % en peso basándose en el peso total del catalizador de heteropoliácido soportado.
- 10 14. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde al menos una porción del catalizador de heteropoliácido soportado se ha empleado anteriormente en un procedimiento para la preparación de un eteno a partir de una corriente de alimentación que comprende etanol, agua y etoxietano.
- 15 15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador de heteropoliácido soportado es un catalizador de ácido heteropolitúngstico soportado, preferiblemente un catalizador de ácido silicotúngstico soportado, por ejemplo ácido 12-tungstosilícico ($\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$).

Figura 1

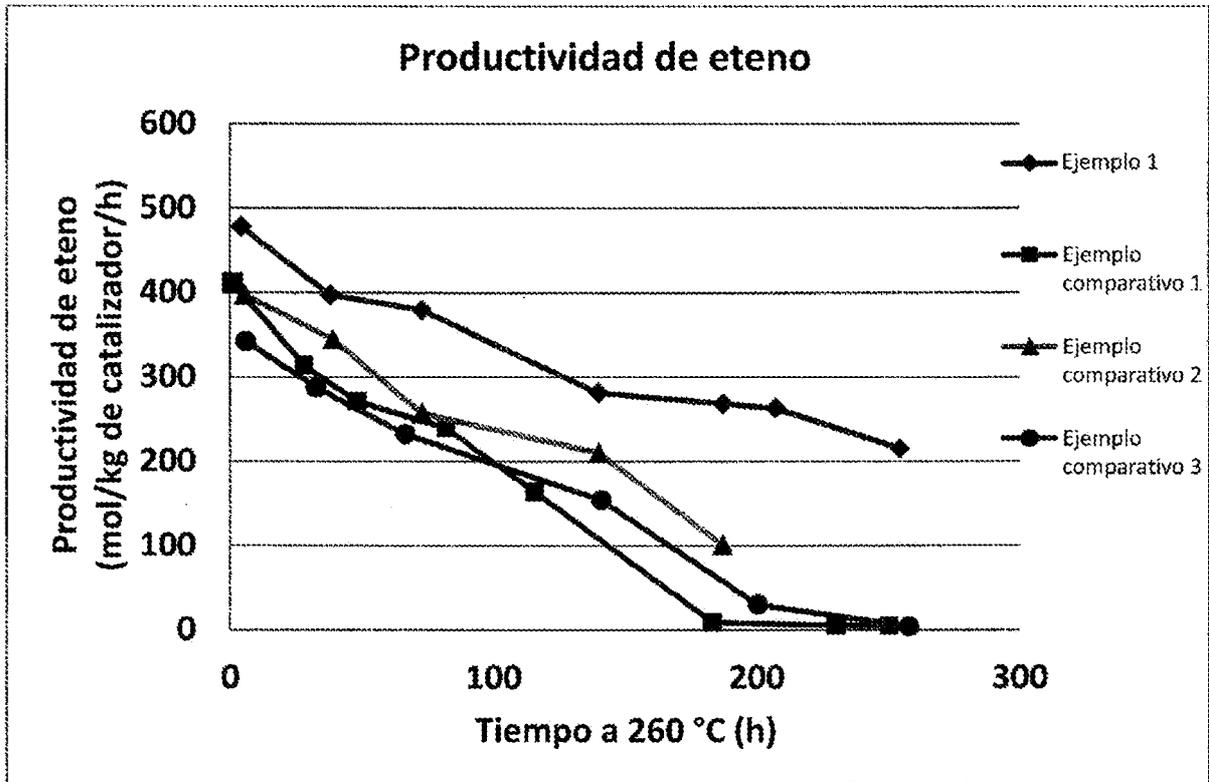


Figura 2

