

POSSE
HERRERA
RUIZ

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-038375- -00000-0000

Fecha: 2014-02-24 14:42:31

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 111

112



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO: USO DE UN CATALIZADOR QUE
COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON
FÓSFORO EN UN PROCEDIMIENTO DE
DESHIDRATACIÓN DE UN ALCOHOL

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL:

B01J 29/40 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) B01J 37/28 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)

71. SOLICITANTE:

1. TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
2. IFP ENERGIES NOUVELLES

DOMICILIO:

1. Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe BELGICA
2. 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison
FRANCIA

74. APODERADO: HELENA CAMARGO WILLIAMSON

22. BOGOTÁ D.C., FEBRERO 24 DE 2014

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/EP2012/064579	Fecha 25/07/2012
Publicación Internacional No.		WO 2013/017496 A1	Fecha 07/02/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
USO DE UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE UN ALCOHOL			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
B01J 29/40 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01) B01J 37/10 (2006.01) B01J 37/28 (2006.01) C07C 1/20 (2006.01)			
SOLICITANTE (S) Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN
1. TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY 2. IFP ENERGIES NOUVELLES			TIPO
6 DATOS DEL SOLICITANTE			
1. DIRECCIÓN		Zone Industrielle C, B-7181	No. TELÉFONO
CIUDAD		Seneffe	CORREO ELECTRÓNICO
DEPARTAMENTO/ESTADO			NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN BELGICA
2. DIRECCIÓN		1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852	No. TELÉFONO
CIUDAD		Rueil Malmaison	CORREO ELECTRÓNICO
DEPARTAMENTO/ESTADO			NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN FRANCIA
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. NESTERENKO		Nikolai	RUSIA
2. MINOUX		Delphine	FRANCIA
3. ADAM		Cindy	BELGICA
4. LOPEZ		Joseph	FRANCIA
5 EUZEN		Patrick	FRANCIA
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD
1. BELGICA			1. Nievelles
2. BELGICA			2. Nivelles
3. BELGICA			3. Beloeil
4. FRANCIA			4. Saint Julien les Rosiers
5. FRANCIA			5. Paris
			1. Boite 21, bat. 32 Chaussée de Namur B-1400
			2. Rue des Hautes Hurées 21, B-1400
			3. Rue d'Ath 53, 7970
			4. 308 chemin de Granaudy, F-30340
			5. 14 rue Moliere, F-75001

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 CAMARGO WILLIAMSON		NOMBRES HELENA	IDENTIFICACIÓN C.C 35.455.268 de Bogota T.P 76985
DIRECCIÓN	CARRERA 7 N° 71 – 52, TORRE A, PISO 5		No. TELÉFONO 3257300
CIUDAD	BOGOTÁ		CORREO ELECTRÓNICO helena.camargo@phrlegal.com
PAÍS	COLOMBIA		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL
10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO		
(33) PAÍS DE ORIGEN 1. COMUNIDAD EUROPEA		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO 11290360.4
			(32) FECHA (AAAA/MM/DD) 30/08/2011
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
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. ☐ SI ☒ NO			
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
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. ☐ SI ☒ NO			
13	REDUCCIÓN DE TASAS		
Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente. ☐ SI ☒ NO			
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)		
 HELENA CAMARGO WILLIAMSON			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios:		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones:		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios:		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.	

USO DE UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA
CON FÓSFORO EN UN PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACIÓN DE UN
ALCOHOL

5 [Campo de la invención]

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo a usar para convertir un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación para convertir al menos un alcohol en la olefina correspondiente, en el que dicho

10 catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo. Las olefinas tradicionalmente se producen a partir de materias primas del petróleo mediante procedimientos de craqueo catalíticos o de vapor. Estos procedimientos de craqueo, en particular el craqueo de vapor, producen olefina(s) ligera(s), tales como etileno y/o propileno, a partir de una variedad de materias primas

15 hidrocarbonadas. El etileno y propileno son productos petroquímicos básicos importantes y útiles en una variedad de procedimientos de preparación de plásticos y otros compuestos químicos.

El suministro limitado y el coste creciente del petróleo crudo han alentado la búsqueda de procedimientos alternativos para la producción de productos

20 hidrocarbonados.

Las olefinas se pueden producir mediante la deshidratación del alcohol correspondiente. El etanol, así como alcoholes superiores tales como el propanol y butanol, se pueden obtener mediante la fermentación de carbohidratos. Compuesto de materia orgánica procedente de organismos vivos, la biomasa es la

25 fuente de energía renovable más importante del mundo. Recientemente, se han

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

[Antecedentes de la invención]

Un catalizador eficaz es clave en la industrialización de la deshidratación de alcoholes. Uno de los primeros catalizadores empleados para la deshidratación del etanol fue la alúmina. Este catalizador es relativamente barato pero requiere de una baja velocidad espacial, alta temperatura de reacción y produce mucho etano, que debe ser separado. Las zeolitas, en particular las zeolitas fosfatadas, resuelven un problema con la actividad del catalizador y proporcionan directamente una fracción de etileno de calidad polimérica o próxima a calidad polimérica. Los catalizadores que comprenden una zeolita modificada con fósforo (la zeolita modificada con fósforo también se denomina zeolita P) son conocidos. Las técnicas anteriores, a continuación, han descrito diversos procedimientos para preparar dichos catalizadores.

El documento de Estados Unidos 2006 106270 se refiere al uso de un sistema catalizador de doble función en la zona de reacción de síntesis de hidrocarburos de un procedimiento de oxigenado a propileno (OTP) que funciona a temperaturas relativamente altas, preferentemente con un diluyente de vapor de agua y que usa la tecnología de un reactor de lecho móvil. El sistema catalizador de doble función comprende un tamiz molecular que tiene capacidades de doble función dispersas en la matriz de alúmina modificada con fósforo que contiene aniones lábiles de fósforo y/o aluminio. Se explica que el efecto de la estabilización hidrotérmica que se observa cuando se usa esta matriz de alúmina modificada con fósforo es causado por la migración o dispersión de los aniones de fósforo y/o aluminio desde esta matriz hacia el tamiz molecular unido. A

continuación estos aniones están disponibles para reparar, hibridarse y/o estabilizar la red del tamiz molecular frente al mecanismo de desaluminación bien conocido de destrucción o modificación de la red del tamiz molecular que se induce por exposición a vapor de agua a temperaturas correspondientes a las usadas en la zona de reacción de OTP y en la zona de regeneración.

El documento de Estados Unidos 5.231.064 se refiere a un catalizador fluido que comprende arcilla y una zeolita, al menos una de las cuales se ha tratado con un compuesto que contiene fósforo, por ejemplo, dihidrogenofosfato de amonio o ácido fosfórico, y que se seca por pulverización a pH bajo, preferentemente inferior a 3 aproximadamente. Se considera que dichos catalizadores presentan de forma ventajosa un desgaste reducido.

El documento EP 511.013 A2 ofrece un procedimiento mejorado para la producción de olefinas C_2-C_5 a partir de materias primas olefínicas o parafínicas superiores u olefinas y parafinas mixtas. De acuerdo con esta técnica anterior, los materiales de la alimentación hidrocarbonada se ponen en contacto con un catalizador ZSM-5 particular a temperaturas elevadas, a alta velocidad espacial y a baja presión parcial de hidrocarburos para producir olefinas inferiores. Los catalizadores se vaporizan antes de su uso en la conversión de hidrocarburos. El componente catalizador activo es ZSM-5 que contiene fósforo y que tiene una relación superficial de Si/Al en el intervalo de 20-60. Preferentemente, el fósforo se añade al ZSM-5 formado mediante la 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 preferentemente, el compuesto de fósforo se puede añadir a la mezcla multicomponente a partir de la cual se forma el catalizador. El compuesto de fósforo se añade en una cantidad suficiente para

proporcionar una composición final de ZSM-5 que tiene el 0,1-10 % en peso de fósforo, preferentemente el 1-3 % en peso.

El ZSM-5 que contiene fósforo preferentemente se combina con aglutinantes o matrices conocidos tales como sílice, caolín, bentonita cálcica, alúmina, aluminato de sílice y similares. El ZSM-5 por lo general comprende el 1-50 % en peso de la composición del catalizador, preferentemente el 5-30 % en peso y lo más preferentemente el 10-25 % en peso. Esta técnica anterior no se ocupa de la deshidratación de alcoholes para preparar olefinas que tengan el mismo número de átomos de carbono que el alcohol.

El documento EP 568.913 A2 describe un procedimiento de preparación de un catalizador a base de ZSM-5 adaptado para su uso en la conversión catalítica de metanol y dimetiléter en olefinas ligeras, que comprende las siguientes etapas consecutivas:

- mezcla de un catalizador a base de la zeolita ZSM-5 con sol de sílice y una solución de nitrato de amonio,
- amasado, moldeo, secado y calcinación de la mezcla,
- intercambio de la zeolita modificada con una solución de HCl a 70-90 °C,
- secado y calcinación de la zeolita modificada con H,
- impregnación de la zeolita modificada con H con ácido fosfórico a presión reducida,
- secado y calcinación de la zeolita modificada con P,
- impregnación de la zeolita modificada con P con una solución de elementos de las tierras raras a presión reducida,
- secado y calcinación de la zeolita modificada con P y elementos de las tierras raras,

- tratamiento hidrotérmico de la zeolita modificada con P y elementos de las tierras raras a 500-600 °C con vapor de agua, y
- calcinación de la zeolita modificada.

El documento WO 03 020667 se refiere a un procedimiento de preparación de olefinas, en particular etileno y propileno, a partir de una alimentación oxigenada, que comprende la puesta en contacto de una alimentación oxigenada con al menos dos catalizadores de zeolita diferentes para formar una composición olefinica, en el que el primero de los catalizadores de zeolita contiene un tamiz molecular ZSM-5 y el segundo de los catalizadores de zeolita contiene un tamiz molecular de zeolita seleccionado del grupo que consiste en ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, y sus mezclas. La ZSM-5 puede estar sin modificar, modificada con fósforo, modificada con vapor que tiene un volumen de microporos reducido no inferior al 50 % del de la ZSM-5 no vaporizada, o sus diversas mezclas. De acuerdo con una realización, la zeolita se modifica con un compuesto que contiene fósforo para controlar la reducción en el volumen de poro. De manera alternativa, la zeolita se vaporiza, y el compuesto de fósforo se añade antes o después de la vaporización. La cantidad de fósforo, medida en base a los elementos, está entre el 0,05 % en peso y el 20 % en peso, y preferentemente está entre el 1 % en peso y el 10 % en peso, basado en el peso del tamiz molecular de zeolita. Preferentemente, la relación atómica de fósforo a aluminio reticular (es decir, en la red de zeolita) es no superior a 4:1 y más preferentemente de 2:1 a 4:1. La incorporación de un modificador de fósforo al catalizador de la invención se consigue, de acuerdo con una realización, mediante la puesta en contacto del tamiz molecular de zeolita solo o la zeolita en combinación con un aglutinante con una solución de un compuesto de fósforo apropiado. La zeolita sólida o el

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 en esas condiciones. El contacto con el compuesto que contiene fósforo por lo general se lleva a cabo a una temperatura entre 25 °C y 125 °C durante un período entre 15 minutos y 20 horas. La concentración de fósforo en la zeolita puede estar entre el 0,01 % en peso y el 30 % en peso. Esta técnica anterior desvela una P-ZSM-5 no formulada.

El documento WO 2009 022990 A1 describe una composición catalizadora para la deshidratación de un alcohol para preparar una alqueno. La composición catalizadora comprende un catalizador y un agente modificador que es ácido fosfórico, ácido sulfúrico o trióxido de wolframio, o uno de sus derivados. No tiene aglutinante.

El documento EP 2.348.004 A1 se refiere a la deshidratación de etanol para preparar etileno. El catalizador se prepara mediante el procedimiento siguiente: una ZSM-5 se vaporiza, se introduce P mediante la puesta en contacto de la zeolita vaporizada con una solución de H_3PO_4 en condiciones de reflujo, la zeolita modificada con P se extruye con un aglutinante, se introduce calcio y el catalizador resultante se vaporiza durante dos horas a 600 °C. Esta técnica anterior desvela una P-ZSM-5 formulada, en la que al menos una parte del fósforo se introduce en la zeolita antes de la etapa de formulación.

El documento WO 2009-098262 A1 se refiere a la degradación de etanol para preparar etileno. El catalizador se prepara mediante el procedimiento siguiente: una ZSM-5 se vaporiza, se introduce P mediante la puesta en contacto de la zeolita vaporizada con una solución de H_3PO_4 en condiciones de reflujo, la zeolita modificada con P se extruye con un aglutinante, no hay etapa final de

tratamiento con vapor de agua. No hay introducción de calcio.

El documento EP 2.082.802 A1 se refiere a diversos procedimientos petroquímicos, pero no se menciona la deshidratación de alcoholes para preparar una olefina que tiene el mismo número de átomos de carbono que el alcohol.

5 Entre los procedimientos citados está el craqueo de olefinas y la conversión de oxigenados, por ejemplo, metanol para preparar una mezcla de etileno, propileno, butenos y diversos hidrocarburos. El catalizador se prepara mediante el procedimiento siguiente: una ZSM-5 se vaporiza, la zeolita vaporizada se extruye con un aglutinante, se introduce P mediante la puesta en contacto de la zeolita
10 vaporizada con una solución de H_3PO_4 en condiciones de reflujo, se introduce calcio en forma de silicato metálico y el catalizador resultante se vaporiza durante dos horas a 600 °C.

El documento de Estados Unidos 4.356.338 se refiere a la aromatización de hidrocarburos, pero no se menciona la deshidratación de alcoholes para preparar
15 una olefina que tiene el mismo número de átomos de carbono que el alcohol. La zeolita (ZSM-5) se puede combinar con un aglutinante y se trata con un componente que contiene P o vapor de agua o tanto con vapor de agua como con un componente que contiene P. Dicho catalizador tiene un coque reducido. No hay introducción de metales tales como Ca en el catalizador.

20 Una forma habitual para producir un catalizador que contiene una zeolita P formulada consiste en la impregnación de la zeolita ya pre-formulada (por ejemplo, la zeolita + un aglutinante) con la adición de compuestos de P o de fósforo al medio de reacción seguido de secado/calcinación. Esta solución es adecuada para los procedimientos a alta temperatura como el FCC (craqueo catalítico
25 fluido), MTO (conversión de metanol a olefinas), etc. En este caso, el catalizador

se auto-equilibra durante los procedimientos de regeneración que se producen a alta temperatura en presencia de vapor de agua. Por el contrario, en caso de deshidratación de alcoholes, una baja temperatura de reacción no ofrece las mismas oportunidades. Por otra parte, los metales, óxidos refractarios y componentes aglutinantes también pueden adsorber el fósforo interfiriendo e incluso compitiendo con la zeolita. Esto impide una fosfatación adecuada de la zeolita y requiere un exceso de fósforo que produce una obstrucción parcial de la microporosidad. La presencia de trazas de metales alcalinos que preferentemente adsorben el fósforo podría alterar aún más la fosfatación de la zeolita. A menudo esto produce catalizadores no selectivos debido a una mala reproducibilidad.

La presente invención proporciona una solución para la introducción selectiva de fósforo en un catalizador formulado (el catalizador + el aglutinante) compensando los efectos secundarios de la presencia del aglutinante. Así, la invención desvela que una preparación de un catalizador selectivo para la deshidratación de alcoholes requiere un tratamiento de una zeolita conformada de forma ventajosa sustancialmente libre de metales alcalinos con fósforo seguido por la vaporización del sólido modificado. Dicho tratamiento con vapor de agua facilita la interacción de la zeolita con fósforo en presencia de aglutinante, mejora la conversión de los sitios de Al^{IV} reticular no fosfatado en una fase de alúmina de bajo contenido en ácido y compensa la acidez de las especies de P adsorbidas sobre un aglutinante y estabilizan el fósforo sobre el catalizador. Este procedimiento garantiza una reproducibilidad de la preparación y un buen comportamiento del catalizador

[Breve descripción de la invención]

La presente invención se refiere, en una primera realización, al uso de un

catalizador para convertir al menos un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación para preparar una olefina que tenga el mismo número de átomos de carbono que el alcohol, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se prepara mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en este orden,

- a) suministrar una zeolita que comprende al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, opcionalmente vaporizando dicha zeolita,
- b) mezclar dicha zeolita de la etapa a) con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación, y a continuación conformar dicha mezcla,
- c) opcionalmente realizar un intercambio iónico,
- d) opcionalmente vaporizar el catalizador conformado, opcionalmente antes de la etapa c), siendo obligatoria al menos una entre dicha vaporización de la etapa d) y la vaporización de la etapa a),
- e) introducir fósforo en el catalizador para introducir al menos el 0,1 % en peso de fósforo, realizándose dicha introducción mediante impregnación en seco o deposición de vapor químico,
- f) introducir opcionalmente un metal, opcionalmente de forma simultánea con la etapa e),
- g) lavar opcionalmente el catalizador,
- h) calcinar opcionalmente el catalizador,
- i) vaporizar el catalizador, también referida como etapa de equilibrado.

La presente invención se refiere, en una segunda realización, al uso de un catalizador para convertir al menos un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación para preparar una olefina que tenga el mismo

número de átomos de carbono que el alcohol, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se prepara mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en este orden,

- a) suministrar una zeolita que comprende al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, opcionalmente vaporizando dicha zeolita,
- b) mezclar dicha zeolita de la etapa a) con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación, y a continuación conformar dicha mezcla,
- c) opcionalmente realizar un intercambio iónico,
- d) opcionalmente vaporizar el catalizador conformado, opcionalmente antes de la etapa c), siendo obligatoria al menos una entre dicha vaporización de la etapa d) y la vaporización de la etapa a),
- e) introducir fósforo en el catalizador para introducir al menos el 0,1 % en peso de fósforo,
- f) introducir opcionalmente un metal, opcionalmente de forma simultánea con la etapa e),
- g) lavar opcionalmente el catalizador,
- h) calcinar opcionalmente el catalizador,
- i) vaporizar el catalizador, también referida como etapa de equilibrado, a una intensidad de vaporización (X) de al menos 2 aproximadamente.

