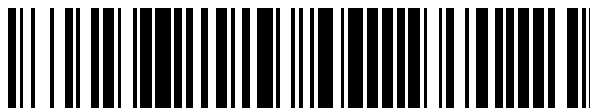


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 817**

21 Número de solicitud: 201330225

51 Int. Cl.:

**B01J 23/30** (2006.01)

**B01J 27/182** (2006.01)

**C07C 41/01** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**20.02.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**25.09.2014**

Fecha de la concesión:

**23.06.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**30.06.2015**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2014/070127**

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)  
Serrano nº 117  
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ROJAS MUÑOZ, Sergio;  
OJEDA PINEDA, Manuel;  
LADERA GALLARDO, Rosa María y  
GARCÍA FIERRO, Jose Luis**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **CATALIZADOR HETEROPOLIÁCIDO SOPORTADO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y UTILIZACIÓN**

57 Resumen:

El objeto de la invención son varios catalizadores heteropoliácidos soportados, su procedimiento de obtención y su uso como catalizador ácido en procesos de fase heterogénea, en concreto en la producción de dimetil éter a partir de metanol. Al soportar los catalizadores heteropoliácidos en sólidos inorgánicos mediante la técnica de impregnación se consigue que el área de los heteropoliácidos (muy baja en su forma pura) aumente drásticamente y, por tanto, se favorezcan los procesos catalíticos en fase heterogénea. Este proceso de síntesis no es complicado y es fácilmente escalable. Estos catalizadores son extremadamente activos y selectivos en la producción de dimetil éter a temperaturas sensiblemente inferiores a las de los catalizadores usados en el proceso industrial. La producción de dimetil éter tiene un rendimiento de casi el 100% y la desactivación es muy baja.

ES 2 498 817 B1

**CATALIZADOR HETEROPOLIÁCIDO SOPORTADO, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN  
Y UTILIZACIÓN**

**DESCRIPCIÓN**

5

**SECTOR DE LA TECNICA Y OBJETO DE LA INVENCION**

El objetivo de la invención son varios catalizadores heteropoliácidos soportados, su procedimiento de obtención y su uso como catalizador ácido en procesos de fase heterogénea, en concreto en la producción de dimetil éter a partir de metanol. Al soportar los catalizadores heteropoliácidos en sólidos inorgánicos mediante la técnica de impregnación se consigue que el área de los heteropoliácidos (muy baja en su forma pura) aumente drásticamente y, por tanto, se favorezcan los procesos catalíticos en fase heterogénea. Este proceso de síntesis no es complicado y es fácilmente escalable. Estos catalizadores son extremadamente activos y selectivos en la producción de dimetil éter a temperaturas sensiblemente inferiores a las de los catalizadores usados en el proceso industrial. La producción de dimetil éter tiene un rendimiento de casi el 100% y la desactivación es muy baja.

La presente invención se enmarca dentro del sector químico concretamente en el desarrollo de catalizadores para la transformación del gas de síntesis y sus derivados tales como el metanol en otros productos para diferentes aplicaciones. Más específicamente en la producción de dimetil éter con posibles aplicaciones como disolvente, agentes propelentes y de especial significación en el sector de combustibles para aplicaciones estacionarias y de transporte.

**ESTADO DE LA TECNICA**

Las propiedades ácidas Brønsted y/o Lewis de materiales tales como las zeolitas, los sílico-alúmino-fosfatos (SAPO) o la alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) son empleadas a nivel industrial para reacciones tales como el reformado de hidrocarburos, la isomerización de olefinas o las reacciones de deshidratación de alcoholes superiores. Un tipo de materiales con propiedades ácidas tipo Brønsted son los denominados heteropoliácidos (HPA). Algunos de estos heteropoliácidos puros han sido usados para catalizar reacciones de esterificación, oxidaciones selectivas, la reacción de Friedel-Crafts y reacciones de isomerización. También

se conoce su actividad para la deshidratación de metanol. Concretamente cabe citar las siguientes reacciones; hidratación de propeno, n-buteno e isobuteno y en la oxidación de metracroleína a ácido metacrílico.

