



No. 12-124045- -00000-0000

Fecha: 2012-07-24 16:08:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 42



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO **PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN**
CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON
FÓSFORO PARA SU USO EN UN PROCEDIMIENTO DE
DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE **TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY**

DOMICILIO **SENEFFE, BELGICA**

74. APODERADO **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

22. BOGOTA, D.C., _____

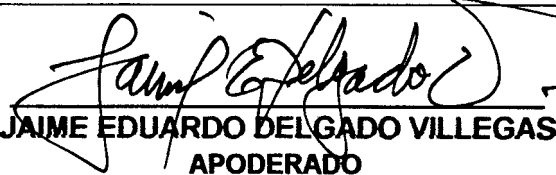


No. 12-124045-00000-0000

Fecha: 2012-07-24 16:08:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 42

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
	Solicitud Internacional No.	PCT/EP2011/050964	Fecha 25-01-11
	Publicación Internacional No.	WO2011/089263 A1	Fecha 28-07-11
3	TÍTULO DE LA INVENCION (200 caracteres o espacios máximos)		
	PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO PARA SU USO EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES		
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	OMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
	1 TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY		1]
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
	DIRECCIÓN	Zone Industrielle C B-7181	
	CIUDAD	SENEFFE	
	DEPARTAMENTO/ESTADO		
	PAÍS DE RESIDENCIA	BELGICA	
		No. TELÉFONO	
		CORREO ELECTRÓNICO	
		NACIONALIDAD O	
		LUGAR DE	
		CONSTITUCIÓN	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
	APELLIDOS	NOMBRE	NACIONALIDAD
	1. NESTERENKO,	Nikolai	RU
	2. VAN DONK,	Sander	NL
	3. MINOUX,	Delphine	FR
	4. DATH,	Jean-Pierre	BE
	DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:		
8	DATOS INVENTOR (ES)		
	PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD
	1. BE		Nivelles
	2. FR		Sainte-Adresse
	3. BE		Nivelles
	4. BE		Nivelles
	DIRECCIÓN		
	Boite 21, bât. 32 Chaussée de Namur B-1400		
	20 Rue Bellevue F-76310		
	Rue des Hautes Hurées 21 B-1400		
	Rue d'Ath, 53 B-7970 Beloeil Hainault		
	OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)		
	☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.		
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
	APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
	DELGADO VILLEGAS	JAIME EDUARDO	C.C. 19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
	DIRECCIÓN	Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202	
	CIUDAD	BOGOTA D.C.,	
	PAÍS	COLOMBIA	
		No. TELÉFONO 2444096	
		CORREO ELECTRÓNICO mde@mde.	
		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
	(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO
	1. OFICINA EUROPEA DE PATENTES	EP	10151507.0
	2.		
	3.		
			(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
			2010/01/25

11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☒ NO			
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.			
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐			
Universidades públicas o privadas ☐			
Entidades sin ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☒ NO		
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL		
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)			
 JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS APODERADO			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios: 35		9. ☐ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 10		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 2		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY Zone Industrielle C B-7181 Seneffe BELGIQUE

Date of mailing (day-month-year) 23 February 2011 (23.02.2011)	
Applicant's or agent's file reference F-1272-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2011/050964	International filing date (day-month-year) 25 January 2011 (25.01.2011)
International publication date (day-month-year) Not yet published	Priority date (day-month-year) 25 January 2010 (25.01.2010)
Applicant TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY et al	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, **the priority document concerned was submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis)**. This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
25 January 2010 (25.01.2010)	10151507.0	EP	17 February 2011 (17.02.2011)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit or obtain and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the receiving Office or the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-bis)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Agnes Wittmann-Regis e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

Facsimile No. +41 22 338 89 70

Form PCT/IB/304 (July 2010)

1/ERVRIQBO

**PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN CATALIZADOR QUE
COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO PARA SU USO
EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES**

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo para su uso en convertir un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación para convertir al menos un alcohol en la olefina correspondiente, en el que
10 dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo. Las olefinas se producen tradicionalmente a partir de materias primas del petróleo por procedimientos catalíticos o de craqueo al vapor. Estos procedimientos de craqueo, especialmente craqueo al vapor, producen olefina (s) ligera (s), tales como etileno y / o propileno, a partir de una diversidad de materias primas de
15 hidrocarburo. El etileno y el propileno son productos petroquímicos base importantes útiles en una diversidad de procedimientos de fabricación de plásticos y otros compuestos químicos.

El suministro limitado y el coste creciente de petróleo ha apremiado la búsqueda de procedimientos alternativos para la producción de productos de
20 hidrocarburos.

Las olefinas se pueden producir por deshidratación del alcohol correspondiente. Etanol, así como alcoholes superiores tales como propanol, butanol se pueden obtener mediante fermentación de carbohidratos. La producción de materia orgánica a partir de organismos vivos, biomasa, es la
25 fuente de energía renovable a la vanguardia mundial. Recientemente, se han

descrito nuevas rutas para producir etanol y alcoholes superiores a partir de gas de síntesis.

Antecedentes de la invención

5 Se conocen los catalizadores que comprenden una zeolita modificada con fósforo (la zeolita modificada con fósforo también se denomina P-zeolita). Las siguientes técnicas anteriores han descrito diversos procedimientos de fabricación de dichos catalizadores.

10 El documento US 2006 106270 se refiere al uso de un sistema de catalizador de función dual en la zona de reacción de la síntesis de hidrocarburos de un procedimiento de oxigenado a propileno (OTP) que funciona a temperaturas relativamente altas preferiblemente con un diluyente de vapor y usa la tecnología de reactor en lecho móvil. El sistema de catalizador de función dual comprende un tamiz molecular que tiene capacidad
15 de función dual dispersada en una matriz de alúmina modificada con fósforo que contiene fósforo lábil y / o aniones de aluminio. Se explica que el efecto de estabilización hidrotérmica que se observa cuando se utiliza la matriz de alúmina modificada con fósforo es provocada por la migración o dispersión de aniones de fósforo y / o aluminio desde esta matriz en el tamiz molecular. Estos
20 aniones están después disponibles para reparar, fijar por calor y / o estabilizar la estructura del tamiz molecular contra el mecanismo de desaluminación bien conocido de la destrucción o modificación de la estructura del tamiz molecular que se induce por exposición al vapor a temperaturas que corresponden a las usadas en la zona de reacción OTP y la zona de regeneración.

25 El documento US 4.356.338 desvela un procedimiento para disminuir la

coquificación del catalizador y extensión de la vida útil del catalizador mediante el tratamiento previo del catalizador con vapor y / o un compuesto que contiene fósforo. El tratamiento previo se puede llevar a cabo por la impregnación del catalizador o la combinación del catalizador/ligando con un compuesto que
5 contiene fósforo para depositar aproximadamente 4 % en peso de fósforo sobre ello, y preferiblemente desde aproximadamente 2% a aproximadamente 15% en peso de fósforo, basado en el peso de catalizador o matriz de catalizador/ligando que se está tratando.