La "intensidad de vaporización (X)" descrita anteriormente es una definición importante, medible y crítica de las condiciones de tratamiento para las etapas d) que son útiles en la presente invención.

"Aproximadamente" significa que podría estar ligeramente por debajo de 2. Como se explica a continuación, la intensidad describe las condiciones de

vaporización para conseguir una desaluminación.

La cuestión es que los resultados de la vaporización son una función de la naturaleza del catalizador (tipo de zeolita, tipo de aglutinante, relación de Si/Al, tamaño del cristal, cristalinidad, defectos en la estructura, la presencia de contaminantes ocluidos, etc.) así como de las condiciones del tratamiento usado. Es evidente que la intensidad mínima no es un valor absoluto, considerando los parámetros anteriores puede variar de un catalizador a otro. El experto en la materia puede determinar fácilmente la intensidad mínima. Para asegurarse el experto puede, a modo de ejemplo, prolongar la duración del tratamiento y/o incrementar la temperatura. Los parámetros críticos para el tratamiento incluyen principalmente la presión parcial de vapor, la temperatura y la duración del tratamiento. Si los objetos del tratamiento fueran de naturaleza similar el efecto del tratamiento sería únicamente una función de la "intensidad de vaporización".

Una vaporización o un tratamiento hidrotérmico de la zeolita por encima de 500 °C dan lugar a una desaluminación de la red. Se podría medir el grado de desaluminación mediante RMN ²⁷Al, ²⁹Si MAS, midiendo la acidez (tal como TPD-NH₃) o mediante cualquier otro medio, que son muy conocidos en la técnica anterior. Una tasa de desaluminación se define principalmente por los parámetros mencionados anteriormente, en concreto, la presión parcial de vapor, la temperatura y la duración del tratamiento.

Así, la "intensidad de vaporización (X)" se define como una relación de las tasas de desaluminación entre unas condiciones experimentales y unas condiciones estándar.

Para esta invención se selecciona como condiciones estándar un tratamiento con vapor realizado a 600 °C, en 100 % de vapor a presión

atmosférica durante 2 horas.

La tasa de desaluminación (V) para el catalizador de la invención viene dada por la ecuación:

$$V \div \text{Const} \times P(\text{H}_2\text{O})^{1,5} \times t_{\text{st}} / \text{EXP}(-0,03 \times T_{\text{st}}),$$

- 5 en la que $P(\text{H}_2\text{O})$ - presión parcial de vapor (P/P_{atm}); T_{st} - temperatura de vaporización en °C; t_{st} - tiempo en horas (duración) del tratamiento y $\div$ significa proporcional.

$$X (\text{la intensidad de vaporización}) = V_{\text{condiciones experimentales}} / V_{\text{condiciones estándar}}$$

- Esta ecuación es válida en un intervalo para la vaporización entre 500 °C y
10 760 °C.

Así, el valor de la intensidad de la vaporización se podría conseguir incluso a una temperatura inferior respecto a la usada en las condiciones estándar, pero durante un período de duración más prolongado.

- Una temperatura de 625 °C proporciona una intensidad de vapor
15 aproximadamente 2 veces más alta que las condiciones estándar para un tiempo, una presión parcial de vapor y una duración del tratamiento idénticos.

Si la temperatura de la etapa de equilibrado está por encima de 760 °C (fuera del intervalo), la duración de la vaporización es de al menos 0,1 h y la presión parcial de vapor es de al menos 0,01 bar.

- 20 De forma ventajosa, en la segunda realización, la temperatura de la etapa de equilibrado está en el intervalo de 625 a 870 °C.

En una realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio.

- En una realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b)
25 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.

En una realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio.

En una realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b)
5 contiene menos de 100 ppm en peso de sodio, menos de 100 ppm en peso de potasio y menos de 500 ppm en peso de hierro.

[Descripción detallada de la invención]

En lo que respecta al procedimiento de deshidratación para convertir un alcohol en una olefina, este procedimiento se ha descrito en una gran
10 cantidad de solicitudes de patente. Se pueden citar los documentos WO/2009/098262, 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 a la olefina correspondiente. De forma ventajosa, el alcohol tiene dos o más átomos de carbono. La olefina
15 correspondiente es una olefina que tiene el mismo número de átomos de carbono que el alcohol. A modo de ejemplo, se pueden mencionar alcoholes que tienen entre 2 y 10 átomos de carbono. De forma ventajosa, la invención tiene interés para el etanol, propanol, butanol y fenil-etanol.

En lo que respecta a la zeolita de la etapa a) que contiene al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, se pueden citar silicatos cristalinos. A
20 modo de ejemplo es la familia de MFI (ZSM-5, silicalita-1, boralito C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalita-2, boralito 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, UE-1), MFS (ZSM-57) y ZSM-48 de materiales
25 microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro.

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

En una realización, la zeolita es ZSM-5 con una relación atómica de Si/Al que oscila de 11 a 30, que se ha preparado sin la adición directa de molde
5 orgánico.

En una realización, la zeolita es zeolita MFI con una relación atómica de Si/Al que oscila de 30 a 200.

Las designaciones de tres letras "IFM" y "MEL" representan cada una tipo de estructura de silicato cristalino particular, según lo establecido por la Comisión
10 de Estructura de la Asociación Internacional de las Zeolitas. Ejemplos de un silicato cristalino de tipo MFI son la zeolita sintética ZSM-5 y la silicalita y otros silicatos cristalinos de tipo MFI conocidos en la técnica. 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 boralito D y silicalita-2 como
15 se describe por la Asociación Internacional de las Zeolitas (Atlas de tipos de estructuras de zeolita, 1987, Butterworths). Los silicatos cristalinos preferidos tienen poros o canales definidos por diez anillos de oxígeno.

Los *silicatos cristalinos* son polímeros inorgánicos cristalinos microporosos basados en una red de tetraedros XO_4 unidos entre sí por iones de oxígeno
20 compartidos, en la que X puede ser trivalente (por ejemplo Al, B, ...) o tetravalente (por ejemplo Ge, Si, ...). La estructura cristalina de un silicato cristalino se define por el orden específico en el cual están unidas entre sí una red de unidades tetraédricas. El tamaño de las aberturas de poro del silicato cristalino está determinado por el número de unidades tetraédricas o, de manera alternativa, los
25 átomos de oxígeno, necesarios para formar los poros y la naturaleza de los

cationes que están presentes en los poros. Poseen una combinación única de las siguientes propiedades: alta área superficial interna; poros uniformes con uno o más tamaños discretos; intercambiabilidad de iones; buena estabilidad térmica; y capacidad para adsorber compuestos orgánicos. Dado que los poros de estos

5 silicatos cristalinos son similares en tamaño a muchas moléculas orgánicas de interés práctico, controlan el ingreso y salida de reactivos y productos, lo que da lugar, en particular, a selectividad en reacciones catalíticas. Los silicatos cristalinos con la estructura MFI poseen un sistema de poros de intersección bidireccional, con los siguientes diámetros de poro: un canal recto a lo largo de

10 [010]: 0,53-00,56 nm y un canal sinusoidal a lo largo de [100]: 0,51-0,55 nm. Los silicatos cristalinos con la estructura MEL poseen un sistema de poros rectos 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, la zeolita se trata previamente con vapor. El tratamiento

15 previo se lleva a cabo en el intervalo de 420 a 870 °C, más preferentemente en el intervalo de 480 a 800 °C. La presión parcial de agua puede oscilar entre 13 y 100 kPa. La atmósfera de vapor preferentemente contiene entre el 5 y el 100 % en volumen de vapor con entre el 0 y el 95 % en volumen de un gas, preferentemente nitrógeno o aire. El tratamiento con vapor preferentemente se lleva a cabo durante

20 un período de entre 0,01 y 200 horas, más preferentemente entre 0,05 y 50 horas, aún más preferentemente durante al menos 0,1 hora y en una forma preferida entre 0,1 y 50 horas y en una forma más preferida entre 0,5 y 50 horas e incluso más preferido entre 1 y 50 horas.

El tratamiento de vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico

25 en la red de silicato cristalino mediante la formación de alúmina. Preferentemente,

la cantidad de Al tetraédrico residual en la zeolita está entre el 60 y el 95 %. Este valor se puede estimar mediante RMN ^{27}Al MAS o TPD NH_3 . Opcionalmente dicha alúmina se puede retirar mediante lixiviación con un ácido.

En una realización, el ZSM-5 con una relación atómica de Si/Al que oscila
5 entre 11 y 30, que se ha preparado sin la adición directa de un molde orgánico, se trata previamente con vapor.

De forma adicional, si durante la preparación de la zeolita se han usado metales alcalinos o metales alcalino-térreos, el tamiz molecular se podría someter a una etapa de intercambio de iones. De forma convencional, el intercambio iónico
10 se realiza en soluciones acuosas usando sales de amonio o ácidos inorgánicos.

En una realización, la zeolita se somete a desaluminación de forma que se retira el 10 % en peso aproximadamente del aluminio. Dicha desaluminación se puede realizar mediante cualquier técnica convencional conocida *per se*, pero de forma ventajosa se realiza mediante un tratamiento con vapor seguido
15 opcionalmente por lixiviación. El silicato cristalino que tiene una relación de Si/Al de al menos 30 a 200 aproximadamente se puede sintetizar tal cual o se puede preparar mediante desaluminación de un silicato cristalino con una relación de Si/Al inicial inferior.

En lo que respecta a la etapa b), y el aglutinante, se selecciona de forma
20 que sea resistente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en los procedimientos que usan el catalizador. El aglutinante puede ser un material inorgánico seleccionado entre sílice, silicatos metálicos, zirconia, boratos, alúmina, sílice-alúminas, fosfatos, por ejemplo, aluminofosfatos amorfos, fosfatos de calcio, arcillas, óxidos metálicos tales como ZrO_2 y/o metales, o geles que incluyen
25 mezclas de sílice y óxidos metálicos.

En una realización, el aglutinante es sustancialmente neutro (inerte) y se selecciona entre un material inorgánico seleccionado entre sílice, alúmina no ácida, aluminofosfatos amorfos, metalofosfatos, arcillas o una de sus mezclas. La naturaleza neutra del aglutinante permite limitar las reacciones secundarias que dan lugar a la formación de oxigenados e hidrocarburos pesados, etano, acetaldehído, etc.

Un aglutinante particularmente preferido para el catalizador de la presente invención comprende sílice. Las proporciones relativas del material de silicato cristalino finamente dividido y el óxido inorgánico del aglutinante pueden variar enormemente.

Ejemplos no limitantes de fuentes de silicio incluyen silicatos, sílices precipitadas, por ejemplo, la gama Zeosil disponible en Rhodia, sílices de pirólisis, por ejemplo, Aerosil-200 disponible en Degussa Inc., Nueva York, NY, compuestos de silicio tales como ortosilicatos de tetraalquilo, por ejemplo, ortosilicato de tetrametilo (TMOS) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS), sílices coloidales o sus suspensiones acuosas, por ejemplo sol Ludox-HS-40 disponible en El du Pont de Nemours, Wilmington, Del., ácido silícico, silicato de un metal alcalino, o cualquiera de sus combinaciones.

Otras formas adecuadas de sílice amorfa incluyen polvos de sílice, tales como Ultrasil VN3SP (disponible en el mercado en Degussa).

Otros ejemplos no limitantes de una fuente adecuada de sílice sólida son sílices de pirólisis hidrófilas granuladas especiales, sílice mesoporosa de calidad EXP y sílice precipitada de alta área superficial SIPERNAT de Evonik, HiSil 233 EP (disponible en PPG Industries) y Tokusil (disponible en Tokuyama Asia Pacific).

Además, las fuentes adecuadas de sílice amorfa incluyen soles de sílice, que son dispersiones coloidales estables de partículas de sílice amorfa en un medio líquido acuoso u orgánico, preferentemente agua.

Ejemplos no limitantes de soles de sílice disponibles en el mercado incluyen las ventas bajo los nombres comerciales Nyacol (disponibles de Nyacol Nano Technologies, Inc. o de PQ Corp.), Nalco (disponible en Nalco Chemical Company), Ultra-Sol (disponible en RESI Inc), Ludox (disponible en WR Grace Davison), NexSil (disponible en NNTI).

Muchos soles de sílice se preparan a partir de silicato de sodio e inevitablemente contienen sodio. Sin embargo, se ha comprobado que la presencia de iones de sodio puede provocar la sinterización de la estructura de la sílice a alta temperatura y/o afectar al rendimiento catalítico. Por lo tanto, si se usan soles de sílice que contienen sodio, puede ser necesaria una etapa de intercambio iónico con el fin de reducir o retirar el sodio. Para evitar la realización de etapas de intercambio iónico, es conveniente usar soles de sílice que contienen muy poco o, idealmente, sin trazas detectables de sodio y tienen un valor de pH inferior a 7. Lo más preferentemente, el sol de sílice usado en el procedimiento es ligeramente ácido con o sin estabilizadores poliméricos. Ejemplos no limitantes de soles de sílice que no contienen trazas detectables de sodio incluyen Bindzil 2034DI, Levasil 200, Nalco 1034A, Ultra-Sol 7H o NexSil 20A.

En algunos casos, podría ser útil la dispersión de sílice preparada con alquilamonio. Ejemplos no limitantes de soles de sílice de bajo contenido en sodio disponibles en el mercado y estabilizados por amoniaco o cationes de alquilamonio incluyen LUDOX TMA (disponible en WR Grace Davison) o VP WR 8520 de Evonik.

Los soles de sílice con un contenido de SiO_2 superior al 30 % e incluso de hasta el 50 % en peso, por ejemplo, W1250, W1836, WK341, WK7330 de Evonik son particularmente preferidos.

La fuente preferida de silicio es un sol de sílice o una combinación de un sol de sílice con sílice precipitada o de pirólisis.

Los tipos de soles de sílice usados para formar un catalizador unido para su uso en un procedimiento de deshidratación de alcoholes están disponibles en forma de acuasoles u organosoles que contienen partículas de sílice coloidal dispersas. Por ejemplo, como sol de sílice se puede usar silicato sódico. De otro modo, también se puede usar un gel de sílice, sílice de combustión o sílice pirógena para proporcionar un aglutinante de sílice en el catalizador de tamiz molecular. El ácido salicílico es otra posible fuente de sílice. De forma ventajosa, el aglutinante contiene bajas cantidades de sílice, por debajo de 1000 ppm.

Se sabe que las arcillas deben ser esencialmente inertes en un amplio espectro de condiciones de reacción. Las arcillas adecuadas incluyen productos disponibles en el mercado tales como caolín, caolinita, montmorillonita, atapulgita, saponita, y bentonita. Estas arcillas se pueden usar según se extraen en su estado natural, o también se pueden emplear en formas altamente activas, normalmente activadas por un procedimiento de tratamiento con ácido. Los proveedores comerciales de estas arcillas incluyen Thiele Kaolin Compañía, American Colloidal Co., y otros.

Las arcillas contribuyen a fortalecer a medida que un aglutinante mejora las propiedades de resistencia al desgaste de las partículas de catalizador, y las arcillas en combinación con los aglutinantes contribuyen a la dureza de las partículas. Las arcillas también comienzan en forma de partículas pequeñas y

2 2

tienen una densidad más alta, de manera que cuando se combinan con el tamiz molecular y el aglutinante proporcionan partículas más densas, que confieren las características deseables de una mayor densidad.

Las arcillas se usan en este procedimiento para formar un producto endurecido que incluye, pero no está limitado a, caolín, caolinita, montmorillonita, saponita, bentonita, y haloisita.

En una realización, el material aglutinante es a menudo, en cierta medida, de naturaleza porosa y puede ser eficaz para promover la conversión deseada de etanol a etileno. El aglutinante puede ser una sola entidad amorfa, o una mezcla de dos o más compuestos amorfos individuales.

En una realización relacionada, el catalizador (zeolita + aglutinante) tiene un volumen de poro entre 30 Å y 1000 Å de al menos 0,25 cc/g, de forma ventajosa entre 0,25 y 1 cc/g, preferentemente de al menos 0,26 cc/g, y lo más preferentemente entre 0,27-0,92 cc/g. "cc" significa cm³.

En una realización, el material aglutinante posee propiedades ácidas y también puede promover la conversión del etanol.

En referencia a estos tipos de aglutinantes que se pueden usar, cabe señalar que el término sílice-alúmina no significa una mezcla física de sílice y alúmina, sino que significa un material ácido y amorfo que se ha cogelificado o coprecipitado. El término es muy conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-3.909.450 B1; US-A-3.274.124 B1 y US-A-4.988.659 B1. A este respecto, es posible formar otros materiales amorfos cogelificados o coprecipitados que también serán eficaces como aglutinantes o materiales de relleno. Estos incluyen sílice-zirconias, sílice-torias, sílice-berilias, sílice-titanias, sílice-alúmina-torias, sílice-alúmina-zirconias, aluminofosfatos, sus

mezclas, y similares.

En otra realización, el catalizador contiene materiales de alúmina tales como oxihidróxido de aluminio, γ -alúmina, boehmita, diasporo, y alúminas de transición tales como α -alúmina, β -alúmina, γ -alúmina, δ -alúmina, ε -alúmina, κ -alúmina, y ρ -alúmina, trihidróxido de aluminio, tales como gibbsita, bayerita, nordstrandita, doyelita, y sus mezclas.

Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia al aplastamiento. Esto se debe a que en un uso comercial, es deseable impedir que el catalizador se descomponga en materiales en forma de polvo. Dichos aglutinantes de óxido se han empleado normalmente sólo para el propósito de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador.

La composición de catalizador se puede preparar, como se ha indicado anteriormente, por cualquiera de los procedimientos descritos en la técnica. Sin embargo, de forma ventajosa, las partículas de catalizador se combinan inicialmente con el material aglutinante por mezcla en seco, y a continuación en un líquido, preferentemente agua, preferentemente con un plastificante, para producir una pasta.