- 5 Los heteropoliácidos son materiales ácidos tipo Brønsted, con una elevada fortaleza ácida comparable a la de  $\text{HClO}_4$  y  $\text{CF}_3\text{COOH}$ . Estos HPA son polioxometalatos compuestos por elementos de los grupos 5 o 6 de la tabla periódica, principalmente Mo, W o V siendo el heteroátomo más habitual bien P o bien Si. Presentan varias estructuras, entre ellas, la más estable es la tipo Keggin. Generalmente se representan por la fórmula  $\text{H}_{8-n}[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]$  en la
- 10 que X es el átomo central ( $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Co}^{2+}$ ), n es el estado de oxidación y M es el ion metálico  $\text{W}^{6+}$  o  $\text{Mo}^{6+}$ . Estos polioxoaniones están estabilizados por protones (su número dependerá del estado de oxidación) que estabilizan la unión entre HPA que forman la estructura cristalina.
- 15 Los materiales HPA presentan una elevada acidez Brønsted lo que les confieren interesantes propiedades catalíticas pero presentan varios problemas asociados a su estructura, acidez y estabilidad. Para empezar su elevada fortaleza ácida les hace desactivarse por la formación de depósitos de carbono. Además su estabilidad térmica es relativamente baja ya que la estructura Keggin se destruye a temperaturas entre 375 – 465
- 20 °C dependiendo del átomo central. Por último presentan una muy baja área superficial. Con objeto de mejorar algunas de estas propiedades se ha propuesto soportar los HPA en sólidos inorgánicos tales como tamices moleculares, zeolitas,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , carbón, AlPO y MCM41.
- 25 Los métodos de síntesis comúnmente utilizados para depositar HPA en los distintos soportes son síntesis térmicas o procesos de impregnación a partir de disoluciones acuosas o alcohólicas del HPA. Así, por ejemplo, en Pizzio (L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco, E.N. Alesso, M.R. Torviso, B. Lantaño, G.Y. Moltrasio and J.M. Aguirre “C-alkylation reactions catalyzed by silica-supportedKeggin heteropolyacids”, Applied Catalysis
- 30 A: General 287 (2005) pp 1–8) y Kozhevnikov (I.V. Kozhevnikov, “Friedel–Crafts acylation and related reactions catalyzed by heteropoly acids”, Applied Catalysis A: General 256 (2003) ppc3–18). se soportan varios HPA tipo Keggin en diferentes soportes mediante la técnica de impregnación. En estos casos el área/rendimiento de estos catalizadores no es muy alto y no han sido utilizados para la síntesis del dimetil éter a baja temperatura.

En algunos casos se emplean procesos térmicos posteriores para activar la fase activa del HPA tales como la reducción a temperatura controlada. Si bien la naturaleza de la fase activa del HPA en el proceso de síntesis de DME a partir de metanol no es conocida, se ha comprobado en esta patente que los catalizadores que mejor funcionan son los que

5 mantienen la estructura del HPA original tras ser depositados en los soportes.

La patente US005475178A (a Mobil Oil Corp.) reporta la síntesis de HPA soportados como catalizadores ácidos en reacciones como la isomerización de parafinas y la alquilación de aromáticos. La patente se centra en la síntesis y uso de M41S (entre los cuales se puede

10 encontrar la MCM41) como soporte.

La patente US005300703A reporta la síntesis de alquil fenoles usando catalizadores ácidos basados en HPA con ión central Mo y soportados en sólidos inorgánicos y destaca el uso del TiO<sub>2</sub>.

15

La patente US006956134B2 (a The Regents of the University of California) reporta el uso de HPA de Mo and V soportados como catalizadores de oxidación de metanol, DME o sus mezclas. Como soportes utiliza SiO<sub>2</sub> de alta área o ZrO<sub>2</sub> o sus mezclas. Los catalizadores más activos tienen una monocapa de HPA lo que equivale a 0.7 Ku/nm<sup>2</sup>. La síntesis de los

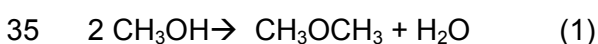
20 catalizadores se ha realizado mediante impregnación.