El documento US 5.231.064 se refiere a un catalizador de fluido que
10 comprende arcilla y una zeolita, al menos uno de los cuales se ha tratado con un compuesto que contiene fósforo, por ejemplo fosfato diácido de amonio o ácido fosfórico, y que se seca por pulverización a un bajo pH, preferiblemente menor que aproximadamente 3. Dichos catalizadores se consideran ventajosamente que muestran desgaste reducido.

15 El documento EP 511013 A2 proporciona un procedimiento mejorado para la producción de olefinas C_2-C_5 a partir de materias primas olefinicas superiores o parafinicas o mezclas de olefina y parafina. De acuerdo con esta técnica anterior, los materiales de alimentación de hidrocarburos se ponen en contacto con un catalizador ZSM-5 particular a temperaturas elevadas,
20 velocidad espacial alta y baja presión parcial de hidrocarburos para producir olefinas inferiores. Los catalizadores se tratan con vapor antes de uso en la conversión de hidrocarburos. El componente de catalizador activo es ZSM-5 que contiene fósforo que tiene una relación de superficie Si/Al en el intervalo 20 - 60. Preferiblemente, el fósforo se añade al ZSM-5 formado como por
25 impregnación del ZSM-5 con un compuesto de fósforo de acuerdo con los

procedimientos descritos, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.972.832. Menos preferiblemente, el compuesto de fósforo se puede añadir a la mezcla de multicomponentes a partir de los que se forma el catalizador. El compuesto de fósforo se añade en una cantidad suficiente para proporcionar
5 una composición final de ZSM-5 que contiene 0, 1 - 10 % en peso fósforo, preferiblemente 1 - 3 % en peso.

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

El documento EP 568913 A2 describe un procedimiento de fabricación de un catalizador a base de ZSM-5 adaptado para usarse en la conversión catalítica de metanol o dimetil éter a olefinas ligeras, que comprende las
15 siguientes etapas consecutivas:

- mezclar un catalizador a base de zeolita ZSM-5 con solución de sílice y solución de nitrato de amonio,
- amasar, moldear, secar y calcinar la mezcla,
- cambiar la zeolita modificada con una solución de HCl a 70 - 90 °C,
- 20 • secar y calcinar la zeolita modificada con H,
- impregnar la zeolita modificada con H con ácido fosfórico a presión reducida
- secar y calcinar la zeolita modificada con P,
- impregnar la zeolita modificada con P con una solución de elementos
25 de tierras raras a presión reducida,

- secar y calcinar la impregnar la zeolita P-modificada con elementos de tierras raras,
- tratar de manera hidrotérmica la zeolita P-modificada con elementos de tierras raras a 500-600 °C con vapor de agua y
- 5 • calcinar la zeolita modificada.

El documento WO 03 020667 se refiere a un procedimiento para la producción de olefina, particularmente etileno y propileno, a partir de una alimentación oxigenada, que comprende poner en contacto una alimentación oxigenada con al menos dos catalizadores de zeolita catalizadores diferentes

10 para formar una composición de olefinas, en el que uno de los primeros de los catalizadores de zeolita contiene un tamiz molecular de ZSM-5 y un segundo de los catalizadores de zeolita que contiene un tamiz molecular de zeolita seleccionado entre el grupo que consiste en ZSM-22, ZSM-23, ZSM-3S, ZSM-48, y sus mezclas. La ZSM-5 puede estar sin modificar, modificada con fósforo,

15 modificadas por vapor que tienen un volumen de microsporos reducido hasta no menos de 50% de esa ZSM-5 no vaporizada, o varias de sus mezclas. De acuerdo con una realización, la zeolita está modificada con un compuesto que contiene fósforo para controlar la reducción de volumen de poro. de manera alternativa, la zeolita se trata con vapor, y el compuesto de fósforo se añade

20 antes o después del tratamiento con vapor. La cantidad de fósforo, medida en base elemental, está entre 0,05 % en peso a 20 % en peso, y preferiblemente está entre 1 % en peso y 10 % en peso, basándose en el peso del tamiz molecular de zeolita. Preferiblemente, la relación atómica de fósforo a aluminio de estructura (es decir, en la estructura de zeolita) no es mayor que 4:1 y más

25 preferiblemente entre 2:1 y 4:1. De acuerdo con una realización, se lleva a

9

cabo la incorporación de un modificador de fósforo en el catalizador de la invención, poniendo en contacto el tamiz molecular de zeolita o bien solo o la zeolita en combinación con un ligando con una solución de un compuesto de fósforo apropiado. La zeolita sólida o catalizador de zeolita se separa de la solución de fósforo, se seca y se calcina. En algunos casos, el fósforo añadido se convierte en su forma de óxido bajo tales condiciones. El contacto con el compuesto que contiene fósforo en general se lleva a cabo a una temperatura entre 25 °C y 125 °C durante un tiempo de entre 15 minutos y 20 horas. La concentración del fósforo en la zeolita puede estar entre 0,01 % en peso y 30 % en peso. Esta técnica anterior describe una ZSM-5 de P no formulada.

Una forma común de producir un catalizador que contiene una P-zeolita formulada consiste en la impregnación de la zeolita ya formulada (por ejemplo, el ligando de zeolita+ a) con la adición de los compuestos de P o fósforo al medio de reacción.

Un gran número de patentes describe la receta para la producción de la fase activa (zeolita fosfatada no formulada) por medio de la fosfatación de zeolita y su uso en la conversión de metanol. Algunas de estas referencias contienen opciones de mezclado adicional de la fase activa con ligando. Sin embargo, la fase activa es buena como tal en la reacción. Se asume que el ligando juega solamente el papel de diluyente que no es normal en el caso El procedimiento de la presente invención difiere de un gran número de los conocidos en la técnica para la producción de la fase activa a base de P-zeolita debido a la referente para la producción de catalizador formulado e implementación de la etapa de fosfatación en la primera etapa. Además, la fosfatación de la zeolita (formación de la fase activa) en la primera etapa no

necesariamente conduce a un catalizador adecuado. Por el contrario, la receta global da como resultado un buen catalizador.

El catalizador mencionado en la presente invención comprende una zeolita y al menos un componente seleccionado entre uno o más ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, arcillas y aditivos de configuración. Las sales metálicas, ligando y arcillas, también pueden adsorber el fósforo que interfiere e incluso que compite con la zeolita evitando una fosfatación de la zeolita apropiada. La presencia de pequeñas cantidades de metales que absorben preferentemente fósforo puede incluso perturbar más la fosfatación de zeolita. A menudo esto conduce a catalizadores no selectivos debido a la escasa reproducibilidad y taponamiento de los poros del ligando. El procedimiento de la presente invención proporciona una solución para fosfatar de manera selectiva zeolita que supera los efectos secundarios de la presencia del aglutinante, sales metálicas o arcillas. De este modo, la invención describe que la preparación del catalizador requiere la fosfatación de zeolita antes de introducir cualesquiera otros componentes tales como ligando, metales, arcillas y aditivos de configuración. Este procedimiento asegura la reproducibilidad de la preparación, la estabilidad hidrotérmica y el buen comportamiento del catalizador.