Como plastificante (aditivo de conformación), se puede mencionar uno que se descomponga durante cualquier tratamiento térmico posterior, por ejemplo, calcinación. Los materiales adecuados para este propósito incluyen, por ejemplo, derivados alquilados de celulosa, hidroxietilcelulosa (HEC), tilosa, alginato de amonio, polivinil pirrolidona, glicerol, y polietilenglicol.

Además de mejorar las propiedades de resistencia del catalizador, el material aglutinante permite que el polvo de los cristalitos del tamiz molecular se una en tamaños de partícula más grandes adecuados para procedimientos

catalíticos comerciales. La formulación de la mezcla b) se puede conformar en una amplia variedad de formas, incluyendo materiales extruidos, esferas, pastillas, y similares.

La pasta mezclada de manera uniforme posteriormente se puede conformar, por ejemplo, mediante secado por pulverización para producir microesferas, mediante peletización o, preferentemente, mediante extrusión.

La pasta se extruye a continuación, por ejemplo en una extrusora de pistón, en filamentos, por ejemplo cilíndricos, se seca, se vuelve calcinar, y se corta en piezas de la longitud deseada.

10 **En cuanto a las proporciones de la zeolita, los uno o más aglutinantes y los aditivos de conformación**, de forma ventajosa la proporción de la zeolita es del 5 al 95 % en peso del catalizador. El catalizador comprende la zeolita y al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación. La cantidad de zeolita que está contenida en el catalizador oscila de
15 forma más ventajosa entre el 15 y el 90 por ciento en peso del catalizador total, preferentemente entre el 20 y el 85 por ciento en peso del catalizador.

Una vez conformada la composición de catalizador de tamiz molecular, y en un estado sustancialmente seco o secado, se lleva a cabo un tratamiento térmico, por ejemplo calcinación, para endurecer y/o activar la composición. Por lo tanto el
20 tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de al menos 400 °C, durante un período de 1 a 48 horas. La calcinación se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un horno de calcinación rotatorio, un calcinador de lecho fluido, o un horno por lotes.

En cuanto al intercambio iónico de la etapa c), el propósito es conseguir
25 de manera ventajosa un tamiz molecular zeolítico formulado con un aglutinante

inerte, antes de someterlo al contacto con un agente de fosfatación, que tiene menos de 1000 ppm en peso de metales alcalinos y metales alcalino-térreos, Na, K, Fe, así como menos de 200 ppm de elementos redox y elementos nobles tales como Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. Esto se puede conseguir mediante una etapa opcional más de intercambio iónico conocida *per se*.

En una realización, el catalizador comprende un tamiz molecular que ha sido tratado para reducir el contenido de metal alcalino a menos de 100 ppm antes o después de la etapa de vaporización d).

10 Aunque, en principio, la mezcla con el aglutinante y el intercambio iónico se puede llevar a cabo en cualquier orden, de manera ventajosa el intercambio iónico se realiza después de la conformación, pero antes de la introducción de fósforo.

De manera ventajosa, la etapa de intercambio iónico se realiza sobre catalizador calcinado y conformado antes o después de la etapa de vaporización d).

En cuanto a la vaporización de la etapa d), también se conoce como pre-vaporización por referencia a la vaporización final de la etapa i). El tratamiento se lleva a cabo en el intervalo de 420 a 870 °C, más preferentemente en el intervalo de 480 a 800 °C. La presión parcial de agua puede oscilar entre 13 y 100 kPa. La atmósfera de vapor contiene preferentemente del 5 al 100 % en volumen de vapor con el 0 al 95 % en volumen de un gas, preferentemente nitrógeno o aire. El tratamiento con vapor preferentemente se lleva a cabo durante un período de 0,01 a 200 horas, más preferentemente de 0,05 a 50 horas, aún más preferentemente durante al menos 0,1 horas y de una manera preferida de 0,1 a 50 horas y de una manera más preferida de 0,5 a 50 horas y aún más preferida 1 a 50 horas.

El tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la red de silicato cristalino al formar alúmina. Preferentemente, la cantidad de Al tetraédrico residual en la zeolita es de entre el 60 y el 95 %. Este valor se puede estimar mediante RMN ^{27}Al MAS o TPD NH_3 .

- 5 **En cuanto a la introducción de P de la etapa e)**, dicha introducción de fósforo se puede realizar a presión reducida o a presión atmosférica a una temperatura de 10 a 400 °C. Se puede proporcionar una fuente no limitante de fósforo en un medio acuoso o no acuoso.

10 En una realización, se selecciona el medio no acuoso del grupo que contiene etanol, metanol u otros alcoholes.

Las técnicas preferidas son la impregnación y deposición de vapor químico. Dichas técnicas son obligatorias en la primera realización de la invención.

Estas técnicas implican una pérdida mínima al tratar y permitir el mantenimiento de la práctica totalidad del fósforo sobre el catalizador.

- 15 En una realización, el precursor del catalizador se trata con una fuente de fósforo inyectada en una corriente de vapor. En este caso, la fosfatación se realiza en condiciones de vaporización suave con una corriente de vapor que contiene fósforo a 100-400 °C.

20 En una realización, el fósforo se introduce por un tratamiento del precursor del catalizador (zeolita + aglutinante) en una solución que contiene una fuente de fósforo a una temperatura de 25-100 °C durante 0,1-96 h seguido de filtración o evaporación.

25 En una realización, la cantidad de dicha solución que contiene P es de manera ventajosa entre 2 y 10 litros por kg de zeolita más aglutinante. Un período típico es de 0,5 a 24 horas aproximadamente. De manera ventajosa, la solución de

ácido acuoso que contiene la fuente de P tiene un pH de 3, de manera ventajosa de 2, o inferior. De manera ventajosa dicha solución de ácido acuoso es un ácido de fósforo, una mezcla de ácidos de fósforo y ácidos orgánicos o inorgánicos o mezclas de sales de ácidos de fósforo y ácidos orgánicos o inorgánicos. Los ácidos de fósforo o las sales correspondientes pueden ser de tipo fosfato ($[\text{PO}_4]^{3-}$, que es tribásico), fosfito ($[\text{HPO}_3]^{2-}$, que es dibásico), o hipofosfito ($[\text{H}_2\text{PO}_2]^{1-}$, que es monobásico). De tipo fosfato también se pueden usar di o polifosfatos ($[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$). El contacto de la zeolita + aglutinante con el componente que contiene P se puede hacer en condiciones de reflujo.

10 En una realización preferida se usan técnicas de impregnación de humedad incipiente. En ella el fósforo se introduce por impregnación usando una cantidad limitada de agua líquida que se somete a contacto con el catalizador. Este procedimiento también se conoce como impregnación en seco.

La humedad incipiente (HI) o impregnación de humedad incipiente (IHI) es una técnica usada habitualmente para la síntesis de catalizadores heterogéneos. Normalmente, el precursor (compuestos que contienen fósforo) se disuelve en una solución acuosa u orgánica. El volumen de la solución, que se usa para la disolución del precursor, es sustancialmente el mismo que el volumen de poros del precursor del catalizador que contiene tanto aglutinante como zeolita. A continuación, la solución que contiene el precursor se añade a un precursor del catalizador. La acción capilar arrastra la solución hacia los poros. El catalizador entonces se puede secar y se calcina para eliminar los componentes volátiles de la solución, depositando el fósforo sobre la superficie del catalizador.

La muestra antes de la impregnación se puede secar o calcinar. La impregnación se puede llevar a cabo a temperatura ambiente o elevada.

La capacidad de adsorción se mide normalmente impregnando la zeolita extruida y seca con agua hasta que la zeolita está completamente mojada. El peso de la zeolita antes y después de la impregnación proporciona la capacidad de absorción:

5
$$\text{Capacidad de absorción (\%)} = \frac{\text{peso después de la impregnación} - \text{peso seco}}{\text{peso seco}} * 100$$

En una realización, para la impregnación se usa la solución de H₃PO₄.

De manera ventajosa, para la impregnación se usa una mezcla de H₃PO₄ con sus sales de amonio que proporciona un pH de la solución acuosa superior a 2,0.

10 En una realización, las fuentes de fósforo son componentes sustancialmente libres de metales, por ejemplo H₃PO₄, fosfatos de amonio o compuestos orgánicos de P. "Sustancialmente libre de metales" significa una proporción de metales que no tiene ningún efecto adverso sobre la introducción de P. A modo de ejemplo, esta proporción puede estar por debajo de 1000 ppm en peso.

15 La cantidad de fósforo en el catalizador puede ser del 0,5 al 30 % en peso, pero preferentemente del 0,5 al 9 % en peso.

En una realización, la etapa de fosfatación se lleva a cabo antes o simultáneamente con la introducción del metal.

20 **En cuanto a la etapa f),** para la introducción de metal, puede haber uno o más metales. De manera ventajosa dichos metales se seleccionan entre metales alcalinotérreos o metales de las tierras raras. El metal alcalinotérreo o de las tierras raras M se selecciona preferentemente entre uno o más de: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. Más preferentemente, M es un metal alcalinotérreo. Lo más

preferentemente, M es Ca. Particularmente en el caso de modificación con P por vaporización y lixiviación, M puede ser un metal de las tierras raras tal como La y Ce. De manera ventajosa el metal se introduce en una forma soluble.

El componente que contiene M está preferentemente en forma de un compuesto orgánico, una sal, un hidróxido o un óxido. El compuesto está preferentemente en una forma solubilizada cuando se pone en contacto con el tamiz molecular. De manera alternativa, la solución del compuesto que contiene M se puede formar después de que el tamiz molecular se ponga en contacto con dicho compuesto.

Los posibles compuestos que contienen M incluyen compuestos tales como sulfato, formiato, nitrato, acetato, haluros, oxihaluros, oxalato, boratos, carbonato, hidróxido, óxido y sus mezclas. Se puede mencionar el carbonato de calcio.

Aquellos compuestos que contienen M, que son poco solubles en agua, se pueden disolver para formar una solución bien solubilizada por calentamiento y/o modificación del pH de la solución mediante la adición de ácido fosfórico, acético o nítrico o las sales de amonio correspondientes de dichos ácidos.

En cuanto a la etapa g), se puede contemplar una etapa de lavado. De acuerdo con la presente invención, el catalizador se trata con agua durante un período de tiempo de 0,1 a 48 horas, preferentemente durante un periodo de tiempo de 0,5 a 36 horas aproximadamente y más preferentemente de 1 a 24 horas aproximadamente. El agua estaba a una temperatura entre 20 °C y 180 °C aproximadamente, preferentemente entre 20 °C y 100 °C aproximadamente y más preferentemente entre 25 °C y 60 °C aproximadamente. A modo de ejemplo, el agua puede estar a 30 °C. Tras el tratamiento con agua, el catalizador se puede secar a aproximadamente > 60 °C. Opcionalmente, el agua puede contener al

menos un sólido disuelto seleccionado del grupo que consiste en cloruro de amonio, fosfato de amonio, sulfato de amonio, acetato de amonio, carbonato de amonio, nitrato de amonio y sus mezclas.

En cuanto a la etapa h), dicha calcinación se puede realizar al aire o en un gas inerte, normalmente a una temperatura de 350 a 900 °C durante un período de 1 a 48 horas. Opcionalmente, el aire o un gas inerte pueden contener vapor de agua en una concentración del 10 al 90 % en volumen.

En cuanto a la etapa i), en la primera realización de la invención se puede llevar a cabo en el intervalo de 420 a 870 °C, preferentemente en el intervalo de 480 a 870 °C, preferentemente de 625 a 870 °C y más preferentemente de 700 a 800 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 720 a 800 °C. De manera alternativa, se puede llevar a cabo en el intervalo de 420 a 600 °C, preferentemente de 420 a 580 °C.

En la segunda realización de la invención, se lleva a cabo por vaporización a una intensidad de vaporización por encima de 2 aproximadamente o, de manera alternativa, a una temperatura por encima de 625 °C, preferentemente de 625 a 870 °C y más preferentemente de 700 a 800 °C, y aún más preferentemente en el intervalo de 720 a 800 °C. La presión parcial de agua puede oscilar entre 13 y 100 kPa. La atmósfera de vapor preferentemente contiene del 5 al 100 % en volumen de vapor con el 0 al 95 % en volumen de un gas, preferentemente nitrógeno o aire. El tratamiento con vapor se lleva a cabo preferentemente durante un período de 0,01 a 200 horas, preferentemente de 0,05 a 50 horas, más preferentemente durante al menos 0,1 horas y de una manera preferida de 0,1 a 50 horas y de una manera más preferida de 0,5 a 50 horas y aún más preferida 1 a 50 horas.

El experto en la técnica también apreciará que las olefinas preparadas

31
mediante el procedimiento de deshidratación de la presente invención, por ejemplo, se pueden polimerizar. Cuando la olefina es etileno, por ejemplo, se puede

polimerizar para formar polietilenos

5 dimerizar a buteno y a continuación isomerizarse a isobuteno, dicho isobuteno que reacciona con etanol para producir ETBE,

dimerizar a butano seguido de la reacción con etileno por metátesis para producir propileno;

10 convertir en propileno sobre el catalizador metálico, ácido o bifuncional, usado para la alquilación de benceno para formar etil-benceno,

dimerizar a 1-buteno, trimerizar a 1-hexeno o tetramerizar a 1-octeno, dichos comonómeros de α -olefinas que se hacen reaccionar adicionalmente con etileno para producir polietileno,

15 dimerizar a 1-buteno, dicho 1-buteno se isomeriza a 2-buteno y dicho 2-buteno se convierte adicionalmente con etileno por reacción de metátesis en propileno y dicho propileno se puede polimerizar a polipropileno,

convertir en óxido de etileno y glicol o

convertir en cloruro de vinilo.

20 La presente invención se refiere también a dichos polietilenos, polipropileno, propileno, buteno, hexano, octeno, isobuteno, ETBE, cloruro de vinilo, óxido de etileno y glicol.

[Ejemplos]

EJEMPLO 1

25 Una muestra de zeolita ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 12$) en forma de NH_4 (que contenía 250 ppm de Na y sintetizada sin molde) se mezcló con un aglutinante de sílice en

una relación de 80:20 seguido de la adición de aditivos de extrusión y conformación. El contenido final de Na en el catalizador fue de 320 ppm.

5 La muestra extruida se secó durante 2 horas a 140 °C, se calcinó durante 2 horas a 600 °C, seguido de vaporización a 550 °C durante 6 h en el 100 % de vapor de agua.

El sólido vaporizado se impregnó con humedad incipiente mediante una solución acuosa de ácido fosfórico para introducir el 3 % en peso aproximadamente de fósforo en el catalizador. El sólido impregnado se secó durante 16 horas a 110 °C.

10 A continuación, la muestra fosfatada se impregnó con humedad incipiente mediante una solución de nitrato de calcio obtenida por disolución de carbonato de calcio para introducir el 1 % en peso aproximadamente de calcio en el sólido. El sólido impregnado se secó durante 16 horas a 110 °C.

15 El catalizador resultante que contiene el 2,8 % en peso de fósforo y el 0,8 % de calcio se vaporizó a 600 °C durante 2 h en el 100 % de vapor de agua (intensidad de vaporización de 1). La muestra se identifica en lo sucesivo como **muestra A.**

20 El catalizador resultante que contiene el 2,8 % en peso de fósforo y el 0,8 % de calcio se trató con vapor a 750 °C durante 1 h en el 100 % de vapor de agua (intensidad de vaporización de 45). La muestra se identifica en lo sucesivo como **muestra B.** El volumen total de poro medido por porosimetría de intrusión de mercurio es de 0,36 cm³/g.

25 Se realizaron ensayos con el catalizador sobre 1 ml de granos de catalizador (malla de 35-45) cargado en un reactor tubular con un diámetro interno de 11 mm. Una mezcla del 25 % en peso EtOH/75 % en peso de H₂O se sometió

a contacto con el catalizador descrito en el ejemplo 1 en un reactor de lecho fijo a 380 °C, WHSV = 7 h⁻¹, P = 2 bar absoluto. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1 a continuación. Los valores son los porcentajes en peso en base al carbono.

5 Ejemplo 2

Una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al = 12) en forma de NH₄ (que contenía 250 ppm de Na y sintetizada sin molde) se mezcló con un aglutinante de sílice en una relación de 80:20 seguido de la adición de aditivos de extrusión y conformación. El contenido final de Na en el catalizador fue de 320 ppm.

10 La muestra extruida se secó durante 16 horas a 110 °C, se calcinó durante 10 horas a 600 °C, seguido de vaporización a 550 °C durante 6 h en el 100 % de vapor de agua.

A continuación, la zeolita conformada y vaporizada se puso en contacto con una solución acuosa de H₃PO₄ (85 % en peso) en condiciones de humedad
15 incipiente. A continuación, se introdujo 1 g de CaCO₃.

Después de agitar durante 30 min, el sistema se enfrió a temperatura ambiente y la solución en exceso se retiró por filtración sin lavar. El sólido recuperado se secó a 110 °C durante 16 horas seguido de vapor a 600 °C durante 2 horas en el 100 % de vapor (intensidad de vaporización de 1).

20 El catalizador resultante contenía el 1,7 % en peso aproximadamente de fósforo y el 0,4 % en peso de calcio. La muestra se identifica en lo sucesivo como muestra C.

Los rendimientos del catalizador se evaluaron a continuación en las mismas condiciones operativas que se han descrito anteriormente, usando 1 ml de
25 catalizador (red de 35-45) cargado en un reactor tubular con un diámetro interno

de 11 mm. Una mezcla del 25 % en peso de EtOH/75 % en peso de H₂O se ha procesado sobre el catalizador C, en un reactor de lecho fijo a 380 °C, WHSV = 7 h⁻¹, P = 2 bar absoluto. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1. Los valores son los porcentajes en peso en base al carbono.

5 **EJEMPLO 3**

Una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al = 12) en forma de NH₄ (que contenía 250 ppm de Na y sintetizada sin molde) se mezcló con un aglutinante de sílice en una relación de 80:20 seguido de la adición de aditivos de extrusión y conformación. El contenido final de Na en el catalizador fue de 320 ppm.

10 La muestra extruida se secó durante 16 horas a 110 °C, se calcinó durante 10 horas a 600 °C, seguido de vaporización a 550 °C durante 6 h en el 100 % de vapor de agua.