El dimetil éter (DME CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>) es el éter más simple y está siendo considerado en la actualidad como uno de los sustitutos/aditivos más importantes para combustibles fósiles y para sustituir al LPG. Las propiedades físicas del DME son parecidas a las del LPG lo que

25 facilita su manejo. Tiene un índice de cetano 55–60 por lo que es considerado como un posible sustituto del combustible diesel (cetano 50–55). A nivel industrial sus principales aplicaciones son i) Blend de LPG; ii) sustituto del combustible diesel; iii) combustible en turbinas y iv) intermedio químico en la síntesis de olefinas y gasolinas. La demanda global de DME se estima en unas 3 millones de toneladas métricas por año en 2011 y se espera

30 un crecimiento hasta un valor de 7 millones de toneladas métricas en el 2015.

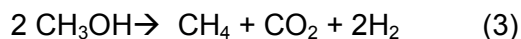
La síntesis de dimetil éter a nivel industrial puede realizarse a partir de la deshidratación de metanol; proceso tradicional (1) o bien directamente desde gas de síntesis (2).





La reacción (1) se lleva a cabo a nivel industrial usando catalizadores ácidos, preferiblemente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  operando a temperaturas de alrededor de 250 °C (proceso Topsoe).

5 En estas condiciones de trabajo, y dada la elevada exotermicidad de los procesos involucrados además de formarse dimetil éter DME ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) se puede formar metano (3), hidrocarburos y depósitos de coque que desactiven el catalizador



10

La producción de DME a partir de syngas (2) conlleva el uso de catalizadores bifuncionales generalmente producidos a partir de la mezcla física de dos fases, una fase activa en la producción de metanol a partir de gas de, típicamente conteniendo Cu/ZnO y una fase activa para la deshidratación de metanol, típicamente un catalizador ácido. En este contexto catalizadores basados en mezclas físicas HPA-Cu/ZnO o incluso HPA soportados en Cu/ZnO son activos en la síntesis de DME a partir de gas de síntesis.

15

La patente US005753716A (to Air Products and Chemicals, Inc.) reporta la síntesis de metanol y DME a partir de gas de síntesis usando catalizadores ácidos tipo alúmino-fosfato de acidez moderada para evitar la formación de coque.

20

Ciftci (A. Cifti, D. Varisli, K. C. Tokay, N. Asl Sezgi and T. Dogu “Dimethyl ether, diethyl ether & ethylene from alcohols over tungstophosphoric acid based mesoporous catalysts” Chemical Engineering Journal Volumes 207–208, 1 October 2012, pp 85–93) reporta la síntesis de DME y DEE (dietil eter) a partir de ácido tungstofosforico soportado en MCM-41 de 1000  $\text{m}^2/\text{g}$  de BET area. La preparación de los catalizadores se ha llevado a cabo mediante rutas hidrotermales y calcinación de los materiales secos as 500 °C e impregnación. La síntesis de DME y DEE a partir de metanol o etanol se lleva a cabo entre 150 – 250 °C alcanzando altas conversiones y selectividades. No se reportan datos de durabilidad ni estabilidad de los catalizadores

30

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En esta invención se describen catalizadores HPA y su procedimiento de fabricación basado en un proceso de impregnación evitando tratamientos térmicos tales como rutas de

35

síntesis hidrotermales o tratamientos térmicos post síntesis en aire, N<sub>2</sub> o H<sub>2</sub> u otros gases. La clave del proceso de fabricación del catalizador consiste en depositar el heteropoliácido sobre la superficie del soporte de tal forma que no se destruya la estructura del heteropoliácido. Los catalizadores heteropoliácidos soportados en sólidos inorgánicos mediante la técnica de impregnación descrita en esta invención consiguen tener una área (muy baja en su forma pura) que aumenta drásticamente y, por tanto, se favorecen los procesos catalíticos en fase heterogénea. Así, se han preparado diversas series de catalizadores basados en HPA soportados en los diferentes soportes con diferentes cargas de HPA en el soporte. La densidad superficial del HPA soportado se puede expresar como número de unidades Keggin por área BET del soporte (calculada mediante isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> empleando el método Brunauer-Emmett-Teller) del soporte.