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere al uso de un catalizador para convertir al menos un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se

prepara por un procedimiento que comprenden las siguientes etapas en este orden,

- a) la parte esencial del fósforo se introduce en una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura,
- 5 b) la zeolita modificada con fósforo de la etapa a) se mezcla con al menos un componente seleccionado entre uno o más ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, arcillas y aditivos de configuración,
- b)* preparar un cuerpo de catalizador a partir de la mezcla b),
- 10 c) una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado,
- d) una etapa de calcinación,
- d*) una etapa de lavado opcional seguida de secado,
- e) opcionalmente una pequeña parte de fósforo se introduce en el curso de la
- 15 etapa b) o b)* o al final de la etapa b) o b)*.

De manera ventajosa la zeolita (o tamiz molecular) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio, menos de 1000 ppm en peso de potasio y menos de 1000 ppm en peso de hierro.

- De manera ventajosa la zeolita contiene menos de 200 ppm de metales
- 20 alcalinos y alcalinotérreos.

De manera ventajosa la relación de volumen Si/Al de zeolita inicial está por debajo de 20. De manera ventajosa la zeolita contiene menos de 100 ppm de elementos red-ox y nobles tales como Zn, Cr, Ti, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re.

- 25 De manera ventajosa la fuente de fósforo está sustancialmente libre de

compuestos metálicos. De manera ventajosa se seleccionan entre H_3PO_4 , fosfatos de amonio o compuestos de P orgánicos.

En una realización el fósforo de la etapa e) se puede introducir en forma de un componente del ligando o de las arcillas.

5 La cantidad de fósforo introducida en una zeolita en la etapa a) puede ser desde 0,5 a 30 % en peso, pero preferiblemente desde 0,5 a 9 %.

De manera ventajosa la relación molar de P/Al en la etapa a) es mayor que 1 mediante el suministro del exceso del agente de fosfatación.

Las etapas de formulación b) y e) se pueden realizar por medio de
10 secado, extrusión, goteo de aceite, etc.

De acuerdo con la presente invención, en la etapa c) y d*) el catalizador se trata con agua durante un período de tiempo de manera ventajosa de 0,5 a 48 horas, preferiblemente durante un período de tiempo de aproximadamente 1 a 36 horas y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a 24 horas. El agua
15 está a una temperatura entre aproximadamente 10° y 180° C, preferiblemente entre aproximadamente 15° y 100° C y lo más preferiblemente entre aproximadamente 20° y 60° C. Después del tratamiento con agua el catalizador se seca a aproximadamente $60 - 350^\circ$ C. De manera opcional, el agua puede contener amonio o / y al menos uno de los iones seleccionados entre el grupo
20 que consiste en Li, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Al, La, y sus mezclas.

Al final de la etapa a) no es obligatorio separar P-zeolita del medio de reacción, los ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, arcillas y aditivos de configuración se pueden añadir directamente en el medio de reacción.

25 En una realización preferida, se usan un bajo contenido en sodio y

arcillas.

Antes de la fosfatación de la etapa a) la zeolita se puede someter a diversos tratamientos, intercambio iónico, tratamiento por vapor, tratamiento por ácido, pasivación superficial por deposición de sílice etc.

- 5 En una realización preferida el contenido en sodio en el ligando y las arcillas es menor que 5000 ppm de sodio.

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

10 Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** muestra la evolución de la conversión de etanol (rectángulos en negro) y el rendimiento de etileno (rombos en blanco) en función del tiempo de tratamiento por vapor. Catalizador A. El bio-etanol Surfin 96 - 400 °C -2 bares (200 kPa) - WHSV(Etanol): 7 h⁻¹

- 15 La **Figura 2** muestra la evolución de la conversión de etanol (rectángulos en negro) y el rendimiento de etileno (círculos en blanco) as en función del tiempo de tratamiento por vapor. Catalizador B. Surfin 96 bio-etanol diluido con 5 % en peso de agua - 360 °C - 2 bares (200 kPa) WHSV(Etanol): 7 h⁻¹

20

Descripción detallada de la invención

Con relación al procedimiento de deshidratación para convertir un alcohol en una olefina, este procedimiento se ha descrito en muchas solicitudes de patentes. Se pueden citar los documentos WO/2009/098262,

- 25 WO/2009/098267, WO/2009/098268 y WO 2009/098269, cuyos contenidos se

incorporan en la presente solicitud. El alcohol es cualquier alcohol siempre que se pueda deshidratar en la correspondiente olefina. A modo de ejemplo se pueden mencionar alcoholes que tengan entre 2 y 10 átomos de carbono. De manera ventajosa la invención es de interés para etanol, propanol, butanol y fenilietanol.

Con relación a la zeolita que contiene al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, se pueden citar los silicatos cristalinos. A modo de ejemplo de la familia de MFI (ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierita, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57) y ZSM-48 de materiales microporosos que constan de silicio, aluminio, oxígeno y de manera opcional boro.

Las designaciones de tres letras "MFI" y "MEL" representan cada una de ellas un tipo de estructura de silicato cristalino particular como se establece por la Comisión de Estructura de la Asociación de Zeolita Internacional. Los ejemplos de un silicato cristalino del tipo MFI son la zeolita sintética ZSM-5 y silicalita y otros silicatos cristalinos de tipo MFI conocidos en la técnica. Los ejemplos de un silicato cristalino de la familia MEL son la zeolita ZSM-11 y otros silicatos cristalinos de tipo MEL conocidos en la técnica. Otros ejemplos son Boralita D y silicalita-2 como se describe por la Asociación internacional de Zeolita (Atlas tipos de estructura de zeolita, 1987, Butterworths). Los silicatos cristalinos preferidos tienen poros o canales definidos por anillos de diez oxígenos.