12 g de sólido vaporizado se impregnaron mediante humedad incipiente con una solución acuosa que contiene 1,54 g de NH₄H₂PO₄. El sólido impregnado se
15 secó durante 16 horas a 110 °C.

A continuación, la muestra fosfatada se impregnó mediante humedad incipiente con una solución de nitrato de calcio obtenida por disolución de 0,3 g de carbonato de calcio en ácido nítrico. El sólido impregnado se secó durante 16 horas a 110 °C seguido de vaporización a 600 °C durante 2 horas en el 100 % de
20 vapor (intensidad de vaporización de 1).

El catalizador resultante contenía el 2,54 % en peso aproximadamente de fósforo y el 0,82 % en peso de calcio. La muestra se identifica en lo sucesivo como **muestra D.**

Los rendimientos del catalizador se evaluaron a continuación en las mismas
25 condiciones operativas que se han descrito anteriormente, usando 1 ml de

35

catalizador (red de 35-45) cargado en un reactor tubular con un diámetro interno de 11 mm. Una mezcla del 25 % en peso de EtOH/75 % en peso de H₂O se ha procesado sobre el catalizador D, en un reactor de lecho fijo a 380 °C, WHSV = 7 h⁻¹, P = 2 bar absoluto. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1. Los valores son los porcentajes en peso en base al carbono.

Tabla 1

Muestra	A	B	C	D
P (bar absolutos)	2	2	2	2
T (°C)	380	380	380	380
WHSV (h ⁻¹)	7	7	7	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH ₂)	99,9	99,8	99,9	99,9
DEE	0,0	0,0	0,0	0,0
Acetaldehído	0,31	0,17	0,17	0,13
EtOH	0,10	0,20	0,05	0,05
Rendimiento en base al C (% en peso de CH ₂)				
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₂	0,13	0,06	0,11	0,12
C ₂ =	97,9	99,0	97,3	97,4
C ₃ =	0,56	0,07	0,7	0,8
C ₄ + olefina	0,86	0,48	1,6	1,4
Desconocido	0,10	0,06	0,07	0,08
Selectividad en base al C (% en peso de CH ₂)				
C ₂ =	98,0	99,2	97,4	97,4
Pureza de corte de C ₂ (%)	99,87	99,94	99,88	99,87

REIVINDICACIONES

1. Uso de un catalizador para convertir al menos un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación para preparar una olefina que tiene el mismo número de átomos de carbono que el alcohol, en donde dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se prepara mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en este orden,
 - a) suministrar una zeolita que comprende al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, opcionalmente vaporizando dicha zeolita,
 - 10 b) mezclar dicha zeolita de la etapa a) con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación, y a continuación conformar dicha mezcla,
 - c) opcionalmente realizar un intercambio iónico,
 - d) opcionalmente vaporizar el catalizador conformado, opcionalmente antes de la etapa c), siendo obligatoria al menos una entre dicha vaporización de la etapa d) y la vaporización de la etapa a),
 - 15 e) introducir fósforo en el catalizador para introducir al menos el 0,1 % en peso de fósforo, realizándose dicha introducción mediante impregnación en seco o deposición de vapor químico,
 - 20 f) introducir opcionalmente un metal, opcionalmente de forma simultánea con la etapa e),
 - g) lavar opcionalmente el catalizador,
 - h) calcinar opcionalmente el catalizador,
 - i) vaporizar el catalizador, también referida como etapa de equilibrado.
- 25 2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la introducción de fósforo

de la etapa e) se realiza por humedad incipiente (HI) o impregnación por humedad incipiente (IHI).

- 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que la vaporización de la
5 etapa i) se lleva a cabo en el intervalo de 420 a 870 °C.

- 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que la vaporización de la etapa
i) se lleva a cabo en el intervalo de 480 a 870 °C.

- 10 5. Uso de acuerdo con la reivindicación 4 en el que la vaporización de la etapa
i) se lleva a cabo en el intervalo de 625 a 870 °C.

- 6. Uso de acuerdo con la reivindicación 5 en el que la vaporización de la etapa
i) se lleva a cabo en el intervalo de 700 a 800 °C.

- 15 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6 en el que la vaporización de la etapa
i) se lleva a cabo en el intervalo de 720 a 800 °C.

- 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 3 en el que la vaporización de la etapa
20 i) se lleva a cabo en el intervalo de 420 a 600 °C.

- 9. Uso de acuerdo con la reivindicación 8 en el que la vaporización de la etapa
i) se lleva a cabo en el intervalo de 420 a 580 °C.

- 25 10. Uso de un catalizador para convertir al menos un alcohol en olefinas ligeras

en un procedimiento de deshidratación para preparar una olefina que tiene el mismo número de átomos de carbono que el alcohol, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se prepara mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en este orden,

- 5 a) suministrar una zeolita que comprende al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, opcionalmente vaporizando dicha zeolita,
- b) mezclar dicha zeolita de la etapa a) con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación, y a continuación conformar dicha mezcla,
- 10 c) opcionalmente realizar un intercambio iónico,
- d) opcionalmente vaporizar el catalizador conformado, opcionalmente antes de la etapa c), siendo obligatoria al menos una entre dicha vaporización de la etapa d) y la vaporización de la etapa a),
- e) introducir fósforo en el catalizador para introducir al menos el 0,1 % en peso
- 15 de fósforo,
- f) introducir opcionalmente un metal, opcionalmente de forma simultánea con la etapa e),
- g) lavar opcionalmente el catalizador,
- h) calcinar opcionalmente el catalizador,
- 20 i) vaporizar el catalizador, también referida como etapa de equilibrado, a una intensidad de vaporización (X) de al menos aproximadamente 2.

11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que la vaporización de la etapa i) se lleva a cabo en el intervalo de 625 a 870 °C.
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 11 en el que la vaporización de la etapa i) se lleva a cabo en el intervalo de 700 a 800 °C.
13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la vaporización de la etapa i) se lleva a cabo en el intervalo de 720 a 800 °C.
14. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio.
15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14 en el que la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio, menos de 100 ppm en peso de potasio y menos de 500 ppm en peso de hierro.
16. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el alcohol se selecciona entre etanol, propanol, butanol y feniletanol.
17. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la zeolita se selecciona entre MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.
18. Uso de acuerdo con la reivindicación 17 en el que la zeolita es ZSM-5 con una relación atómica Si/Al que oscila entre 11 y 30, que se ha preparado sin la

adición directa de molde orgánico.

19. Uso de acuerdo con la reivindicación 17 en el que la zeolita es MFI con una relación atómica Si/Al que oscila entre 30 y 200.

5

20. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa e) la cantidad de fósforo en el catalizador es del 0,5 al 30 % en peso.

10 21. Uso de acuerdo con la reivindicación 20 en el que la cantidad de fósforo en el catalizador es del 0,5 al 9 % en peso.

22. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa f) el metal es un metal alcalinotérreo o un metal de las tierras raras

15 M seleccionado preferentemente entre uno o más de: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce.

23. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador, zeolita + aglutinante, tiene un volumen de poros entre 30 Å y 1000 Å, de al menos 0,25 cc/g.

20

RESUMEN

La presente invención se refiere, en una primera realización, al uso de un catalizador para convertir al menos un alcohol en olefinas ligeras en un procedimiento de deshidratación para preparar una olefina que tiene el mismo número de átomos de carbono que el alcohol, en el que dicho catalizador comprende una zeolita modificada con fósforo y se prepara mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas en este orden, a) suministrar una zeolita que comprende al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, opcionalmente vaporizando dicha zeolita, b) mezclar dicha zeolita de la etapa a) con al menos un componente seleccionado entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación, y a continuación conformar dicha mezcla, c) opcionalmente realizar un intercambio iónico, d) opcionalmente vaporizar el catalizador conformado, opcionalmente antes de la etapa c), siendo obligatoria al menos una entre dicha vaporización de la etapa d) y la vaporización de la etapa a), e) introducir fósforo en el catalizador para introducir al menos el 0,1 % en peso de fósforo, llevándose a cabo dicha introducción por impregnación en seco o deposición de vapor químico, f) introducir opcionalmente un metal, opcionalmente de forma simultánea con la etapa e), g) lavar opcionalmente el catalizador, h) calcinar opcionalmente el catalizador, i) vaporizar el catalizador, también referida como etapa de equilibrado. En una segunda realización, el fósforo se puede introducir por cualquier medio y en la etapa i) la intensidad de vaporización (X) es de al menos aproximadamente 2. En dicha segunda realización, el catalizador se vaporiza de manera ventajosa a una temperatura por encima de 625 °C, preferentemente en el intervalo de 700 a 800 °C. El metal de la etapa f) es de

manera ventajosa calcio.

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
7 February 2013 (07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2013/017496 A1

- (51) International Patent Classification:
B01J 29/40 (2006.01) B01J 37/28 (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01) C07C 1/20 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/EP2012/064579
- (22) International Filing Date:
25 July 2012 (25.07.2012)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
11290360.4 3 August 2011 (03.08.2011) EP
- (71) Applicants (for all designated States except US): **TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY** [BE/BE]; Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe (Feluy) (BE). **IFP Energies nouvelles** [FR/FR]; 1 & 4 avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison (FR).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **NESTERENKO, Nikolai** [RU/BE]; Boîte 21, bât. 32, Chaussée de Namur, B-1400 Nivelles (BE). **MINOUX, Delphine** [FR/BE]; Rue des Hautes Hurées 21, B-1400 Nivelles (BE). **ADAM, Cindy** [BE/BE]; rue des Reines des Prés 7, B-5100 Wierde (BE). **DATH, Jean-Pierre** [BE/BE]; Rue d'Ath 53, 7970 Beloeil (BE). **LOPEZ, Joseph** [FR/FR]; 308 chemin de Granaudy, F-30340 Saint Julien les Rosiers (FR). **EUZEN, Patrick** [FR/FR]; 14 rue Moliere, F-75001 Paris (FR).
- (81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report (Art. 21(3))
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: USE OF A CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE IN AN ALCOHOL DEHYDRATION PROCESS

(57) Abstract: The present invention relates, in a first embodiment, to the use of a catalyst to convert at least an alcohol into light olefins in a dehydration process to make an olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol wherein said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite and is made by a method comprising the following steps in this order, a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite, b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture, c) optionally making a ion-exchange, d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c), at least among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory, e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus, said introduction being made by dry impregnation or chemical vapor deposition, f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step e), g) optionally washing the catalyst, h) optionally calcinating the catalyst, i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step. In a second embodiment phosphorus can be introduced by any means and at step i) the steaming severity (X) is at least about 2. In said second embodiment the catalyst is advantageously steamed at a temperature above 625°C, preferably in the range 700 to 800°C. The metal of step f) is advantageously Calcium.

WO 2013/017496 A1

USE OF A CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE IN AN ALCOHOL DEHYDRATION PROCESS

[Field of the invention]

5

The present invention relates to a method for making a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite to be used to convert an alcohol into light olefins in a dehydration process to convert at least an alcohol into the corresponding olefin wherein said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite. Olefins are traditionally produced from petroleum feedstocks by catalytic or steam cracking processes. These cracking processes, especially steam cracking, produce light olefin(s), such as ethylene and/or propylene, from a variety of hydrocarbon feedstock. Ethylene and propylene are important commodity petrochemicals useful in a variety of processes for making plastics and other chemical compounds.

10 The limited supply and increasing cost of crude oil has prompted the search for alternative processes for producing hydrocarbon products.

Olefins can be produced by dehydration of the corresponding alcohol. Ethanol, as well as higher alcohols such as propanol, butanol can be obtained by fermentation of carbohydrates. Made up of organic matter from living organisms, biomass is the world's leading renewable energy source. Recently, new routes to produce ethanol and higher alcohols from syngas have been described.

[Background of the invention]

25 An efficient catalyst is a key in industrialization of dehydration of alcohols. One of the early catalysts employed for the dehydration of ethanol was alumina. This catalyst is relatively cheap but needs low space velocity, high reaction temperature and makes a lot of ethane, which needs to be separated. Zeolites, particularly phosphated zeolites, solves a problem with catalyst activity and provide with directly polymer grade or close to polymer grade ethylene fraction. Catalysts

30

comprising a phosphorus modified zeolite (the phosphorus modified zeolite is also referred as P-zeolite) are known. The following prior arts have described various methods to make said catalysts.

5 US 2006 106270 relates to the use of a dual-function catalyst system in the hydrocarbon synthesis reaction zone of an oxygenate to propylene (OTP) process that operates at relatively high temperatures preferably with a steam diluent and uses moving bed reactor technology. The dual-functional catalyst system comprises a molecular sieve having dual-function capability dispersed in a
10 phosphorus-modified alumina matrix containing labile phosphorus and/or aluminum anions. It is explained that the hydrothermal stabilization effect that is observed when this phosphorus-modified alumina matrix is utilized is caused by migration or dispersion of phosphorus and/or aluminum anions from this matrix into the bound molecular sieve. These anions are then available to repair, anneal and/or stabilize
15 the framework of the molecular sieve against the well-known dealumination mechanism of molecular sieve framework destruction or modification that is induced by exposure to steam at temperatures corresponding to those used in the OTP reaction zone and in the regeneration zone.

20

US 5,231,064 is directed to a fluid catalyst comprising clay and a zeolite, at least one of which has been treated with a phosphorus containing compound, for example ammonium dihydrogen phosphate or phosphoric acid, and which is spray dried at a low pH, preferably lower than about 3. Said catalysts are deemed to
25 advantageously exhibit reduced attrition.

EP 511013 A2 provides an improved process for the production of C2-C5 olefins from higher olefinic or paraffinic or mixed olefin and paraffin feedstock's. In accordance with this prior art, the hydrocarbon feed materials are contacted with a
30 particular ZSM-5 catalyst at elevated temperatures, high space velocity and low

hydrocarbon partial pressure to produce lower olefins. The catalysts is treated with steam prior to use in the hydrocarbon conversion. The active catalyst component is phosphorus-containing ZSM-5 having a surface Si/Al ratio in the range 20-60. Preferably, the phosphorus is added to the formed ZSM-5 as by impregnating the
5 ZSM-5 with a phosphorus compound in accordance with the procedures described, for example, in U.S. Patent 3,972,832. Less preferably, the phosphorus compound can be added to the multicomponent mixture from which the catalyst is formed. The phosphorus compound is added in amount sufficient to provide a final ZSM-5 composition having 0. 1-10 wt.% phosphorus, preferably 1-3 wt.%.

10 The phosphorus-containing ZSM-5 is preferably combined with known binders or matrices such as silica, kaolin, calcium bentonite, alumina, silica aluminate and the like. The ZSM-5 generally comprises 1-50 wt.% of the catalyst composition, preferably 5-30 wt.% and most preferably 10-25 wt.%. This prior art doesn't concern the dehydration of alcohols to make an olefin having the same
15 number of carbon atoms as the alcohol.

EP 568913 A2 describes a method for preparing a ZSM-5 based catalyst adapted to be used in the catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to light olefins, wherein it comprises the following consecutive steps:

- 20 • mixing a zeolite ZSM-5 based catalyst with silica sol and ammonium nitrate solution,
- kneading, moulding, drying and calcining the mixture,
- exchanging the modified zeolite with a solution of HCl at 70-90°C,
- drying and calcining the H-modified zeolite,
- 25 • impregnating the H-modified zeolite with phosphoric acid under reduced pressure,
- drying and calcining the P-modified zeolite,
- impregnating the P-modified zeolite with a solution of rare earth elements under reduced pressure,
- 30 • drying and calcining the P-rare earths-modified zeolite,

- hydrothermally treating the P-rare earths-modified zeolite at 500-600°C with water vapour, and
- calcining the modified zeolite.

5 WO 03 020667 relates to a process of making olefin, particularly ethylene and propylene, from an oxygenate feed, comprising contacting an oxygenate feed with at least two different zeolite catalysts to form an olefin composition, wherein a first of the zeolite catalysts contains a ZSM-5 molecular sieve and a second of the zeolite catalysts contains a zeolite molecular sieve selected from the group
10 consisting of ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, and mixtures thereof. The ZSM-5 can be unmodified, phosphorus modified, steam modified having a micropore volume reduced to not less than 50% of that of the unsteamed ZSM-5, or various mixtures thereof. According to one embodiment, the zeolite is modified with a phosphorus containing compound to control reduction in pore volume.
15 Alternatively, the zeolite is steamed, and the phosphorus compound is added prior to or after steaming. The amount of phosphorus, as measured on an elemental basis, is from 0.05 wt.% to 20 wt. %, and preferably is from 1 wt.% to 10 wt.%, based on the weight of the zeolite molecular sieve. Preferably, the atomic ratio of phosphorus to framework aluminum (i.e. in the zeolite framework) is not greater
20 than 4:1 and more preferably from 2:1 to 4:1. Incorporation of a phosphorus modifier into the catalyst of the invention is accomplished, according to one embodiment, by contacting the zeolite molecular sieve either alone or the zeolite in combination with a binder with a solution of an appropriate phosphorus compound. The solid zeolite or zeolite catalyst is separated from the phosphorus solution,
25 dried and calcined. In some cases, the added phosphorus is converted to its oxide form under such conditions. Contact with the phosphorus-containing compound is generally conducted at a temperature from 25°C to 125°C for a time from 15 minutes to 20 hours. The concentration of the phosphorus in the zeolite may be from 0.01 wt.% to 30 wt.%. This prior art discloses a non-formulated P-ZSM-5.

WO 2009 022990 A1 describes a catalyst composition for dehydration of an alcohol to prepare an alkene. The catalyst composition comprises a catalyst and a modifying agent which is phosphoric acid, sulfuric acid or tungsten trioxide, or a derivative thereof. There is no binder.

5 EP 2348004 A1 relates to the dehydration of ethanol to make ethylene. The catalyst is made by the following process : A ZSM-5 is steamed, P is introduced by contacting the steamed zeolite with an H₃PO₄ solution under reflux conditions, the P modified zeolite is extruded with a binder, calcium is introduced and the resulting catalyst is steamed two hours at 600°C. This prior art discloses a formulated P-
10 ZSM-5, where at least a part of phosphorous was introduced into zeolite before formulation step.