El uso de estos catalizadores heteropoliácidos soportados en la síntesis del dimetil éter a partir de metanol posee la ventaja de realizarse en condiciones suaves de reacción, típicamente entre 140 – 180 °C y presión 1 – 10 bar, estas temperaturas de producción son inferiores a las utilizadas actualmente en estos procesos (alrededor de 250 °C). Los catalizadores basados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no son activos en la producción de DME a partir de la deshidratación de metanol en temperaturas por debajo de los 180 °C. Al trabajar a altas temperaturas se producen reacciones secundarias, tales como la producción de coque, que desactivan al catalizador

La producción de DME con los heteropoliácidos soportados objetos de esta invención alcanza valores de conversión entre 10 - 90 % X<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> con una selectividad mayor del 95 % hacia DME en todos los casos y un balance de carbono superior al 95 % lo que indica que no hay formación de productos secundarios. La desactivación del catalizador es muy lenta, llegando a ser estable durante más de 600 h en operación en continuo.

Constituye un objeto de la presente invención los catalizadores heteropoliácidos (HPA) soportados en sólidos de alta área de fórmula general:

30  $H_m X W_{12} O_{40} / Y O_n$

en la cual

X = P o Si

Y = Si, Zr ó Al

m = 3 si X = P

35 m = 4 si X = Si

$n = 2$  si  $Y = \text{Si}$  o  $\text{Zr}$

$n = 1.5$  si  $Y = \text{Al}$

caracterizados porque:

- 5 - el % en peso del HPA respecto al conjunto HPA + soporte está comprendido entre 14 y 85 %
- la carga superficial de HPA está comprendida entre 0.9 y 9.0 unidades Keggin (Ku) por  $\text{nm}^2$  de soporte.
- el área superficial BET de los soportes está comprendido entre 39 y 147  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 10 - el área superficial BET de los catalizadores HPA soportados está comprendida entre 8 y 56  $\text{m}^2/\text{g}$ .

El catalizador HPA se soporta en sólidos de alta área incluyendo óxidos inorgánicos que se seleccionan entre  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- 15 En una realización preferente el catalizador HPA soportado es  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , y se soporta sobre  $\text{SiO}_2$  con un 75 % en peso de HPA y un área BET de 46  $\text{m}^2/\text{g}$  o se soporta sobre  $\text{ZrO}_2$  con un 73 % en peso de HPA y un área BET de 23  $\text{m}^2/\text{g}$  o se soporta sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 46 % en peso de HPA y un área BET de 56  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- 20 En otra realización preferente el catalizador HPA soportado es  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , y se soporta sobre  $\text{SiO}_2$  con un 76 % en peso de HPA y un área BET de 42  $\text{m}^2/\text{g}$  o se soporta sobre  $\text{ZrO}_2$  con un 74 % en peso de HPA y un área BET de 27  $\text{m}^2/\text{g}$  o se soporta sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 46 % en peso de HPA y un área BET de 49  $\text{m}^2/\text{g}$ .

- 25 Otro objeto de la invención es el procedimiento de obtención de un HPA caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- a) preparación de una disolución alcohólica del HPA en una proporción pesoHPA/Volumen de alcohol comprendida entre 0.1 g/ml y 6.0 g/ml,
- b) impregnación de la disolución preparada en la etapa anterior sobre el soporte sólido de alta área en una relación de concentraciones de HPA/sólido comprendida entre el 14 % y el 85 %, 30
- c) envejecimiento del complejo soporte sólido/disolución durante un periodo de tiempo comprendido entre 6 y 24 h a una temperatura entre 20 y 50 °C particularmente a 25 °C,

d) recuperación del catalizador sólido por filtración y evaporación de todo el disolvente mediante secado a una temperatura comprendida entre 25 y 100 °C, particularmente 60 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 12 y 24 h.

Otro objeto de la invención es el uso de los catalizadores HPA soportados para la síntesis de dimetil éter (DME) a partir de metanol.