Silicatos cristalinos son polímeros inorgánicos cristalinos microporosos

basados en una estructura de tetraedros XO_4 unidos entre sí por repartición de átomos de oxígeno, donde X puede ser trivalente (*por ejemplo*, Al, B, ...) o tetravalente (*por ejemplo*, Ge, Si, ...). La estructura cristalina de un silicato se define por la orden específica en la que una red de unidades tetraédricas están unidas conjuntamente. El tamaño de las aberturas de poro de silicato cristalino se determina por el número de unidades tetrahédricas, o, como alternativa, átomos de hidrógeno, requeridos para formar poros y la naturaleza de los cationes que están presentes en los poros. Poseen una única combinación de las siguientes propiedades: alta superficie de área interna; poros uniformes con uno o más tamaños discretos; capacidad de intercambio iónico; buena estabilidad térmica; y capacidad de absorber compuestos orgánicos. Ya que los poros de estos silicatos cristalinos son similares en tamaño a muchas moléculas orgánicas de interés práctico, controlan la entrada y salida de reactivos y productos, dando como resultado una selectividad particular en las reacciones catalíticas. Silicatos cristalinos con la estructura cristalina de MFI posee un sistema de poros de intersección bidireccional con los siguientes diámetros de poros: un canal recto a lo largo de [010]: 0,53 - 0,56 nm y un canal sinusoidal a lo largo de [100]: 0,51 - 0,55 nm. Los silicatos cristalinos con la estructura MEL posee un sistema de poros recto de intersección bidireccional con canales rectos a lo largo de [100] que tienen diámetros de poro de 0,53 - 0,54 nm.

En una realización específica el silicato cristalino se trata con vapor para eliminar el aluminio de la estructura del silicato cristalino antes de la fosfatación. El tratamiento con vapor se lleva a cabo a temperatura elevada, preferiblemente en el intervalo de entre 425 a 870 °C, más preferiblemente en

el intervalo de entre 540 a 815°C y a presión de 1 - 5 bares (100 - 500 kPa) y a una presión parcial de agua de 13 a 200 kPa. Preferiblemente, el tratamiento con vapor se lleva a cabo en una atmósfera que comprende desde 5 a 100% de vapor. Preferiblemente la atmósfera de vapor contiene entre 5 y 100 % en volumen de vapor con entre 0 y 95 % en volumen de un gas inerte, preferiblemente nitrógeno. Una atmósfera más preferida comprende 72 % en volumen de vapor y 28 % en volumen de nitrógeno *es decir*, 72 kPa de vapor a una presión de una atmósfera. El tratamiento con vapor preferiblemente se lleva a cabo durante un período de tiempo de entre 1 y 200 horas, más preferiblemente entre 20 horas y 100 horas. Como se ha establecido anteriormente, el tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetrahédrico en la estructura de silicato cristalino, formando alúmina.

De manera adicional, si durante la preparación de la zeolita a fosfatar se han usado metales alcalinos o alcalinotérreos, el tamiz molecular se puede someter a una etapa de intercambio iónico. De manera convencional, el intercambio iónico se realiza en soluciones acuosas usando sales de amonio o ácidos inorgánicos.

Con relación a la introducción de P en la zeolita, a modo de ejemplo dicha zeolita modificada con P se prepara mediante un procedimiento que comprende en este orden:

- introducir P;
- separación del sólido del líquido si lo hay;
- una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguido de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación;

De manera opcional, el contacto con el compuesto que contiene fósforo se lleva a cabo a una temperatura entre 40 °C y 110 °C. El P se puede introducir mediante cualquier medio o, a modo de ejemplo de acuerdo con la receta descrita en el documento US .911.041.

- 5 La separación del líquido del sólido de manera ventajosa se realiza por filtración a una temperatura entre 0 - 90 °C, centrifugación a una temperatura entre 0 - 90 °C, evaporación o equivalente.

De manera opcional, la zeolita se puede secar después de la separación antes del lavado. De manera ventajosa dicho secado se realiza a una
10 temperatura entre 40 - 600 °C, de manera ventajosa durante 1 - 10 h. Este secado se puede procesar o bien en una condición estática o en un flujo de gas. Se pueden usar aire, nitrógeno o cualesquiera gases inertes.

La etapa de lavado se puede realizar o bien durante la filtración (etapa de separación) con una parte de agua fría (< 40 °C) o caliente (> 40 °C pero <
15 90 °C) o el sólido se puede someter a una solución en agua (1 kg de sólido/4 litros de solución en agua) y se trata en condiciones de reflujo durante 0,5 - 10 h seguido de evaporación o filtración.

De acuerdo con una realización específica la zeolita modificada con fósforo se prepara mediante un procedimiento que comprende en este orden:

- 20 - seleccionar una zeolita;
- tratar con vapor a una temperatura que varía entre 400 y 870 °C durante 0,01 – 200 h;
 - lixiviado opcional con una solución de ácido acuosa en condiciones eficaces para eliminar una parte sustancial de Al de la zeolita;

25 - introducir P con una solución acuosa que contiene la fuente de P en

condiciones eficaces para introducir de manera ventajosa al menos 0,05 % en peso de P;

- separación del sólido del líquido;
- una etapa de lavado opcional o una etapa de secado opcional o una etapa de
- 5 secado opcional seguido de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación opcional.

En la etapa de tratamiento con vapor, la temperatura está preferiblemente entre 420 y 870 °C, más preferiblemente entre 480 y 760 °C. La presión es preferiblemente presión atmosférica y la presión parcial de agua

10 puede variar entre 13 y 100 kPa. La atmósfera de vapor preferiblemente contiene entre 5 y 100 % en volumen de vapor con entre 0 y 95 % en volumen de gas inerte, preferiblemente nitrógeno. el tratamiento con vapor preferiblemente se lleva a cabo durante un período de entre 0,01 y 200 horas, de manera ventajosa entre 0,05 y 200 horas, más preferiblemente entre 0,05 y

15 50 horas. El tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetrahédrico en la estructura de silicato cristalino mediante la formación de alúmina.

El lixiviado se puede realizar con un ácido orgánico tal como ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido

20 succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido nitriloacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tricloroacético y ácido trifluoroacético o una sal de tal ácido (por ejemplo, la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales. Los otros ácidos

25 inorgánicos pueden comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico,

ácido clorhídrico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico, v fosfónico, ácido sulfúrico o una sal de tal ácido, (*por ejemplo*, las sales de amonio o de sodio) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales.

El contenido de P residual se ajusta mediante concentración de P en la
5 solución de ácido acuosa que contiene la fuente de P, condiciones de secado y un procedimiento de lavado si lo hay. Se puede concebir una etapa de secado entre las etapas de filtración y lavado.

Con relación a la etapa b), y el ligando, se selecciona de manera que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en los
10 procedimientos que usan el catalizador. El ligando es un material inorgánico seleccionado entre sílice, silicatos metálicos, y óxidos metálicos tales como ZrO_2 y / o metales, o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Es deseable proporcionar un catalizador que tiene una buena resistencia al aplastamiento. Esto se debe a que en el uso comercial, es deseable evitar que
15 el catalizador se descomponga en materiales de tipo polvo. Tales ligandos de óxido se han empleado normalmente solamente para el propósito de mejora de la resistencia al aplastamiento del catalizador. Un ligando particularmente preferido para el catalizador de la presente invención comprende sílice. Las proporciones relativos del material de silicato cristalino finamente dividido y la
20 matriz de óxido inorgánico del ligando se pueden variar ampliamente.