WO 2009-098262 A1 relates to the dehydration of ethanol to make ethylene. The catalyst is made by the following process : A ZSM-5 is steamed, P is
15 introduced by contacting the steamed zeolite with an H₃PO₄ solution under reflux conditions, the P modified zeolite is extruded with a binder, there is no final steaming. There is no introduction of calcium.

EP 2082802 A1 relates to various petrochemical processes, the dehydration
20 of alcohols to make an olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol is not cited. Among the cited processes are the cracking of olefins and the conversion of oxygenates, e.g. methanol to make a mixture of ethylene, propylene, butenes and various hydrocarbons. The catalyst is made by the following process : A ZSM-5 is steamed, the steamed zeolite is extruded with a binder, P is introduced
25 by contacting the steamed zeolite with an H₃PO₄ solution under reflux conditions, calcium is introduced in form of metal silicate and the resulting catalyst is steamed two hours at 600°C.

US 4,356,338 relates to the aromatization of hydrocarbon , the dehydration of alcohols to make an olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol

is not cited. The zeolite (ZSM-5) may be combined with a binder and is treated by a P containing component or steam or both steam and P containing component. The said catalyst has a reduced coking. There is no introduction of metals such as Ca in the catalyst.

5

A common way to produce a formulated P-zeolite containing catalyst consists in the impregnation of the already pre-formulated zeolite (e.g. the zeolite+ a binder) with P-compounds or phosphorus addition to the reaction medium followed by drying/calcination. This solution is appropriate for high temperature processes like FCC (fluid catalytic cracking), MTO (methanol to olefins conversion) etc. In this case the catalyst is self-equilibrating during regeneration processes occurring at high temperature in presence of steam. On the contrary, in case of alcohols dehydration, low reaction temperature doesn't offer the same opportunity. Moreover, the metals, refractory oxides and binder components may also adsorb the phosphorus interfering and even competing with zeolite. This prevents a proper zeolite phosphatation and requires an excess of phosphorus leading to a partial plugging of microporosity. The presence of the traces of alkali metals adsorbing preferentially the phosphorus could even more perturb the zeolite phosphatation. This often leads to non-selective catalysts due to a poor reproducibility.

The present invention provides a solution to selectively introduction of phosphorus into formulated catalyst (the catalyst + the binder) levelling off the side effects of the binder presence. Thus, the invention discloses that a preparation of a selective catalyst for alcohols dehydration requires a treatment of shaped zeolite advantageously substantially free of alkali metal with phosphorus followed by steaming of the modified solid. The said steam treatment facilitates interaction of zeolite with phosphorus in presence of binder, improve conversion of non-phosphated framework Al^{IV} sites into low acid alumina phase and level off the acidity of P-species adsorbed on a binder and stabilizing phosphorus on the catalyst. This method insures a reproducibility of the preparation and a good catalyst performance.

30

[Brief description of the invention]

The present invention relates, in a first embodiment, to the use of a catalyst
5 to convert at least an alcohol into light olefins in a dehydration process to make an
olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol wherein said
catalyst comprises a phosphorus modified zeolite and is made by a method
comprising the following steps in this order,

- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the
10 structure, optionally steaming said zeolite,
- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among
one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- c) optionally making a ion-exchange,
- d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c), at least
15 among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory,
- e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of
phosphorus, said introduction being made by dry impregnation or chemical vapor
deposition,
- f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step e),
- 20 g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

The present invention relates, in a second embodiment, to the use of a
25 catalyst to convert at least an alcohol into light olefins in a dehydration process to
make an olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol wherein
said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite and is made by a method
comprising the following steps in this order,

- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the
30 structure, optionally steaming said zeolite,

- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- c) optionally making a ion-exchange,
- d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c), at least
- 5 among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory,
- e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step e),
- g) optionally washing the catalyst,
- 10 h) optionally calcinating the catalyst,
- i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step, at a steaming severity (X) of at least about 2.

The above-described "steaming severity (X)" is an important, measurable and critical definition of treatment conditions for the steps d) which are useful in the

15 instant invention.

"About" means that it could be slightly under 2. As explained hereunder the severity describes conditions of steaming to achieve a dealumination.

The matter is that the results of the steaming is a function of the nature of catalyst

20 (type of zeolite, type of binder, Si/Al ratio, crystal size, crystallinity, structure defects, the presence of occluded contaminants etc) as well as of conditions of the treatment used. It is clear that the minimum severity is not an absolute value, considering the above parameters it can vary from a catalyst to another. The man skilled in the art can easily determine the minimum severity. To be sure he can, by

25 way of example, extend the duration of treatment and/or increase the temperature. The critical parameters for the treatment include mainly steam partial pressure, temperature and duration of the treatment. If the objects of the treatment were similar nature the effect of the treatment is only a function of the "steaming severity".

5 A steaming or a hydrothermal treatment of the zeolite above 500°C leads to a delumination of the framework. A degree of dealumination could be measured by ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR, by acidity measurement (like TPD NH_3) or by any other means, which are well known in the prior art. A rate of the dealumination is defined mainly by mentioned above parameters, namely, steam partial pressure, temperature and duration of the treatment.

Thus, the "steaming severity (X)" is defined as a ratio of the dealumination rates between an experimental condition vs a standard condition.

10 Steaming performed at 600°C, in 100% of steam at atmospheric pressure during 2h is selected as a standard condition for this invention.

The rate of dealumination (V) for the catalyst of invention is given by equation:

$$V \div \text{Const} \times P(\text{H}_2\text{O})^{1.5} \times t_{\text{st}} / \text{EXP}(-0.03 \times T_{\text{st}}),$$

15 where $P(\text{H}_2\text{O})$ – steam partial pressure (P/P_{atm}); T_{st} – steaming temperature in °C; t_{st} – time in hours (duration) of treatment and $\div$ means proportional.

$$X \text{ (The steaming severity)} = V_{\text{experimental condition}} / V_{\text{standard condition}}$$

This equation is valid in a steaming interval from 500°C to 760°C.

So, the steaming severity value could be achieved even at lower temperature relative to the used in standard condition but for a higher time of duration.

20 The temperature 625°C provides roughly 2 times higher steam severity vs the standard condition at equal time steam partial pressure and duration of the treatment.

25 If the temperature of the equilibration step is above 760°C (out of the range), the duration of steaming is at least 0.1 h and the partial pressure of steam is at least 0.01 bar.

Advantageously in the second embodiment the temperature of the equilibration step is in the range 625 to 870°C.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b)
5 contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 100 wppm of sodium

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b)
10 contains less than 100 wppm of sodium, less than 100 wppm of potassium and less than 500 wppm of iron.

[Detailed description of the invention]

15 **As regards the dehydration process to convert an alcohol into an olefin**, this process has been described in a lot of patent applications. One can cite WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 and WO 2009/098269, the content of which is incorporated in the present application. The alcohol is any alcohol provided it can be dehydrated to the corresponding
20 olefin. Advantageously the alcohol has two or more carbon atoms. The corresponding olefin is an olefin having the same number of carbons as the alcohol. By way of example mention may be made of alcohols having from 2 to 10 carbon atoms. Advantageously the invention is of interest for ethanol, propanol, butanol and phenylethanol.

25

As regards the zeolite of step a) containing at least one 10 members ring into the structure, one can cite the crystalline silicates. It is by way of example the MFI (ZSM-5, silicalite-1, boralite C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalite-2, boralite D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierite, 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) and ZSM-48 family of microporous materials consisting of silicon, aluminium, oxygen and optionally boron.

Preferred zeolite structures are selected from the MFI, MTT, FER, MEL,
5 TON, MWW, EUO, MFS.

In an embodiment, the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

In an embodiment, the zeolite is MFI zeolite with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

10

The three-letter designations "MFI" and "MEL" each representing a particular crystalline silicate structure type as established by the Structure Commission of the International Zeolite Association. Examples of a crystalline silicate of the MFI type are the synthetic zeolite ZSM-5 and silicalite and other MFI
15 type crystalline silicates known in the art. Examples of a crystalline silicate of the MEL family are the zeolite ZSM-11 and other MEL type crystalline silicates known in the art. Other examples are Boralite D and silicalite-2 as described by the International Zeolite Association (Atlas of zeolite structure types, 1987, Butterworths). The preferred crystalline silicates have pores or channels defined by
20 ten oxygen rings.

*Crystalline silicates are microporous crystalline inorganic polymers based on a framework of XO₄ tetrahedra linked to each other by sharing of oxygen ions, where X may be trivalent (e.g. Al, B, ...) or tetravalent (e.g. Ge, Si, ...). The crystal
25 structure of a crystalline silicate is defined by the specific order in which a network of tetrahedral units are linked together. The size of the crystalline silicate pore openings is determined by the number of tetrahedral units, or, alternatively, oxygen atoms, required to form the pores and the nature of the cations that are present in the pores. They possess a unique combination of the following properties: high
30 internal surface area; uniform pores with one or more discrete sizes; ion*

exchangeability; good thermal stability; and ability to adsorb organic compounds. Since the pores of these crystalline silicates are similar in size to many organic molecules of practical interest, they control the ingress and egress of reactants and products, resulting in particular selectivity in catalytic reactions. Crystalline silicates with the MFI structure possess a bidirectional intersecting pore system with the following pore diameters: a straight channel along [010]:0.53-0.56 nm and a sinusoidal channel along [100]:0.51-0.55 nm. Crystalline silicates with the MEL structure possess a bidirectional intersecting straight pore system with straight channels along [100] having pore diameters of 0.53-0.54 nm.

In an embodiment, the zeolite is pretreated by steam. The pretreatment is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, more preferably from 0,05 to 50 hours, still more preferably for at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours and in a more preferred way from 0.5 to 50 hours and still more preferred 1 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ²⁷Al MAS NMR or TPD NH₃. Optionally said alumina can be removed by leaching with an acid.

In an embodiment, the ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template, is pretreated by steam.

Additionally, if during the preparation of the zeolite alkaline or alkaline earth metals have been used, the molecular sieve might be subjected to an ion-exchange step. Conventionally, ion-exchange is done in aqueous solutions using ammonium salts or inorganic acids.

5 In an embodiment, the zeolite is subjected to dealumination such as about 10% by weight of the aluminium is removed. Such dealumination can be done by any conventional techniques known per se but is advantageously made by a steaming optionally followed by a leaching. The crystalline silicate having a ratio Si/Al of at least about 30 to 200 can be synthesized as such or it can be prepared by dealumination of a crystalline silicate with lower initial Si/Al ratio.

10 **As regards step b),** and the binder, it is selected so as to be resistant to the temperature and other conditions employed in the processes using the catalyst. The binder can be an inorganic material selected from silica, metal silicates, zirconia, borates, alumina, silica-aluminas, phosphates, for example amorphous aluminophosphates, calcium phosphates, clays, metal oxides such as ZrO_2 and/or metals, or gels including mixtures of silica and metal oxides.

15 In an embodiment, the binder is substantially neutral (inert) and it is selected from inorganic material selected from silica, non-acid alumina, amorphous aluminophosphates, metalphosphates, clays or a mixture of thereof. The neutral nature of the binder allow limiting secondary reactions leading to formation of heavy oxygenates and hydrocarbons, etane, acetaldehyde etc.

20 A particularly preferred binder for the catalyst of the present invention comprises silica. The relative proportions of the finely divided crystalline silicate material and the inorganic oxide of the binder can vary widely.

25 Non-limiting examples of silicon sources include silicates, precipitated silicas, for example, Zeosil range available from Rhodia, fumed silicas, for example, Aerosil-200 available from Degussa Inc., New York, N.Y., silicon compounds such as tetraalkyl orthosilicates, for example, tetramethyl orthosilicate (TMOS) and tetraethylorthosilicate (TEOS), colloidal silicas or aqueous suspensions thereof, for

example Ludox-HS-40 sol available from E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del., silicic acid, alkali-metal silicate, or any combination thereof.

Other suitable forms of amorphous silica include silica powders, such as Ultrasil VN3SP (commercially available from Degussa).

- 5 Other non-limiting examples of a suitable solid silica source are special granulated hydrophilic fumed silicas, mesoporous silica grade EXP & high surface area precipitated silica SIPERNAT from Evonik, HiSil 233 EP (available from PPG Industries) and Tokusil (available from Tokuyama Asia Pacific).

10 In addition, suitable amorphous silica sources include silica sols, which are stable colloidal dispersions of amorphous silica particles in an aqueous or organic liquid medium, preferably water.

Non-limiting examples of commercially available silica sols include those sold under the tradenames Nyacol (available from Nyacol Nano Technologies, Inc. or PQ Corp.), Nalco (available from Nalco Chemical Company), Ultra-Sol (available from RESI Inc), Ludox (available from W.R. Grace Davison), NexSil (available from NNTI).

Many silica sols are prepared from sodium silicate and inevitably contain sodium. It is, however, found that the presence of sodium ions can cause sintering of the silica body at high temperature and/or affect catalytic performance. Therefore, if silica sols containing sodium are used, a step of ion exchange may be required in order to reduce or remove sodium. To avoid carrying out ion exchange steps, it is convenient to use silica sols that contain very little or, ideally, no detectable traces of sodium and have a pH value of less than 7. Most preferably, the silica sol used in the process is slightly acidic with or without polymeric stabilizers. Non limiting examples of silica sols that contain no detectable traces of sodium include Bindzil 2034DI, Levasil 200, Nalco 1034A, Ultra-Sol 7H or NexSil 20A.

54

In some case, silica dispersion prepared with alkylammonium might be useful. Non-limiting examples of commercially low sodium silica sols stabilized by ammonia or alkylammonium cations include LUDOX TMA (available from W.R. Grace Davison) or VP WR 8520 from Evonik.

- 5 The silica sols with higher SiO₂ content than 30% and even up to 50wt%, for example W1250, W1836, WK341, WK7330 from Evonik are particularly preferred.

The preferred source of silicon is a silica sol or a combination of silica sol with precipitated or fumed silica.

- 10 Types of silica sols used to form a bound catalyst for use in alcohol dehydration process are commercially available as aquasols or organosols containing dispersed colloidal silica particles. For example, sodium silicate can be used as a silica sol. Otherwise, a silica gel, fumed or pyrogenic silica may also be used to provide a silica binder in the molecular sieve catalyst. Silicic acid is another
15 possible source of silica. Advantageously, the binder contains low amount of sodium below 1000 ppm.

- Clays are known to be essentially inert under a wide range of reaction conditions. Suitable clays include commercially available products such as kaolin, kaolinite, montmorillonite, attapulgite, saponite, and bentonite. These clays can be
20 used as mined in their natural state, or they may also be employed in highly active forms, typically activated by an acid treatment procedure. Commercial suppliers of these clays include Thiele Kaolin Company, American Colloidal Co., and others.

- Clays contribute to strength as a binder enhancing the attrition resistance properties of the catalyst particles, and clays in combination with binders contribute
25 to the hardness of the particles. Clays also start as small particles and have a

higher density, such that when combined with the molecular sieve and binder provide for denser particles, imparting the desirable characteristic of higher density.

Clays are used in this process to form a hardened product include, but are not limited to, kaolin, kaolinite, montmorillonite, saponite, bentonite, and halloysite.

5

In an embodiment, the binder material is often, to some extent, porous in nature and may be effective to promote the desired conversion of ethanol to ethylene. The binder might be a single amorphous entity, or a blend of two or more individual amorphous compounds.

10

In a related embodiment, the catalyst (zeolite +binder) has a volume of the pore between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g, advantageously between 0.25 and 1 cc/g preferably at least 0.26 cc/g, the most preferable between 0.27-0.92 cc/g. "cc" means cm³.

15

In an embodiment, the binder material possesses acid properties and may also promote conversion of the ethanol.

20

In referring to these types of binders that may be used, it should be noted that the term silica-alumina does not mean a physical mixture of silica and alumina but means an acidic and amorphous material that has been cogelled or coprecipitated. This term is well known in the art and is described, for example, in US-A-3,909,450 B1; US-A-3,274, 124 B1 and US-A-4,988,659 B I. In this respect, it is possible to form other cogelled or coprecipitated amorphous materials that will also be effective as either binder or filler materials. These include silica-zirconias, silica-thorias, silica-beryllias, silica-titanias, silica-alumina-thofias, silica-alumina-zirconias, aluminophosphates, mixtures of these, and the like.

25

In another embodiment, catalyst contains alumina materials such as aluminum oxyhydroxide, γ -alumina, boehmite, diaspor, and transitional aluminas such as α -alumina, β -alumina, γ -alumina, δ -alumina, ϵ -alumina, κ -alumina, and p-

alumina, aluminum trihydroxide, such as gibbsite, bayerite, nordstrandite, doyleite, and mixtures thereof.

It is desirable to provide a catalyst having a good crush strength. This is because in commercial use, it is desirable to prevent the catalyst from breaking
5 down into powder-like materials. Such oxide binders have been employed normally only for the purpose of improving the crush strength of the catalyst.

The catalyst composition may be prepared, as indicated above, by any of the methods described in the art. Advantageously, however, the catalyst particles
10 are combined with the binder material initially by dry-mixing, then in a liquid, preferably water, preferably with a plasticizer, to yield a paste.

As plasticizer (shaping additive), there may be mentioned one that will be decomposed during any subsequent heat treatment, e.g., calcination. Suitable
15 materials for this purpose include, for example, alkylated cellulose derivatives, hydroxyethylcellulose (HEC), tylose, ammonium alginate, polyvinyl pyrrolidone, glycerol, and polyethylene glycol.

In addition to enhancing the catalyst strength properties, the binder material allows the molecular sieve crystallite powder to be bound into larger particle sizes
20 suitable for commercial catalytic processes. The formulation of the mixture b) may be formed into a wide variety of shapes including extrudates, spheres, pills, and the like.

The uniformly mixed paste may subsequently be shaped, for example by spray drying to yield microspheres, pelletizing or, preferably, by extrusion.

25 The paste is then extruded, for example in a piston extruder, into strings, for example cylindrical, dried, again calcined, and chopped into pieces of a desired length.

61

As regards the proportions of the zeolite, the one or more binders and shaping additives, advantageously the proportion of the zeolite is from 5 to 95w% of the catalyst. The catalyst comprises the zeolite and at least a component selected among one or more binders and shaping additives. The amount of zeolite which is contained in the catalyst ranges more advantageously from 15 to 90 weight percent of the total catalyst, preferably 20 to 85 weight percent of the catalyst.

Once the molecular sieve catalyst composition is shaped, and in a substantially dry or dried state, a heat treatment, for example calcination, is advantageously performed to harden and/or activate the composition. Therefore the heat treatment is preferably carried out at a temperature of at least 400°C, for a period of from 1 to 48 hours. Calcination may be carried out, for example, in a rotary calciner, fluid bed calciner, or a batch oven.

As regards the ion-exchange of step c), purpose is to get advantageously a formulated zeolitic molecular sieve with an inert binder, before subjecting in a contact with a phosphatation agent, having less than 1000 wppm of alkali & alkali-earth metals, Na, K, Fe as well as less than 200 ppm of red-ox & noble elements such as Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. This may be achieved by an optional back ion-exchange step known per se.

In an embodiment, the catalyst comprises a molecular sieve has been treated to reduce alkali metal content to less than 100 ppm before or after the steaming step d).

Although in principle mixing with the binder and ion exchange may be carried out in any order, advantageously ion exchange is performed after shaping but before phosphorus introduction.

Advantageously, the ion exchange step is performed on shaped calcined catalyst before or after the steaming step d).

As regards the steaming of step d), it is also known as the pre-steaming by reference to the final steaming of step i). The treatment is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, more preferably from 0,05 to 50 hours, still more preferably for at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours and in a more preferred way from 0.5 to 50 hours and still more preferred 1 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ^{27}Al MAS NMR or TPD NH_3 .

As regards the introduction of P of step e), said introduction of phosphorus can be performed under reduced or atmospheric pressure at temperature from 10 to 400°C. A non-limiting source of phosphorus can be provided in aqueous or non-aqueous medium.

In an embodiment, the non-aqueous medium is selected from the group containing ethanol, methanol or other alcohols.

The preferred techniques are impregnation and chemical vapour deposition. Said techniques are mandatory in the first embodiment of the invention.

These techniques imply a minimum waste to treat and allow maintaining substantially all phosphorus on the catalyst.

In an embodiment, the catalyst precursor is treated by a source of phosphorus injected into a steam flow. In this case, the phosphatation is

performed under mild steaming condition with a steam flow containing phosphorus at 100-400°C.

In an embodiment, the phosphorus is introduced by a treatment of the catalyst precursor (zeolite + binder) in a solution containing a source of phosphorus at temperature 25-100°C for 0.1-96h followed by filtering or evaporation.

In an embodiment amount of said acid solution containing P is advantageously between 2 and 10 liters per kg of zeolite plus binder. A typical period is around 0.5 to 24 hours. Advantageously the aqueous acid solution containing the source of P has a pH of 3, advantageously 2, or lower. Advantageously said aqueous acid solution is phosphorus acids, a mixture of phosphorus acids and organic or inorganic acid or mixtures of salts of phosphorus acids and organic or inorganic acids. The phosphorus acids or the corresponding salts can be of the phosphate ($[\text{PO}_4]^{3-}$, being tribasic), phosphite ($[\text{HPO}_3]^{2-}$, being dibasic), or hypophosphite ($[\text{H}_2\text{PO}_2]^{1-}$, being monobasic), type. Of the phosphate type also di or polyphosphates ($[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$) can be used. The contact of the zeolite+binder with the P containing component can be made under reflux conditions.

In a preferred embodiment the incipient wetness impregnation techniques is used. In this the phosphorus is introduced via impregnation using a limited amount of liquid water which is subjected to a contact with catalyst. This method is also known as the dry impregnation.

Incipient wetness (IW) or incipient wetness impregnation (IWI) is a commonly used technique for the synthesis of heterogeneous catalysts. Typically, the precursor (phosphorus-containing compounds) is dissolved in an aqueous or organic solution. The volume of solution, which is used for dissolution of the precursor, is substantially the same as the pore volume of catalyst precursor containing both binder and zeolite. Then the precursor-containing solution is added to a catalyst precursor. Capillary action draws the solution into the pores.

The catalyst can then be dried and calcined to drive off the volatile components within the solution, depositing the phosphorus on the catalyst surface.

The sample before impregnation can be dried or calcined. The impregnation could be performed at room or elevated temperature.

- 5 The adsorption capacity is typically measured by impregnating the dried extruded zeolite with water until the zeolite was completely wet. Weighing the zeolite before and after impregnation gives the absorption capacity:

$$\text{Absorption capacity(\%)} = \frac{\text{weight after impregantion} - \text{dry weight}}{\text{dry weight}} * 100$$

In an embodiment, H₃PO₄ solution is used for impregnation.

10

Advantageously, a mixture of H₃PO₄ with their ammonium salts providing a pH of the aqueous solution higher than 2.0 is used for impregnation

- In an embodiment, the sources of phosphorus are substantially metal free components, for example H₃PO₄, ammonium phosphates or organic P-
15 compounds. "substantially metal free" means a metal proportion with has no adverse effect on the P introduction. By way of example this proportion can be below 1000 wppm.

- The amount of phosphorus on the catalyst can be from 0.5 to 30 wt%, but
20 preferably from 0.5 to 9 w%.

In an embodiment, the phosphatation step is performed before or simultaneously with introduction of metal.

- 25 **As regards step f)**, the introduction of metal, it can be one or more metals. Advantageously said metals are selected among alkaline earth or rare earth metals. The alkaline earth or rare earth metal M is preferably selected from one or

more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. More preferably, M is an alkaline earth metal. Most preferably, M is Ca. Particularly in the case of P-modification via steaming and leaching, M can be a rare earth metal such as La and Ce. Advantageously the metal is introduced in a soluble form.

5

The M-containing component is preferably in the form of an organic compound, a salt, hydroxide or oxide. The compound is preferably in a solubilized form when bringing it into contact with the molecular sieve. Alternatively, the solution of the M-containing compound can be formed after bringing the molecular sieve in contact with said compound.

10

Possible M-containing compounds include compounds such as sulphate, formate, nitrate, acetate, halides, oxyhalides, oxalate, borates, carbonate, hydroxide, oxide and mixtures thereof. One can cite calcium carbonate.

15

Those M-containing compounds, which are poorly water-soluble, can be dissolved to form a well-solubilized solution by heating and/or by modifying the pH of the solution by addition of phosphoric, acetic or nitric acid or corresponding ammonium salts of said acids.

20

As regards step g), a washing step can be envisaged. In accordance with the present invention, the catalyst is treated with water for a period of time from 0.1 to 48 hours, preferably for a period of time from about 0.5 to 36 hours and most preferably from about 1 to 24 hours. The water was at a temperature between about 20°C and 180°C, preferably between about 20°C and 100°C and most preferably between about 25°C and 60°C. By way of example the water can be at 30°C. Following the water treatment, the catalyst may be dried at about >60° C. Optionally, the water can contain at least one dissolved solid selected from the group consisting of ammonium chloride, ammonium phosphate, ammonium

25

sulfate, ammonium acetate, ammonium carbonate, ammonium nitrate and mixtures thereof.

As regards step h), said calcination can be made in air or an inert gas, typically at a temperature of from 350 to 900°C for a period of from 1 to 48 hours. Optionally the air or an inert gas may contain steam in concentration from 10 to 90 vol%.

As regards step i), in the first embodiment of the invention it can be performed in the range 420 to 870°C, preferably in the range 480 to 870°C, preferably from 625 to 870°C and more preferably from 700 to 800°C, still more preferably in the range 720 to 800°C. Alternatively it can be performed in the range 420 to 600°C, preferably 420 to 580°C.

In the second embodiment of the invention it is performed by steaming at steaming severity above about 2 or alternatively at temperature above 625°C, preferably from 625 to 870°C and more preferably from 700 to 800°C still more preferably in the range 720 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, preferably from 0,05 to 50 hours, more preferably for at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours and in a more preferred way from 0.5 to 50 hours and still more preferred 1 to 50 hours.

One skilled in the art will also appreciate that the olefins made by the dehydration process of the present invention can be, by way of example, polymerized. When the olefin is ethylene it can be, by way of example,

polymerized to form polyethylenes,

dimerized to butene and then isomerised to isobutene, said isobutene reacting with ethanol to produce ETBE,

dimerized to butane followed by reacting with ethylene via methatesis to produce propylene;

converted to propylene over metal, acid or bifunctional catalyst, used for alkylation of benzene to form ethyl -benzene,

5 dimerised to 1-butene, trimerised to 1-hexene or tetramerised to 1-octene, said alpha-olefins comonomers are further reacted with ethylene to produce polyethylene

dimerised to 1-butene, said 1-butene is isomerised to 2-butene and said 2-butene is further converted with ethylene by metathesis reaction into propylene and
10 said propylene can be polymerised to polypropylene,

converted to ethylene oxide and glycol or

converted to vinyl chloride.

The present invention relates also to said polyethylenes, polypropylene, propylene, butene, hexane, octene, isobutene, ETBE, vinyl chloride, ethylene oxide
15 and glycol.

[Examples]

EXAMPLE 1

20

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (contained 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

25 The extruded sample was dried for 2h at 140°C, calcined for 2h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam.

Steamed solid was incipient wetness impregnated with an aqueous solution of phosphoric acid to introduce about 3wt% of phosphorus to the catalyst. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of calcium nitrate obtained by dissolution of calcium carbonate to introduce about 1wt% of calcium to the solid. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

5 Resulted catalyst containing 2.8wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 600°C for 2h in 100% of steam (steaming severity 1). The sample is hereinafter identified as sample A.

10 Resulted catalyst containing about 2.8wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 750°C for 1h in 100% of steam (steaming severity 45). The sample is hereinafter identified as sample B. Total pore volume measured by mercury intrusion porosimetry is 0.36 cm³/g.

15 Catalyst tests were performed on 1 ml of catalyst grains (35-45 meshes) loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture 25wt%EthOH/75wt% H₂O was subjected to a contact with catalyst described in the example I in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are given in table 1 hereunder. The values are the weight percents on carbon basis.

Example 2

20 A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (containing 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

25 The extruded sample was dried for 16h at 110°C, calcined for 10h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam.

Steamed shaped zeolite was then contacted with an aqueous solution of H₃PO₄ (85%wt) under conditions of incipient wetness. Then 1 g of CaCO₃ was introduced.

After stirring during 30min, the system is cooled down at room temperature and the excess of solution is removed by filtration without washing. The recovered solid is dried at 110°C for 16h followed by steaming at 600°C for 2h in 100% of steam (steaming severity 1).

- 5 Resulted catalyst contained about 1.7wt% of phosphorus and 0.4wt% of calcium. The sample is hereinafter identified as **sample C**

The performances of the catalyst were then evaluated under the same operating conditions as described above, using 1 ml of catalyst (35-45 mesh) loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture of
10 25wt%EtOH/75wt% H₂O has been processed on catalyst C, in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are given in table 1. The values are the weight percents on carbon basis.

EXAMPLE 3

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (containing 250 ppm of Na &
15 synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

The extruded sample was dried for 16h at 110°C, calcined for 10h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam.

- 20 12g of steamed solid was incipient wetness impregnated with an aqueous solution containing 1.54g of NH₄H₂PO₄. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of calcium nitrate obtained by dissolution of 0.3g calcium carbonate in nitric acid. The
25 impregnated solid was dried for 16h at 110°C followed by steaming at 600°C for 2h in 100% of steam (steaming severity 1).

Resulted catalyst contained about 2.54wt% of phosphorus and 0.82wt% of calcium. The sample is hereinafter identified as **sample D.**

5 The performances of the catalyst were then evaluated under the same operating conditions as described above, using 1 ml of catalyst (35-45 mesh) loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture of 25wt%EtOH/75wt% H₂O has been processed on catalyst D, in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are given in table 1. The values are the weight percents on carbon basis.

Table 1

Sample	A	B	C	D
P (bara)	2	2	2	2
T (°C)	380	380	380	380
WHSV (H-1)	7	7	7	7
EtOH conversion (% wt CH2)	99.9	99.8	99.9	99.9
DEE	0.0	0.0	0.0	0.0
Acetaldehyde	0.31	0.17	0.17	0.13
EtOH	0.10	0.20	0.05	0.05
Yield on C-basis (%wt CH2)				
CH4	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.13	0.06	0.11	0.12
C2=	97.9	99.0	97.3	97.4
C3=	0.56	0.07	0.7	0.8
C4+ olef	0.86	0.48	1.6	1.4
Unknown	0.10	0.06	0.07	0.08
Selectivity on C-basis (%wt CH2)				
C2=	98.0	99.20	97.4	97.4
C2's cut purity (%)	99.87	99.94	99.88	99.87

CLAIMS

- 1 Use of a catalyst to convert at least an alcohol into light olefins in a
5 dehydration process to make an olefin having the same number of carbon atoms
as the alcohol wherein said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite and
is made by a method comprising the following steps in this order,
- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the
structure, optionally steaming said zeolite,
 - 10 b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among
one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
 - c) optionally making a ion-exchange,
 - d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c), at least
among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory,
 - 15 e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of
phosphorus, said introduction being made by dry impregnation or chemical vapor
deposition,
 - f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step e),
 - g) optionally washing the catalyst,
 - 20 h) optionally calcinating the catalyst,
 - i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

- 2 Use according to claim 1 wherein the phosphorus introduction of
step e) is made by incipient wetness (IW) or incipient wetness impregnation (IWI).

25

- 3 Use according to claim 1 or 2 wherein the steaming of step i) is
performed in the range 420 to 870°C.

- 4 Use according to claim 3 wherein the steaming of step i) is
30 performed in the range 480 to 870°C.

5 5 Use according to claim 4 wherein the steaming of step i) is performed in the range 625 to 870°C.

5 6 Use according to claim 5 wherein the steaming of step i) is performed in the range 700 to 800°C.

7 7 Use according to claim 6 wherein the steaming of step i) is performed in the range 720 to 800°C.

10

8 8 Use according to claim 3 wherein the steaming of step i) is performed in the range 420 to 600°C.

15 9 Use according to claim 8 wherein the steaming of step i) is performed in the range 420 to 580°C.

10 10 Use of a catalyst to convert at least an alcohol into light olefins in a dehydration process to make an olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol wherein said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite and is made by a method comprising the following steps in this order,

- 20 a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite,
- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- 25 c) optionally making a ion-exchange,
- d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c), at least among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory,
- e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- 30 f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step e),

- g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step, at a steaming severity (X) of at least about 2.

5

11 Use according to claim 10 wherein the steaming of step i) is performed in the range 625 to 870°C.

12 Use according to claim 11 wherein the steaming of step i) is performed in the range 700 to 800°C.

13 Use according to claim 12 wherein the steaming of step i) is performed in the range 720 to 800°C.

14 Use according to any one of the preceding claims wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 100 wppm of sodium.

15 Use according to claim 14 wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 100 wppm of sodium, less than 100 wppm of potassium and less than 500 wppm of iron.

16 Use according to any one of the preceding claims wherein the alcohol is selected among ethanol, propanol, butanol and phenylethanol.

25

17 Use according to any one of the preceding claims wherein the zeolite is selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

18 Use according to claim 17 wherein the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

5 19 Use according to claim 17 wherein the zeolite is MFI with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

20 Use according to any one of the preceding claims wherein at step e) the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 30 wt%.

10

21 Use according to claim 20 wherein the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 9 w%.

22 Use according to any one of the preceding claims wherein at step
15 f) the metal is an alkaline earth or rare earth metal M preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce.

23 Use according to any one of the preceding claims wherein the
catalyst, zeolite+binder, has a volume of the pores between 30 Å and 1000 Å of at
20 least 0.25 cc/g.

76

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J29/40 B01J29/85 B01J37/10 B01J37/28 C07C1/20 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 348 004 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]) 27 July 2011 (2011-07-27) claims; examples -----	1-23
X	WO 2009/098262 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]; MINOUX DELPHINE [BE]; NESTERENKO) 13 August 2009 (2009-08-13) claims; examples -----	1-23
X	EP 2 082 802 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]) 29 July 2009 (2009-07-29) claims; examples -----	1-23
X	EP 0 511 013 A2 (ARCO CHEM TECH [US] ARCO CHEM TECH [DE]; ARCO CHEM TECH [US]) 28 October 1992 (1992-10-28) cited in the application claims; examples ----- -/--	1-23
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 November 2012		Date of mailing of the international search report 11/12/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schoofs, Bart

77

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064579

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 356 338 A (YOUNG LEWIS B) 26 October 1982 (1982-10-26) cited in the application claims; examples -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

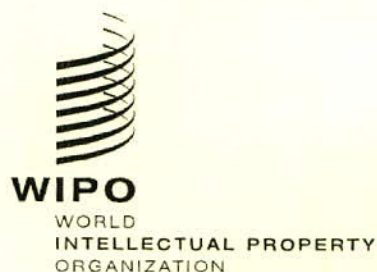
Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064579

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2348004	A1	27-07-2011	AR 080012 A1 07-03-2012
			CA 2787548 A1 28-07-2011
			EP 2348004 A1 27-07-2011
			EP 2528880 A1 05-12-2012
			EP 2528881 A1 05-12-2012
			KR 20120106996 A 27-09-2012
			WO 2011089262 A1 28-07-2011
			WO 2011089263 A1 28-07-2011
WO 2009098262	A1	13-08-2009	AU 2009211364 A1 13-08-2009
			CA 2713169 A1 13-08-2009
			CN 101939277 A 05-01-2011
			EA 201001092 A1 28-02-2011
			EP 2238094 A1 13-10-2010
			JP 2011511036 A 07-04-2011
			KR 20100102704 A 24-09-2010
			US 2011124939 A1 26-05-2011
			WO 2009098262 A1 13-08-2009
EP 2082802	A1	29-07-2009	EP 2082802 A1 29-07-2009
			EP 2242576 A2 27-10-2010
			US 2011118518 A1 19-05-2011
			WO 2009092779 A2 30-07-2009
EP 0511013	A2	28-10-1992	DE 69214499 D1 21-11-1996
			DE 69214499 T2 20-02-1997
			EP 0511013 A2 28-10-1992
			ES 2092635 T3 01-12-1996
			JP 3057398 B2 26-06-2000
			JP 6073382 A 15-03-1994
			US 5171921 A 15-12-1992
US 4356338	A	26-10-1982	NONE

79



**DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE
PATENT COOPERATION TREATY (PCT)**

International application number:	PCT/EP2012/064579
International filing date:	25 July 2012 (25.07.2012)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: EP
	Number: 11290360.4
	Filing date: 03 August 2011 (03.08.2011)
Date of receipt at the International Bureau:	16 August 2012 (16.08.2012)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten
Unterlagen stimmen mit der
als ursprünglich eingereicht
geltenden Fassung der auf
dem nächsten Blatt
bezeichneten europäischen
Patentanmeldung überein.