Con relación a la etapa b)*, además de potenciar las propiedades de resistencia del catalizador, el material de matriz permite que el polvo cristalino del tamiz molecular se una en tamaños de partícula mayores para los procedimientos catalíticos comerciales. La formulación de la mezcla b) se
25 puede formar en una amplia diversidad de formas que incluyen extrudidos,

esferas, píldoras, y similares. A menudo el material ligando, hasta algún grado, de naturaleza porosa puede o no puede ser eficaz para promover la la conversión deseada de metanol en olefinas ligeras. El material de matriz puede también promover la conversión de la corriente de alimentación y a menudo
5 proporciona una selectividad reducida para el producto o productos deseados relativos al catalizador.

Los tipos de soluciones de sílice usadas para formar un catalizador unido para uso en el procedimiento de deshidratación de alcohol están comercialmente disponibles como soluciones acuosas o soluciones orgánicas
10 que contienen partículas de sílice coloidales dispersadas. Por ejemplo, se puede usar silicato de sodio como una solución de sílice. Por otro lado, también se pueden usar un gel de sílice, sílice de pirólisis o pirógena para proporcionar un ligando de sílice en el catalizador del tamiz molecular. El ácido silícico es otra posible fuente de sílice. Si se desea un ligando de magnesio, la
15 suspensión de partida contendrá alcóxido de magnesio hidrolizado. Cuando se usa un ligando de zirconita para la producción de catalizador, la solución ácida de partida preferida es una solución de acetato de zirconio acuosa, que preferiblemente se combina con un agente de gelificación de urea. De manera ventajosa, el ligando contiene una cantidad baja de sodio inferior a 1000 ppm.

20 **Con relación a las arcillas,** de manera opcional se prefiere añadir una arcilla al catalizador. La arcilla usualmente se añade a la suspensión de catalizador antes de la mezcla del tamiz molecular y ligando, y la suspensión resultante se mezcla y se seca por pulverización. Arcillas que se usan en este procedimiento para formar un producto endurecido incluyen, pero no se limitan
25 a, caolín, caolinita, montmorilonita, saponita, bentonita, atapulgita y haloisita.

Las arcillas contribuyen a la resistencia como un ligando que potencia las propiedades de resistencia al desgaste de las partículas del catalizador, y arcillas en combinación con ligandos contribuyen a la dureza de las partículas. Las arcillas también comienzan como partículas pequeñas y tienen una mayor densidad, de manera que cuando se combinan con el tamiz molecular y ligando proporcionan partículas más densas, impartiendo las características deseables de una mayor densidad.

Con relación a las sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, los metales son de manera ventajosa Ca, Mg, Sr, Ce, La o una combinación de los mismos.

Con relación a las proporciones de la P-zeolita, el uno o más ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, arcillas y aditivos de configuración, de manera ventajosa la proporción de la P-zeolita está entre 5 y 95 % en peso del catalizador. El catalizador comprende la P-zeolita y al menos un componente seleccionado entre uno o más ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, arcillas y aditivos de configuración. La cantidad de zeolita modificada con P que está contenida en el catalizador varía de manera más ventajosa entre 15 y 90 por ciento en peso del catalizador, preferiblemente 20 a 70 por ciento en peso del catalizador. Cuando se añade arcilla, la arcilla forma entre aproximadamente 10 y aproximadamente 80 % en peso del producto catalizador seco. La concentración de las sales de metales alcalinotérreos y sales de metales de las tierras raras puede estar entre 0,1 y 15% en peso del catalizador en base de metal basis (Me). De manera ventajosa la relación molar de $(Al+Me)/P$ en el catalizador está en el intervalo 0,5 a 3, donde el Me es

22

álcali o de tierra rara.

En la mezcla de P-zeolita con al menos un componente seleccionado entre uno o más ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras y arcillas, el catalizador se puede formular en gránulos, extrudidos en otras formas, o formados en esferas o un polvo secado por pulverización. De manera típica, todos los ingredientes se mezclan conjuntamente mediante un procedimiento de mezclado. A modo de ejemplo en tal procedimiento, el ligando, por ejemplo sílice, en la forma de un gel se mezcla con la P-zeolita y la mezcla resultante se extrude en la forma deseada, por ejemplo barras cilíndricas o de lóbulos múltiples. Se pueden preparar formas esféricas en granuladotes de rotación o mediante una técnica de goteo de aceite. Además se pueden preparar esferas mediante secado por pulverización de una suspensión de catalizador.

Después de esto, el catalizador se calcina en aire o en un gas inerte, de manera típica a una temperatura de entre 350 y 900 °C durante un período de 1 a 48 horas. De manera opcional el aire o un gas inerte puede contener vapor a una concentración entre 10 y 90 % en volumen.

Con relación a las etapas c) y d*), las partículas de catalizador secas o calcinadas se pueden de manera opcional terminarse poniéndolas en contacto con agua una solución de intercambio acuoso de un compuesto iónico. La solución de intercambio de agua se caracteriza porque es eficaz en la eliminación de cationes metálicos no deseados que pueden ocupar los sitios de intercambio iónico del tamiz molecular o / y introducción de cationes metálicos deseados. Los cationes metálicos no deseados son Na, K, Fe, Zn, Cr, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd. Estas especies pueden originarse a partir de

material inorgánico de molde presente en el tamiz molecular o, de manera más común, tronco del material de fuente de ligando de óxido inorgánico (por ejemplo, solución de aluminio). En el servicio del procesamiento para el que el catalizador se diseña estos cationes metálicos pueden promover reacciones secundarias, ralentización de la velocidad de reacción deseada, o de otra forma complicar la catálisis de la reacción deseada. Algunas fuentes del ligando de óxido inorgánico están esencialmente sin cationes metálicos no deseados y por lo tanto las partículas secas producidas usando tales fuentes no requieren necesariamente contacto con una solución de intercambio. Se puede desear el lavado con agua tanto antes como después de la etapa de finalización para lavar abundantemente con agua el catalizador de sólidos no deseados y / o solución de cambio residual.

De acuerdo con la presente invención, en la etapa e) y d*) el catalizador se trata durante un período de tiempo de manera ventajosa entre 0,5 y 48 horas, preferiblemente durante un período de tiempo aproximadamente 1 a 36 horas y lo más preferiblemente entre aproximadamente 2 a 24 horas. El agua estaba a una temperatura entre aproximadamente 10° y 180° C, preferiblemente entre aproximadamente 15°C y 100° C. y lo más preferiblemente entre aproximadamente 20° y 60° C. Después del tratamiento con agua el catalizador se secó a aproximadamente 60 - 350 °C. De manera opcional, el agua puede contener amonio o al menos uno de los iones de cationes metálicos seleccionado entre el grupo que consiste en Li, Ag, Mg, Ca, Sr, Ba, Ce, Al, La, y sus mezclas que no promueven reacciones secundarias y estabilizan la zeolita contra la desaluminación por vapor.