The attached documents are
exact copies of the text in
which the European patent
application described on the
following page is deemed to
have been filed.

Les documents joints à la
présente attestation sont
conformes au texte,
considéré comme
initialement déposé, de la
demande de brevet
européen qui est spécifiée à
la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No.

Demande de brevet n°

11290360.4 / EP11290360

The organization code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is EP11290360.

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag
For the President of the European Patent Office
Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R.C. van Dijk

MJ03569

Anmeldung Nr:
Application no.: 11290360.4
Demande no :

Anmeldetag:
Date of filing: 03.08.11
Date de dépôt :

Anmelder / Applicant(s) / Demandeur(s):

Total Petrochemicals Research Feluy
Zone Industrielle C
7181 Seneffe/BE

IFP Energies nouvelles
1 & 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex/FR

Bezeichnung der Erfindung / Title of the invention / Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Method for making a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite to be used in an alcohols dehydration process

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(Priorities) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen / State/Date/File no. / Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation / International Patent Classification / Classification internationale de brevets:

B01J29/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten / Contracting States designated at date of filing / Etats contractants désignées lors du dépôt:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO RS SE SI SK SM TR

82

METHOD FOR MAKING A CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS
MODIFIED ZEOLITE TO BE USED IN AN ALCOHOLS DEHYDRATION
PROCESS

5 [Field of the invention]

The present invention relates to a method for making a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite to be used to convert an alcohol into light olefins in a dehydration process to convert at least an alcohol into the corresponding olefin
10 wherein said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite. Olefins are traditionally produced from petroleum feedstocks by catalytic or steam cracking processes. These cracking processes, especially steam cracking, produce light olefin(s), such as ethylene and/or propylene, from a variety of hydrocarbon feedstock. Ethylene and propylene are important commodity petrochemicals useful
15 in a variety of processes for making plastics and other chemical compounds.

The limited supply and increasing cost of crude oil has prompted the search for alternative processes for producing hydrocarbon products.

Olefins can be produced by dehydration of the corresponding alcohol. Ethanol, as well as higher alcohols such as propanol, butanol can be obtained by
20 fermentation of carbohydrates. Made up of organic matter from living organisms, biomass is the world's leading renewable energy source. Recently, new routes to produce ethanol and higher alcohols from syngas have been described.

[Background of the invention]

25

An efficient catalyst is a key in industrialization of dehydration of alcohols. One of the early catalysts employed for the dehydration of ethanol was alumina. This catalyst is relatively cheap but needs low space velocity, high reaction temperature and makes a lot of ethane, which needs to be separated. Zeolites,
30 particularly phosphated zeolites, solves a problem with catalyst activity and provide

with directly polymer grade or close to polymer grade ethylene fraction. Catalysts comprising a phosphorus modified zeolite (the phosphorus modified zeolite is also referred as P-zeolite) are known. The following prior arts have described various methods to make said catalysts.

5

US 2006 106270 relates to the use of a dual-function catalyst system in the hydrocarbon synthesis reaction zone of an oxygenate to propylene (OTP) process that operates at relatively high temperatures preferably with a steam diluent and uses moving bed reactor technology. The dual-functional catalyst system
10 comprises a molecular sieve having dual-function capability dispersed in a phosphorus-modified alumina matrix containing labile phosphorus and/or aluminum anions. It is explained that the hydrothermal stabilization effect that is observed when this phosphorus-modified alumina matrix is utilized is caused by migration or dispersion of phosphorus and/or aluminum anions from this matrix into the bound
15 molecular sieve. These anions are then available to repair, anneal and/or stabilize the framework of the molecular sieve against the well-known dealumination mechanism of molecular sieve framework destruction or modification that is induced by exposure to steam at temperatures corresponding to those used in the OTP reaction zone and in the regeneration zone.

20

US 4,356,338 discloses a method for decreasing catalyst coking and extending the usable catalyst life by pre-treatment of the catalyst with steam and/or a phosphorus-containing compound. Pretreatment may be accomplished by the impregnation of the catalyst or of the catalyst/binder combination with a
25 phosphorus containing compound to deposit approximately 4 wt.% of phosphorus thereon, and preferably from about 2% to about 15% by weight of phosphorus, based on the weight of the catalyst or catalyst/binder matrix being treated.

US 5,231,064 is directed to a fluid catalyst comprising clay and a zeolite, at
30 least one of which has been treated with a phosphorus containing compound, for

example ammonium dihydrogen phosphate or phosphoric acid, and which is spray dried at a low pH, preferably lower than about 3. Said catalysts are deemed to advantageously exhibit reduced attrition.

5 EP 511013 A2 provides an improved process for the production of C2-C5 olefins from higher olefinic or paraffinic or mixed olefin and paraffin feedstocks. In accordance with this prior art, the hydrocarbon feed materials are contacted with a particular ZSM-5 catalyst at elevated temperatures, high space velocity and low hydrocarbon partial pressure to produce lower olefins. The catalysts is treated with
10 steam prior to use in the hydrocarbon conversion. The active catalyst component is phosphorus-containing ZSM-5 having a surface Si/Al ratio in the range 20-60. Preferably, the phosphorus is added to the formed ZSM-5 as by impregnating the ZSM-5 with a phosphorus compound in accordance with the procedures described, for example, in U.S. Patent 3,972,832. Less preferably, the phosphorus compound
15 can be added to the multicomponent mixture from which the catalyst is formed. The phosphorus compound is added in amount sufficient to provide a final ZSM-5 composition having 0. 1-10 wt.% phosphorus, preferably 1-3 wt.%.

The phosphorus-containing ZSM-5 is preferably combined with known binders or matrices such as silica, kaolin, calcium bentonite, alumina, silica
20 aluminate and the like. The ZSM-5 generally comprises 1-50 wt.% of the catalyst composition, preferably 5-30 wt.% and most preferably 10-25 wt.%.

EP 568913 A2 describes a method for preparing a ZSM-5 based catalyst adapted to be used in the catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to light
25 olefins, wherein it comprises the following consecutive steps:

- mixing a zeolite ZSM-5 based catalyst with silica sol and ammonium nitrate solution,
- kneading, moulding, drying and calcining the mixture,
- exchanging the modified zeolite with a solution of HCl at 70-90°C,
- 30 • drying and calcining the H-modified zeolite,

85

- impregnating the H-modified zeolite with phosphoric acid under reduced pressure,
- drying and calcining the P-modified zeolite,
- impregnating the P-modified zeolite with a solution of rare earth elements under reduced pressure,
- drying and calcining the P-rare earths-modified zeolite,
- hydrothermally treating the P-rare earths-modified zeolite at 500-600°C with water vapour, and
- calcining the modified zeolite.

10

WO 03 020667 relates to a process of making olefin, particularly ethylene and propylene, from an oxygenate feed, comprising contacting an oxygenate feed with at least two different zeolite catalysts to form an olefin composition, wherein a first of the zeolite catalysts contains a ZSM-5 molecular sieve and a second of the zeolite catalysts contains a zeolite molecular sieve selected from the group consisting of ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, and mixtures thereof. The ZSM-5 can be unmodified, phosphorus modified, steam modified having a micropore volume reduced to not less than 50% of that of the unsteamed ZSM-5, or various mixtures thereof. According to one embodiment, the zeolite is modified with a phosphorus containing compound to control reduction in pore volume. Alternatively, the zeolite is steamed, and the phosphorus compound is added prior to or after steaming. The amount of phosphorus, as measured on an elemental basis, is from 0.05 wt.% to 20 wt. %, and preferably is from 1 wt.% to 10 wt.%, based on the weight of the zeolite molecular sieve. Preferably, the atomic ratio of phosphorus to framework aluminum (i.e. in the zeolite framework) is not greater than 4:1 and more preferably from 2:1 to 4:1. Incorporation of a phosphorus modifier into the catalyst of the invention is accomplished, according to one embodiment, by contacting the zeolite molecular sieve either alone or the zeolite in combination with a binder with a solution of an appropriate phosphorus compound.

The solid zeolite or zeolite catalyst is separated from the phosphorus solution,

86

dried and calcined. In some cases, the added phosphorus is converted to its oxide form under such conditions. Contact with the phosphorus-containing compound is generally conducted at a temperature from 25°C to 125°C for a time from 15 minutes to 20 hours. The concentration of the phosphorus in the zeolite may be
5 from 0.01 wt.% to 30 wt.%. This prior art discloses a non-formulated P-ZSM-5.

WO 2009 022990 A1 describes a catalyst composition for dehydration of an alcohol to prepare an alkene. The catalyst composition comprises a catalyst and a modifying agent which is phosphoric acid, sulfuric acid or tungsten trioxide, or a
10 derivative thereof. There is no binder.

A common way to produce a formulated P-zeolite containing catalyst consists in the impregnation of the already pre-formulated zeolite (e.g. the zeolite+ a binder) with P-compounds or phosphorus addition to the reaction medium followed by drying/calcination. This solution is appropriate for high temperature
15 processes like FCC (fluid catalytic cracking), MTO (methanol to olefins conversion) etc. In this case the catalyst is self-equilibrating during regeneration processes occurring at high temperature in presence of steam. On the contrary, in case of alcohols dehydration, low reaction temperature doesn't offer the same opportunity. Moreover, the metals, refractory oxides and binder components may also adsorb
20 the phosphorus interfering and even competing with zeolite. This prevents a proper zeolite phosphatation and requires an excess of phosphorus leading to a partial plugging of microporosity. The presence of the traces of alkali metals adsorbing preferentially the phosphorus could even more perturb the zeolite phosphatation. This often leads to non-selective catalysts due to a poor reproducibility.

25 The present invention provides a solution to selectively introduction of phosphorus into formulated catalyst (the catalyst + the binder) levelling off the side effects of the binder presence. Thus, the invention discloses that a preparation of a selective catalyst for alcohols dehydration requires a treatment of shaped zeolite advantageously substantially free of alkali metal with phosphorus followed by

87

steaming of the modified solid. The said steam treatment facilitates interaction of zeolite with phosphorus in presence of binder, improve conversion of non-phosphated framework Al^{IV} sites into low acid alumina phase and level off the acidity of P-species adsorbed on a binder and stabilizing phosphorus on the catalyst. This method insures a reproducibility of the preparation and a good catalyst performance.

[Brief description of the invention]

- 10 The present invention relates to the use of a catalyst to convert at least an alcohol into light olefins in a dehydration process wherein said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite and is made by a method comprising the following steps in this order,
- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite,
 - 15 b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
 - c) optionally making a ion-exchange,
 - d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c),
 - 20 e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
 - f) optionally introducing metal oxides, optionally simultaneously with step e),
 - g) optionally washing the catalyst,
 - h) optionally calcinating the catalyst,
 - 25 i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

5 [Detailed description of the invention]

As regards the dehydration process to convert an alcohol into an olefin, this process has been described in a lot of patent applications. One can cite WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 and WO
10 2009/098269, the content of which is incorporated in the present application. The alcohol is any alcohol provided it can be dehydrated to the corresponding olefin. Advantageously the alcohol has two or more carbon atoms. The corresponding olefin is an olefin having the same number of carbons as the alcohol. By way of example mention may be made of alcohols having from 2 to
15 10 carbon atoms. Advantageously the invention is of interest for ethanol, propanol, butanol and phenylethanol.

As regards the zeolite of step a) containing at least one 10 members ring into the structure, one can cite the crystalline silicates. It is by way of
20 example the MFI (ZSM-5, silicalite-1, boralite C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalite-2, boralite D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierite, 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) and ZSM-48 family of microporous materials consisting of silicon, aluminium, oxygen and optionally boron.

25 Preferred zeolite structures are selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

In an embodiment, the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

In an embodiment, the zeolite is MFI zeolite with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

The three-letter designations "MFI" and "MEL" each representing a particular crystalline silicate structure type as established by the Structure Commission of the International Zeolite Association. Examples of a crystalline silicate of the MFI type are the synthetic zeolite ZSM-5 and silicalite and other MFI type crystalline silicates known in the art. Examples of a crystalline silicate of the MEL family are the zeolite ZSM-11 and other MEL type crystalline silicates known in the art. Other examples are Boralite D and silicalite-2 as described by the International Zeolite Association (Atlas of zeolite structure types, 1987, Butterworths). The preferred crystalline silicates have pores or channels defined by ten oxygen rings.

Crystalline silicates are microporous crystalline inorganic polymers based on a framework of XO_4 tetrahedra linked to each other by sharing of oxygen ions, where X may be trivalent (e.g. Al, B, ...) or tetravalent (e.g. Ge, Si, ...). The crystal structure of a crystalline silicate is defined by the specific order in which a network of tetrahedral units are linked together. The size of the crystalline silicate pore openings is determined by the number of tetrahedral units, or, alternatively, oxygen atoms, required to form the pores and the nature of the cations that are present in the pores. They possess a unique combination of the following properties: high internal surface area; uniform pores with one or more discrete sizes; ion exchangeability; good thermal stability; and ability to adsorb organic compounds. Since the pores of these crystalline silicates are similar in size to many organic molecules of practical interest, they control the ingress and egress of reactants and products, resulting in particular selectivity in catalytic reactions. Crystalline silicates with the MFI structure possess a bidirectional intersecting pore system with the following pore diameters: a straight channel along [010]: 0.53-0.56 nm and a sinusoidal channel along [100]: 0.51-0.55 nm. Crystalline silicates with the MEL

structure possess a bidirectional intersecting straight pore system with straight channels along [100] having pore diameters of 0.53-0.54 nm.

In an embodiment, the zeolite is pretreated by steam. The pretreatment is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, more preferably from 0,05 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ^{27}Al MAS NMR or TPD NH_3 .

In an embodiment, the ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template, is pretreated by steam.

Additionally, if during the preparation of the zeolite alkaline or alkaline earth metals have been used, the molecular sieve might be subjected to an ion-exchange step. Conventionally, ion-exchange is done in aqueous solutions using ammonium salts or inorganic acids.

In an embodiment, the zeolite is subjected to dealumination such as about 10% by weight of the aluminium is removed. Such dealumination can be done by any conventional techniques known per se but is advantageously made by a steaming optionally followed by a leaching. The crystalline silicate having a ratio Si/Al of at least about 30 to 200 can be synthesized as such or it can be prepared by dealumination of a crystalline silicate with lower initial Si/Al ratio.

91

As regards step b), and the binder, it is selected so as to be resistant to the temperature and other conditions employed in the processes using the catalyst. The binder can be an inorganic material selected from silica, metal silicates, zirconia, borates, alumina, silica-aluminas, phosphates, for example amorphous aluminophosphates, calcium phosphates, clays, metal oxides such as ZrO_2 and/or
5 metals, or gels including mixtures of silica and metal oxides.

In an embodiment, the binder is substantially neutral (inert) and it is selected from inorganic material selected from silica, non-acid alumina, amorphous aluminophosphates, metalphosphates, clays or a mixture of thereof. The neutral
10 nature of the binder allow limiting secondary reactions leading to formation of heavy oxygenates and hydrocarbons, etane, acetaldehyde etc.

A particularly preferred binder for the catalyst of the present invention comprises silica. The relative proportions of the finely divided crystalline silicate
15 material and the inorganic oxide of the binder can vary widely.

Non-limiting examples of silicon sources include silicates, precipitated silicas, for example, Zeosil range available from Rhodia, fumed silicas, for example, Aerosil-200 available from Degussa Inc., New York, N.Y., silicon compounds such as tetraalkyl orthosilicates, for example, tetramethyl orthosilicate (TMOS) and
20 tetraethylorthosilicate (TEOS), colloidal silicas or aqueous suspensions thereof, for example Ludox-HS-40 sol available from E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del., silicic acid, alkali-metal silicate, or any combination thereof.

The preferred source of silicon is a silica sol or a combination of silica sol
25 with precipitated or fumed silica.

Types of silica sols used to form a bound catalyst for use in alcohol dehydration process are commercially available as aquasols or organosols containing dispersed colloidal silica particles. For example, sodium silicate can be

used as a silica sol. Otherwise, a silica gel, fumed or pyrogenic silica may also be used to provide a silica binder in the molecular sieve catalyst. Silicic acid is another possible source of silica. Advantageously, the binder contains low amount of sodium below 1000 ppm.

5 Clays are known to be essentially inert under a wide range of reaction conditions. Suitable clays include commercially available products such as kaolin, kaolinite, montmorillonite, attapulgite, saponite, and bentonite. These clays can be used as mined in their natural state, or they may also be employed in highly active forms, typically activated by an acid treatment procedure. Commercial suppliers of
10 these clays include Thiele Kaolin Company, American Colloidal Co., and others.

Clays contribute to strength as a binder enhancing the attrition resistance properties of the catalyst particles, and clays in combination with binders contribute to the hardness of the particles. Clays also start as small particles and have a higher density, such that when combined with the molecular sieve and binder
15 provide for denser particles, imparting the desirable characteristic of higher density.

Clays are used in this process to form a hardened product include, but are not limited to, kaolin, kaolinite, montmorillonite, saponite, bentonite, and halloysite.

In an embodiment, the binder material is often, to some extent, porous in
20 nature and may be effective to promote the desired conversion of ethanol to ethylene. The binder might be a single amorphous entity, or a blend of two or more individual amorphous compounds.