Los expertos en la técnica también apreciarán que las olefinas

preparadas por el procedimiento de deshidratación de la presente invención pueden estar, a modo de ejemplo, polimerizado. Cuando la olefina es etileno puede estar, a modo de ejemplo,

polimerizar para formar polietilenos,

- 5 dimerizar a buteno y después isomerizar a isobuteno, reaccionado dicho isobuteno con etanol para producir ETBE,

 dimerizar a 1-buteno, trimerizar a 1-hexeno o tetramerizar a 1-octeno, dichos comonómeros de alfa-olefinas de hacen reaccionar después con etileno para producir polietileno

- 10 dimerizar a 1-buteno, dicho 1-buteno se isomeriza a 2-buteno y dicho 2-buteno se convierte después con etileno mediante reacción de metátesis en propileno y dicho propileno se puede polimerizar a polipropileno, convertir a óxido de etileno y glicol o convertir a cloruro de vinilo.

 La presente invención se refiere también a dichos polietilenos,

- 15 polipropileno, propileno, buteno, hexano, octeno, isobuteno, ETBE, cloruro de vinilo, óxido de etileno y glicol.

Ejemplos

- El tubo de reactor de acero inoxidable tiene un diámetro interno de 11
20 mm. 10 ml de catalizador, en forma de gránulos de malla 35 - 45, se carga en el reactor tubular. Los espacios vacíos antes y después del lecho del catalizador se llenan con granulados de SiC de 1mm. El perfil de temperatura se controla con la ayuda de un termopar bien colocado en el interior del reactor. La temperatura del reactor se aumenta a una velocidad de 60 °C/h hasta
25 550 °C bajo nitrógeno, se mantiene 1 hora a 550 °C y después e purga con



nitrógeno. El nitrógeno se reemplaza después por la alimentación en las condiciones de operación indicadas.

El análisis de los productos se realiza mediante el uso de una cromatografía de gas en línea.

5 • Bio-etanol Surfin 96

En los ejemplos más adelante, el bio-etanol usado es un Surfin 96 bio-etanol, que significa que este etanol producido por fermentación ha sido sometido a diferentes etapas de destilación y purificación de manera que se consiga un bioetanol de alta pureza.

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

Tabla 1- Características principales del bio-etanol Surfin96

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

Ejemplo 1:

• Catalizador A:

El catalizador es una zeolita modificada con fósforo (P-ZSM5), preparada de acuerdo con la siguiente receta. Una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al=13) en forma H se trató con vapor a 550 °C durante 6h en 100% de H₂O.

- 5 Después, 1270 g del sólido tratado con vapor se sometió a un contacto con una solución acuosa que contenía 241,3g de H₃PO₄ 10 (85 % en peso) durante 2 h en condición de reflujo (4ml/1 g de zeolita). Después se introdujeron 69,9 g de CaCO₃. Después la solución se secó por evaporación durante 3 días a 80 °C.
- 750 g de la muestra seca se extrudió con 401,5 g de sílice coloidal (Bindzil, 10 34% en peso de SiO₂, 200 ppm de Na) y 0,01% en peso de aditivos de extrusión. El sólido extrudido se secó a 110 °C durante 16 h y se clacinó a 600 °C durante 10 h. El catalizador después se equilibró 2 horas a 600 °C bajo vapor.

De aquí en adelante la muestra se identifica como **catalizador A**.

15 **Deshidratación de *Etanol usando catalizador A***

- En este ejemplo, una mezcla of 95% en peso de etanol Surfin96 y 5% en peso de agua se han procesado sobre el catalizador A en las siguientes condiciones de deshidratación: presión de salida de 2 bares (200 kPa), una velocidad espacial de hora de peso referida a etanol bruto de 7h⁻¹, contra corriente, temperatura de entrada de 400 °C. La Figura 1 muestra la evolución de la conversión de etanol (puntos en negro) y la producción de etileno (puntos en blanco) en función del tiempo de tratamiento con vapor.
- 20

Alimentación	EtOH / H ₂ O (95/5)% en peso de Surfin 96
P (bares)	2 (200 kPa)
T (°C)	400
WHSV (H-1)	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH ₂)	99,95
DEE	0,0
Acetaldehído	0,38
Rendimiento en base C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,6
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,3
Aromáticos	0,1
Desconocidos	0,3
Selectividad en base a C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,7
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,3
Aromáticos	0,1
Desconocidos	0,1
Pureza de C ₂ (%)	99,79

5 Tabla 2 • Comportamientos del catalizador A de deshidratación a 400 °C a 2 bares (200 kPa) de presión usando bio-etanol Surfin 96 diluido con 5% en peso de agua, el WHSV (etanol)=7h⁻¹, 400 °C

Ejemplo 2:**• Síntesis del Catalizador B:**

5 Una muestra de zeolita ZSM-5 ($\text{Si/Al}=12$) en la forma H (contenía 445 ppm de Na, inferior a 25 ppm de K, 178 ppm de Fe, 17 ppm de Ca & sintetizado sin molde) se trató con vapor a 550 °C durante 6 h en 100% de H_2O a presión atmosférica. Después, se sometieron 600 g del sólido tratado con vapor se sometió a un contacto con solución acuosa de H_3PO_4 durante 2 h en condición
10 de reflujo (114 g de H_3PO_4 , 4 ml/1 g de zeolita) seguido de la introducción de 35 g de CaCO_3 y evaporación bajo agitación.

720 g de la muestra seca se extrudió con 121 g de SiO_2 en la forma de sílice coloidal Bindzil (34% en peso de SiO_2 , 200 ppm de Na) y 2% en peso de aditivos de extrusión. El sólido extrudido se secó a 110 °C durante 16 h, y se
15 trató con vapor durante 2 h a 600 °C en 100% de vapor.

De aquí en adelante la muestra se identifica como **catalizador B**.

• Etanol a Etileno usando catalizador B

En este ejemplo, una mezcla de 95% en peso de etanol Surfin 96 y 5% en peso de agua se han procesado sobre el catalizador B bajo las siguientes
20 condiciones de deshidratación: presión de salida de 2 bares (200 kPa), una velocidad espacial por hora y peso referida a etanol bruto de 7h^{-1} , contra corriente, temperatura de entrada de 400 °C. La Figura 2 muestra la evolución de la conversión de etanol (rectángulo) y la producción de etileno (rombos) en función del tiempo de tratamiento con vapor.

24

Alimentación	EtOH / H ₂ O (95/5)% en peso de Surfin 96
P (bares)	2 (200 kPa)
T (°C)	360
WHSV (H-1)	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH ₂)	99,91
DEE	0,0
Acetaldehído	0,19
Rendimiento en base C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,5
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,5
Aromáticos	0,1
Desconocidos	0,18
Selectividad en base a C (% en peso de CH ₂)	
CH ₄	0,0
C ₂	0,21
C ₂ =	95,6
C ₃ =	0,9
C ₄ + olef	2,3
C ₄ + paraf	0,5
Aromáticos	0,1
Desconocidos	0,2
Pureza de C ₂ (%)	99,78

5 **Tabla 3 • Comportamientos del catalizador B de deshidratación a 360 °C a 2 bares (200 kPa) de presión usando bio-etanol Surfin 96 diluido con 5%**

29

en peso de agua, el WHSV (etanol)=7h⁻¹,

• *Deshidratación de Butanol usando el catalizador B:*

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

 En estas condiciones, la conversión de isobutanol está casi completa,
10 con una selectividad de butenos de 90% en peso o superior, y una selectividad
de iso-buteno de aproximadamente 66 - 67 %. De este modo, se producen
cerca del 90% o más butenos, en el que una cantidad se isomeriza por
esqueleto en n-butenos. La producción de pesados se limita a 10% o menos.

Alimentación: I-ButOH / H ₂ O (95/5)% en peso		
P (bares)	1,5 (150 kPa)	1,5 (150 kPa)
T (°C)	300	280
WHSV (H-1)	7,4	7,4
Conversión (% en peso de CH ₂)	100,0	83,5
Oxygenados (% en peso de CH ₂) - Promedio		
Otros alcoholes	0,01	0,00
Otros oxygenados	0,03	0,08
Selectividad en base C (% en peso de CH ₂) - Promedio		

2

Alimentación: I-ButOH / H ₂ O (95/5)% en peso		
Parafinas C1-C4	0,1	0,1
C2=	0,0	0,0
C3=	0,5	0,3
C4=	89,9	93,9
i-buteno	60,3	61,9
1-buteno	5,0	6,1
2-buteno	24,6	26,0
C5 + olef	4,8	2,7
C5 + paraf	1,9	1,1
Dienos	0,5	0,4
Aromáticos	0,5	0,2
Desconocidos	1,6	1,1
Distribución de C4= - Promedio		
i-buteno	67,1	65,9
n-butenos	32,9	34,1
1-buteno	5,5	6,5
2-buteno	27,4	27,7

Tabla 4 - Comportamientos del catalizador B de deshidratación a 280 °C y 300° bajo 1,5 bares (150 kPa) de presión usando bio-etanol Surfin 96 diluido con 5% en peso de agua, el WHSV (etanol)=7 h⁻¹.

5

Ejemplo 3 (comparativo)

- Este ejemplo ilustra que la presencia del ligando en el catalizador interfiere con la introducción de fósforo en zeolita. El sólido obtenido por fosfatación de la zeolita extrudida mediante impregnación en húmedo de alguna proporción en base a zeolita de los reactivos en el caso de polvo (catalizador A, B), da como resultado el catalizador no selectivo para la deshidratación.

• **Síntesis del Catalizador C (Comparativa):**

- 30 g de la muestra de ZSM-5 (Si/Al=12) en forma de NH₄ (contenía 445 ppm de Na, por debajo de 25 ppm de K, 178 ppm de Fe, 17 ppm de Ca y sintetizado sin molde) se extrudió con 20% en peso de SiO₂ en la forma de sílice precipitado (contenía 680 ppm de sodio) y 2% en peso de aditivos de extrusión. Después, la muestra extrudida se calcinó a 600 °C durante 10h y se trató con vapor a 550 °C durante 6h en 100% de H₂O.

- Los 25 g de sólido tratados con vapor se sometieron a un contacto con una solución acuosa que contenía 3,8 g de H₃PO₄ (4,2ml de H₂O /1 gr de zeolita) en condiciones de reflujo durante 2 h. Después, se introdujo 1 g de CaCO₃. El sólido resultante se separó de la solución, se secó a 110 °C durante 16 h y se equilibró mediante vapor a 600 °C durante 2h.

- De aquí en adelante, la muestra se identifica como **muestra C**.

• **Etanol a Etileno usando catalizador B y C para comparación**

- En estos ejemplos 1 ml de catalizador, en forma de gránulos de tamiz de malla 35 - 45 y diluidos en 9 ml de SiC 0,5 mm, se carga en el reactor tubular.

Una mezcla de 25% en peso de etanol Surfin 96 y 75% en peso de agua se han procesado sobre el catalizador B y catalizador C en las mismas condiciones de deshidratación: presión de salida de 2 bares (200 kPa), una velocidad espacial por hora en peso referida a etanol bruto de 7 h⁻¹, a favor de la corriente, temperatura de entrada de 380 °C.

Comparación	Catalizador B	Catalizador (comparativo)
Alimentación	EtOH/H2O (25/75%)	
P bares (kPa)	2 (200 kPa)	2 (200 kPa)
T (° C)	360	380
WHSV (H-1)	7	7
Conversión de EtOH (% en peso CH2)	99,91	99,97
Selectividad en base C (% en peso de CH2)		
C2=	98,3	97,4
C3=	0,4	0,7
C4+ olefinas	0,6	1,3
C4+ parafinas	0,1	0,3

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

REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador en el procedimiento de deshidratación para
convertir un alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono en la olefina
5 correspondiente, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada
con fósforo y se fabrica mediante un procedimiento que comprende las
siguientes etapas, en este orden,
 - a) la parte esencial del fósforo se introduce en una zeolita que comprende al
menos un anillo de diez miembros en la estructura,
 - 10 b) la zeolita modificada con fósforo de la etapa a) se mezcla con al menos un
componente seleccionado ente uno o más ligandos, sales de metales
alcalinotérreos, sales de metales de tierras raras, arcillas y aditivos de
configuración,
 - b)* fabricación de un cuerpo de catalizador a partir de la mezcla b),
 - 15 c) una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de
una etapa de lavado,
 - d) una etapa de calcinación,
 - d*) una etapa de lavado opcional seguida de secado,
 - e) de manera opcional, una pequeña parte de fósforo se introduce en el curso
20 de la etapa b) o b)* o al final de la etapa b) o b)*.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la cantidad de fósforo
introducida en la zeolita en la etapa a) está entre 0,5 y 30 % en peso.
- 25 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2 en el que la cantidad de fósforo

introducida en la zeolita en la etapa a) está entre 0,5 y 9 %.

4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la zeolita (o tamiz molecular) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio, menos de 1000 ppm en peso de potasio y menos de 1000 ppm en peso de hierro.
5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la zeolita contiene menos de 100 ppm de elementos red-ox y nobles tales como Zn, Cr, Ti, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re.
6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que los metales alcalinotérreos y sales de metales de tierras raras son Ca, Mg, Sr, Ce, La o una combinación de los mismos.
7. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que las estructuras de zeolita están seleccionadas entre las MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS, ZSM-48.
8. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la proporción de P-zeolita está entre 15 y 90% en peso del catalizador.
9. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la concentración de las sales de metales alcalinotérreos y sales de

metales de tierras raras está entre 0,1 y 15% en peso del catalizador en base del metal (Me).