In a related embodiment, the catalyst (zeolite +binder) has a volume of the pore between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g, advantageously between 0.25
25 and 1 cc/g preferably at least 0.26 cc/g, the most preferable between 0.27-0.92 cc/g.

In an embodiment, the binder material possesses acid properties and may also promote conversion of the ethanol.

In referring to these types of binders that may be used, it should be noted that the term silica-alumina does not mean a physical mixture of silica and alumina but means an acidic and amorphous material that has been cogelled or coprecipitated. This term is well known in the art and is described, for example, in
5 US-A-3,909,450 B1; US-A-3,274, 124 B1 and US-A-4,988,659 B1. In this respect, it is possible to form other cogelled or coprecipitated amorphous materials that will also be effective as either binder or filler materials. These include silica-zirconias, silica-thorias, silica-beryllias, silica-titanias, silica-alumina-thofias, silica-alumina-zirconias, alurninophosphates, mixtures of these, and the like.

10 In another embodiment, catalyst contains alumina materials such as aluminum oxyhydroxide, γ -alumina, boehmite, diaspore, and transitional aluminas such as α -alumina, β -alumina, γ -alumina, δ -alumina, ϵ -alumina, κ -alumina, and ρ -alumina, aluminum trihydroxide, such as gibbsite, bayerite, nordstrandite, doyleite, and mixtures thereof.

15 It is desirable to provide a catalyst having a good crush strength. This is because in commercial use, it is desirable to prevent the catalyst from breaking down into powder-like materials. Such oxide binders have been employed normally only for the purpose of improving the crush strength of the catalyst.

20 The catalyst composition may be prepared, as indicated above, by any of the methods described in the art. Advantageously, however, the catalyst particles are combined with the binder material initially by dry-mixing, then in a liquid, preferably water, preferably with a plasticizer, to yield a paste.

25 As plasticizer (shaping additive), there may be mentioned one that will be decomposed during any subsequent heat treatment, e.g., calcination. Suitable materials for this purpose include, for example, alkylated cellulose derivatives, hydroxyethylcellulose (HEC), tylose, ammonium alginate, polyvinyl pyrrolidone, glycerol, and polyethylene glycol.

94

In addition to enhancing the catalyst strength properties, the binder material allows the molecular sieve crystallite powder to be bound into larger particle sizes suitable for commercial catalytic processes. The formulation of the mixture b) may be formed into a wide variety of shapes including extrudates, spheres, pills, and the like.

The uniformly mixed paste may subsequently be shaped, for example by spray drying to yield microspheres, pelletizing or, preferably, by extrusion.

The paste is then extruded, for example in a piston extruder, into strings, for example cylindrical, dried, again calcined, and chopped into pieces of a desired length.

As regards the proportions of the zeolite, the one or more binders and shaping additives, advantageously the proportion of the zeolite is from 5 to 95w% of the catalyst. The catalyst comprises the zeolite and at least a component selected among one or more binders and shaping additives. The amount of zeolite which is contained in the catalyst ranges more advantageously from 15 to 90 weight percent of the total catalyst, preferably 20 to 85 weight percent of the catalyst.

Once the molecular sieve catalyst composition is shaped, and in a substantially dry or dried state, a heat treatment, for example calcination, is advantageously performed to harden and/or activate the composition. Therefore the heat treatment is preferably carried out at a temperature of at least 400°C, for a period of from 1 to 48 hours. Calcination may be carried out, for example, in a rotary calciner, fluid bed calciner, or a batch oven.

As regards the ion-exchange of step c), purpose is to get advantageously a formulated zeolitic molecular sieve with an inert binder before subjecting in a contact with a phosphatation agent having less than 1000 wppm of alkali & alkali-earth metals, Na, K, Fe as well as less than 200 ppm of

red-ox & noble elements such as Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. This may be achieved by an optional back ion-exchange step known per se.

Although in principle mixing with the binder and ion exchange may be carried out in any order, advantageously ion exchange is performed after shaping but before phosphorus introduction.

The ion exchange step is performed on shaped calcined catalyst before or after the steaming step d).

As regards the steaming of step d), it is also known as the pre-steaming by reference to the final steaming of step i). The treatment is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, more preferably from 0,05 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ^{27}Al MAS NMR or TPD NH_3 .

As regards the introduction of P of step e), said introduction of phosphorus can be performed under reduced or atmospheric pressure at temperature from 10 to 400°C. A non-limiting source of phosphorus can be provided in aqueous or non-aqueous medium.

In an embodiment, the non-aqueous medium is selected from the group containing ethanol, methanol or other alcohols.

The preferred techniques are impregnation and chemical vapour deposition.

These techniques imply a minimum waste to treat and allow maintaining substantially all phosphorus on the catalyst.

5 In an embodiment, the catalyst precursor is treated by a source of phosphorus injected into a steam flow. In this case, the phosphatation is performed under mild steaming condition with a steam flow containing phosphorus at 100-400°C.

10 In an embodiment, the phosphorus is introduced by a treatment of the catalyst precursor (zeolite + binder) in a solution containing a source of phosphorus at temperature 25-100°C for 0.1-96h followed by filtering or evaporation.

15 In a preferred embodiment the incipient wetness impregnation techniques is used. In this the phosphorus is introduced via impregnation using a limited amount of liquid water which is subjected to a contact with catalyst. This method is also known as the dry impregnation.

20 Incipient wetness (IW) or incipient wetness impregnation (IWI) is a commonly used technique for the synthesis of heterogeneous catalysts. Typically, the precursor (phosphorus-containing compounds) is dissolved in an aqueous or organic solution. The volume of solution, which is used for dissolution of the precursor, is substantially the same as the pore volume of catalyst precursor containing both binder and zeolite. Then the precursor-containing solution is added to a catalyst precursor. Capillary action draws the solution into the pores. The catalyst can then be dried and calcined to drive off the volatile components within the solution, depositing the phosphorus on the catalyst surface.

25 The sample before impregnation can be dried or calcined. The impregnation could be performed at room or elevated temperature.

The adsorption capacity is typically measured by impregnating the dried extruded zeolite with water until the zeolite was completely wet. Weighing the zeolite before and after impregnation gives the absorption capacity:

$$\text{Absorption capacity}(\%) = \frac{\text{weight after impregantion} - \text{dry weight}}{\text{dry weight}} * 100$$

In an embodiment, H_3PO_4 solution is used for impregnation.

Advantageously, a mixture of H_3PO_4 with their ammonium salts providing
5 a pH of the aqueous solution higher than 2.0 is used for impregnation

In an embodiment, the sources of phosphorus are substantially metal free
components, for example H_3PO_4 , ammonium phosphates or organic P-
compounds. "substantially metal free" means a metal proportion with has no
adverse effect on the P introduction. By way of example this proportion can be
10 below 1000 wppm.

The amount of phosphorus on the catalyst can be from 0.5 to 30 wt%, but
preferably from 0.5 to 9 w%.

15 In an embodiment, the phosphatation step is performed before or
simultaneously with introduction of metal oxides.

As regards step f), the introduction of metal oxides, advantageously said
metals are selected among alkaline earth or rare earth metals. The alkaline earth
20 or rare earth metal M is preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba,
La, Ce. More preferably, M is an alkaline earth metal. Most preferably, M is Ca.
Particularly in the case of P-modification via steaming and leaching, M can be a
rare earth metal such as La and Ce.

25 The M-containing component is preferably in the form of an organic
compound, a salt, hydroxide or oxide. The compound is preferably in a solubilized
form when bringing it into contact with the molecular sieve. Alternatively, the

solution of the M-containing compound can be formed after bringing the molecular sieve in contact with said compound.

Possible M-containing compounds include compounds such as sulphate, formate, nitrate, acetate, halides, oxyhalides, borates, carbonate, hydroxide, oxide and mixtures thereof.

Those M-containing compounds, which are poorly water-soluble, can be dissolved to form a well-solubilized solution by heating and/or by modifying the pH of the solution by addition of phosphoric, acetic or nitric acid or corresponding ammonium salts of said acids.

As regards step g), a washing step can be envisaged. In accordance with the present invention, the catalyst is treated with water for a period of time from 0.1 to 48 hours, preferably for a period of time from about 0.5 to 36 hours and most preferably from about 1 to 24 hours. The water was at a temperature between about 20°C and 180°C, preferably between about 20°C and 100°C and most preferably between about 25°C and 60°C. By way of example the water can be at 30°C. Following the water treatment, the catalyst may be dried at about >60° C. Optionally, the water can contain at least one dissolved solid selected from the group consisting of ammonium chloride, ammonium phosphate, ammonium sulfate, ammonium acetate, ammonium carbonate, ammonium nitrate and mixtures thereof.

As regards step h), said calcination can be made in air or an inert gas, typically at a temperature of from 350 to 900°C for a period of from 1 to 48 hours. Optionally the air or an inert gas may contain steam in concentration from 10 to 90 vol%.

As regards step i), it is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. In an embodiment it is performed by steaming at temperature above 600, more preferably from 625 to 800°C and still more preferably from 700 to 800°C. In another embodiment it is performed in the range 420 to 600°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, preferably from 0,05 to 50 hours, more preferably for at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours.

One skilled in the art will also appreciate that the olefins made by the dehydration process of the present invention can be, by way of example, polymerized. When the olefin is ethylene it can be, by way of example,

polymerized to form polyethylenes,

dimerized to butene and then isomerised to isobutene, said isobutene

reacting with ethanol to produce ETBE,

dimerized to butane followed by reacting with ethylene via metathesis to produce propylene;

converted to propylene over metal, acid or bifunctional catalyst, used for alkylation of benzene to form ethyl-benzene,

dimerised to 1-butene, trimerised to 1-hexene or tetramerised to 1-octene, said alpha-olefins comonomers are further reacted with ethylene to produce polyethylene

dimerised to 1-butene, said 1-butene is isomerised to 2-butene and said 2-butene is further converted with ethylene by metathesis reaction into propylene and said propylene can be polymerised to polypropylene,

converted to ethylene oxide and glycol or

converted to vinyl chloride.

The present invention relates also to said polyethylenes, polypropylene, propylene, butene, hexane, octene, isobutene, ETBE, vinyl chloride, ethylene oxide and glycol.

100

[Examples]

EXAMPLE 1

5

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (contained 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

- 10 The extruded sample was dried for 2h at 140°C, calcined for 2h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam.

Steamed solid was incipient wetness impregnated with an aqueous solution of phosphoric acid to introduce about 3wt% of phosphorus to the catalyst. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

- 15 Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of calcium nitrate obtained by dissolution of calcium carbonate to introduce about 1wt% of calcium to the solid. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Resulted catalyst containing 2.8wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 600°C for 2h in 100% of steam. The sample is hereinafter identified as

- 20 sample A.

Resulted catalyst containing about 2.8wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 750°C for 1h in 100% of steam. The sample is hereinafter identified as sample B.

- 25 Catalyst tests were performed on 1 ml of catalyst grains (35-45 meshes) loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture

25wt%EthOH/75wt% H₂O was subjected to a contact with catalyst described in the example 1 in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are given in table 1 hereunder. The values are the weight percents on carbon basis.

Example 2

5

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (containing 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

10

The extruded sample was dried for 16h at 110°C, calcined for 10h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam.

15

Steamed shaped zeolite was then contacted with an aqueous solution of H₃PO₄ (85%wt) for 2h under reflux condition (4ml/1g zeolite). Then 1 g of CaCO₃ was introduced. After stirring during 30min, the system is cooled down at room temperature and the excess of solution is removed by filtration without washing. The recovered solid is dried at 110°C for 16h followed by steaming at 600°C for 2h in 100% of steam.

20

Resulted catalyst contained about 1.7wt% of phosphorus and 0.4wt% of calcium. The sample is hereinafter identified as sample C

25

The performances of the catalyst were then evaluated under the same operating conditions as described above, using 1 ml of catalyst (35-45 mesh) loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture of 25wt%EthOH/75wt% H₂O has been processed on catalyst C, in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are given in table 1. The values are the weight percents on carbon basis.

EXAMPLE 3

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (containing 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

- 5 The extruded sample was dried for 16h at 110°C, calcined for 10h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam.

12g of steamed solid was incipient wetness impregnated with an aqueous solution containing 1.54g of NH₄H₂PO₄. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

- 10 Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of calcium nitrate obtained by dissolution of 0.3g calcium carbonate in nitric acid. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

- 15 Resulted catalyst contained about 2.54wt% of phosphorus and 0.82wt% of calcium. The sample is hereinafter identified as sample D.

- 20 The performances of the catalyst were then evaluated under the same operating conditions as described above, using 1 ml of catalyst (35-45 mesh) loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture of 25wt%EtOH/75wt% H₂O has been processed on catalyst D, in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are given in table 1. The values are the weight percents on carbon basis.

Table 1

Sample	A	B	C	D
P (bara)	2	2	2	2
T (°C)	380	380	380	380
WHSV (H-1)	7	7	7	7
EtOH conversion (% wt CH2)	99.9	99.8	99.9	99.9
DEE	0.0	0.0	0.0	0.0
Acetaldehyde	0.31	0.17	0.17	0.13
EtOH	0.10	0.20	0.05	0.05
Yield on C-basis (%wt CH2)				
CH4	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.13	0.06	0.11	0.12
C2=	97.9	99.0	97.3	97.4
C3=	0.56	0.07	0.7	0.8
C4+ olef	0.86	0.48	1.6	1.4
Unknown	0.10	0.06	0.07	0.08
Selectivity on C-basis (%wt CH2)				
C2=	98.0	99.20	97.4	97.4
C2's cut purity (%)	99.87	99.94	99.88	99.87

CLAIMS

- 1 Use of a catalyst to convert at least an alcohol into light olefins in a
5 dehydration process wherein said catalyst comprises a phosphorus modified
zeolite and is made by a method comprising the following steps in this order,
a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the
structure, optionally steaming said zeolite,
b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among
10 one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
c) optionally making a ion-exchange,
d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c)
e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of
phosphorus,
15 f) optionally introducing metal oxides, optionally simultaneously with step e),
g) optionally washing the catalyst,
h) optionally calcinating the catalyst,
i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.
- 20 2 Use according to claim 1 wherein the shaped zeolite (or molecular
sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium.
- 3 Use according to claim 2 wherein the shaped zeolite (or molecular
sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm
25 of potassium and less than 1000 wppm of iron.
- 4 Use according to any one of the preceding claims wherein the
alcohol has two or more carbon atoms.

5 Use according to any one of the preceding claims wherein the zeolite is selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

5 6 Use according to claim 5 wherein the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

10 7 Use according to claim 5 wherein the zeolite is MFI with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

8 8 Use according to any one of the preceding claims wherein at step d) the treatment is performed in the range 420 to 870°C.

15 9 Use according to any one of the preceding claims wherein at step e) the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 30 wt%.

10 10 Use according to claim 9 wherein the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 9 w%.

20 11 Use according to any one of the preceding claims wherein at step f) the metal is an alkaline earth or rare earth metal M preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce.

25 12 Use according to any one of the preceding claims wherein at step i) the treatment is performed in the range 625 to 870°C.

13 Use according to any one of claims 1 to 11 wherein at step i) the treatment is performed in the range 420 to 600°C.

14 Use according to any one of the preceding claims wherein the catalyst, zeolite+binder, has a volume of the pores between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g.

- 5 15 Use according to any one of the preceding claims wherein the phosphorus introduction of step e) is made by incipient wetness (IW) or incipient wetness impregnation (IWI).

107

ABSTRACT

The present invention relates to the use of a catalyst to convert at least an alcohol into light olefins in a dehydration process wherein said catalyst comprises a phosphorus modified zeolite and is made by a method comprising the following steps in this order,

- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite,
- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- c) optionally making a ion-exchange,
- d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c),
- e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- f) optionally introducing metal oxides, optionally simultaneously with step e),
- g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2012/064579

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
Zone Industrielle C
B-7181 Seneffe (Feluy)
BELGIQUE

Date of mailing (day/month/year)

30 August 2012 (30.08.2012)

Applicant's or agent's file reference

F-1286-WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2012/064579

International filing date (day/month/year)

25 July 2012 (25.07.2012)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

E-mail address

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

DATH, Jean-Pierre

BE

BE

Rue d'Ath 53

Telephone No.

7970 Beloeil

Facsimile No.

Belgium

E-mail address

☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

The person identified in Box 2 has been added as applicant for US only and inventor for all designated States.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☒ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Buloz Isabel

Facsimile No. +41 22 338 89 70

e-mail pt06.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 06

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
Zone Industrielle C
B-7181 Seneffe (Feluy)
BELGIQUE

Date of mailing (day/month/year) 22 August 2012 (22.08.2012)	
Applicant's or agent's file reference F-1286-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2012/064579	International filing date (day/month/year) 25 July 2012 (25.07.2012)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 03 August 2011 (03.08.2011)
Applicant TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY 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.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
03 August 2011 (03.08.2011)	11290360.4	EP	16 August 2012 (16.08.2012)

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 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 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 Agnès Wittmann-Regis e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
Facsimile No. +41 22 338 89 70	

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0017316

Bogotá D.C., Febrero 13 de 2014 - 13:46:27

RECIBIDO DE : POSSE HERRERA & RUIZ S.A

NI 830.122.196

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	15372	10/02/2014		10.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	603171693	12/02/2014	6.551.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
			\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-038375- -00000-0000

Fecha: 2014-02-24 14:42:31 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 111

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

Febrero 13 de 2014 - 13:46:29

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0020861

Bogotá D.C., Febrero 24 de 2014 - 14:30:57

RECIBIDO DE : POSSE HERRERA & RUIZ S.A.

NI 830.022.196

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	650554844	17/02/2014	2.766.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
13 50005-01-01	SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	403.000.00
				\$403.000.00

SON: **CUATROCIENTOS TRES MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable:

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-038375- -00000-0000

Fecha: 2014-02-24 14:42:31
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 111 112

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

Febrero 24 de 2014 - 14:30:58



No. 14-038375- -00000-0000

Fecha: 2014-02-24 14:42:31 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 111 **112**

112

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UT ☐

- ☐ 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 ☐