10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la relación molar de
5 (AI+Me)/P en el catalizador está en el intervalo de 0,5 a 3, en el que Me es un metal alcalino o de tierras raras.

10

15

20

25

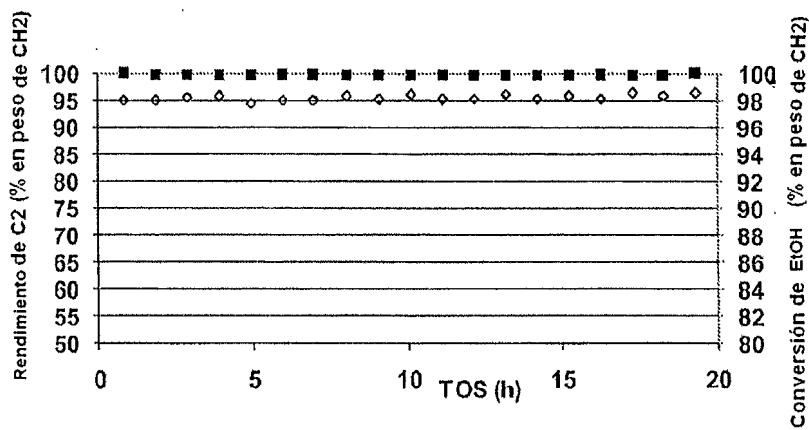


Figura 1

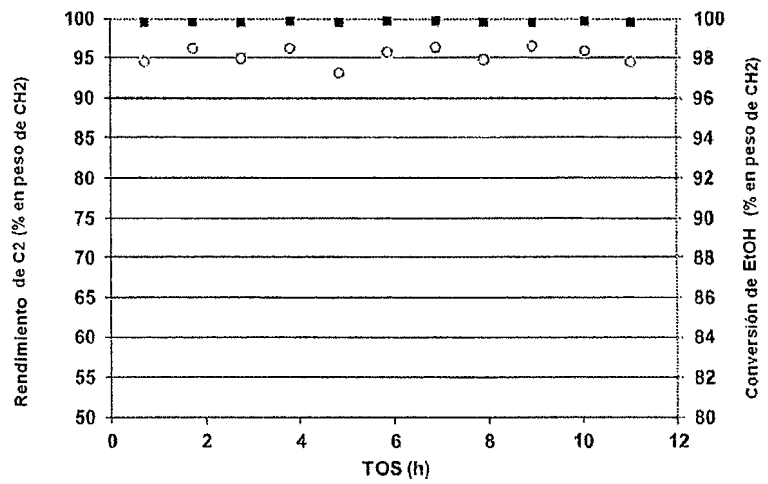


Figura 2

**PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN CATALIZADOR QUE
COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO PARA SU USO
EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES**

Resumen

- 5 La presente invención se refiere al uso de un catalizador para convertir un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se fabrica mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas, en este orden,
- 10 a) la parte esencial del fósforo se introduce en una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura,
- b) la zeolita modificada con fósforo de la etapa a) se mezcla con al menos un componente seleccionado entre uno o más ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, arcillas y aditivos de
- 15 conformación, b)* fabricar un cuerpo de catalizador a partir de la mezcla b), c) una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado, d) una etapa de calcinación, d*) una etapa de lavado opcional seguida de secado, e) de manera opcional, una pequeña parte de fósforo se introduce en el curso de la etapa b) o b)* o al final de la etapa b) o b)*.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0070758
		Bogotá D.C., Julio 12 de 2012 - 10:03:44

RECIBIDO DE : MARIO DELGADO ECHEVERRY E HIJOS LTDA NI 800.020.909

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	195787104	12/07/2012	9.515.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

PCT/EP 2011/050964

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-124045-00000-0000

Fecha: 2012-07-24 16:08:18 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 42

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

46

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO						
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES						
TARJETA ARCHIVO TEMATICO						
PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐						
(21) N° de solicitud:			(22) Fecha de solicitud:			
(51) Clasificación Internacional :						
(71) Solicitante(s) TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY						
(72) Inventor(es): NESTERENKO, Nikolai; VAN DONK, Sander; MINOUX, Delphine; DATH, Jean-Pierre						
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS						
Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		10151507.0		2010/01/25		EP
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 25/08/2012			(87) Publicación internacional:			
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT			Fecha: 28-07-11			
Fecha de presentación de la solicitud: 25-01-11			No. Publicación: WO2011/089263 A1			
No. de solicitud PCT/EP2011/050964						
(54) Título: PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO PARA SU USO EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES						
(57) Resumen: Uso de un catalizador para convertir un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se fabrica mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas, en este orden, a) la parte esencial del fósforo se introduce en una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura, b) la zeolita modificada con fósforo de la etapa a) se mezcla con al menos un componente						
CONTINUA AL RESPALDO						

47

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:				(22) Fecha de solicitud:			
(51) Clasificación Internacional :							
(71) Solicitante (s)		TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY					
(72) Inventor(es)		NESTERENKO, Nikolai; VAN DONK, Sander; MINOUX, Delphine; DATH, Jean-Pierre					
(74) Apoderado:		JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS					
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País	
		10151507.0		2010/01/25		EP	
(85) Fecha inicio fase nacional: 25/08/2012				(87) Publicación internacional			
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT				Fecha: 28-07-11 Fecha (dd/mm/aa)			
Fecha de presentación de la solicitud: 25-01-11				N° publicación: WO2011/089263 A1			
No. de solicitud PCT/EP2011/050964							
(54) Título: PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO PARA SU USO EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES							

42

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s):	
(30) Prioridad (31) No. Prioridad (32) Fecha (33) Pais 10151507.0 2010/01/25 EP		(72) Inventor(es): (74) Apoderado:	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 25/08/2012 Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud 25-01-11 No. de solicitud PCT/EP2011/050964		(87) Publicación Internacional Fecha: 28-07-11 (dd/mm/aa) N° publicación: WO2011/089263 A1	
(54) Título: PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO PARA SU USO EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOLES			

Resumen

Uso de un catalizador para convertir un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se fabrica mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas, en este orden,

a) la parte esencial del fósforo se introduce en una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura,

b) la zeolita modificada con fósforo de la etapa a) se mezcla con al menos un componente seleccionado entre uno o más ligandos, sales de metales alcalinotérreos, sales de metales de las tierras raras, arcillas y aditivos de conformación, b)* fabricar un cuerpo de catalizador a partir de la mezcla b), c) una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado, d) una etapa de calcinación, d*) una etapa de lavado opcional seguida de secado, e) de manera opcional, una pequeña parte de fósforo se introduce en el curso de la etapa b) o b)* o al final de la etapa b) o b)*.



No. 12-124045- -00000-0000

Fecha: 2012-07-24 16:08:18

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 42

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