En una realización preferente de la invención el uso de los catalizadores HPA soportados para la síntesis de dimetil éter (DME) a partir de metanol comprende las siguientes etapas:

a) introducción del catalizador en un reactor de lecho fijo a una concentración comprendida entre 0.075 g<sub>cat</sub>/g<sub>SiC</sub> y 0.125 g<sub>cat</sub>/g<sub>SiC</sub>, particularmente 0.100 g<sub>cat</sub>/g<sub>SiC</sub>,

b) tratamiento térmico del catalizador en N<sub>2</sub> a una temperatura comprendida entre 200 y 250 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 0.5 y 2.0 h, particularmente a 220 °C durante 1.0 h,

c) alimentación de un flujo de metanol/N<sub>2</sub> precalentado a 120°C y con una concentración de metanol comprendida entre 10 y 20 % y a una velocidad espacial comprendida entre 10000 y 15000 ml/h·g<sub>cat</sub> preferentemente 13 % y 14000 ml/h·g<sub>cat</sub>,

d) desarrollo de la reacción a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 140 y 200 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 25 h y con tiempos de contacto comprendidos entre 0.1 y 1.0 s.g.cm<sup>-3</sup>., obteniéndose valores de conversión de metanol comprendidos entre 20 y 90 %.

En una realización más particular se emplea H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportado sobre SiO<sub>2</sub> con una carga superficial de 4.5 Ku/nm<sup>2</sup>.

## DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los catalizadores HPA, objeto de la presente invención, se han soportado sobre SiO<sub>2</sub> (BASF D11-11; 128 m<sup>2</sup>/g), ZrO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, nanopowder; 39 m<sup>2</sup>/g) y γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Condea, Puralox NWA-15; 147 m<sup>2</sup>/g). El área BET de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> está entre 8 y 15 m<sup>2</sup>/g, típicamente 8 m<sup>2</sup>/g. Las concentraciones de H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> o de H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> en etanol se ajustaron para obtener cargas superficiales de cada HPA comprendidas entre 0.5–9.0 unidades Keggin (Ku) por nm<sup>2</sup> de soporte, preferiblemente 4.5 Ku/nm<sup>2</sup>. Debido a los diferentes valores de área superficial BET de los soportes, el contenido másico de HPA necesario para preservar una cantidad superficial fija de unidades Keggin superficiales varía en cada caso entre 14 – 85 wt.%.



- Los catalizadores HPA de la presente invención preservan la estructura Keggin tras la impregnación de la misma en el soporte como demuestran los difractogramas de rayos X de las muestras y los espectros Raman. En particular, todos los espectros Raman de los HPA soportados muestran bandas a 1007, 992 y 982  $\text{cm}^{-1}$  que aparecen en los espectros Raman tanto de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  como de  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  y que se asignan a las vibraciones simétrica y asimétrica de enlaces terminales  $\text{W}=\text{O}$  y a la vibración de los enlaces puente tipo  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ . Estas bandas no aparecen en ninguno de los soportes usados,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 10 A modo de ejemplo se muestra en la Tabla 1 la composición y las áreas BET de los HPA soportados sobre diferentes soportes tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  con un contenido de unidades Keggin en todos los catalizadores que contienen 4.5  $\text{Ku}/\text{nm}^2$ . El área BET de los catalizadores HPA soportados viene dada por el área BET de los soportes y por la cantidad de HPA utilizada para su síntesis. A medida que aumenta esta, el área disminuye.

15

Tabla 1

| <b>Catalizador</b>               | <b>Composición<br/>(% en peso de<br/>HPA)</b> | <b>Área BET<br/>(<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b> |
|----------------------------------|---|--|
| 4.5HPW/ $\text{SiO}_2$           | 75  | 46   |
| 4.5HPW/ $\text{ZrO}_2$           | 73  | 23   |
| 4.5HPW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 46  | 56   |
| 4.5HSiW/ $\text{SiO}_2$          | 76  | 42   |
| 4.5HSiW/ $\text{ZrO}_2$          | 74  | 27   |
| 4.5HSiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 46  | 49   |

Otro objeto de la invención es el procedimiento de fabricación de los catalizadores HPA que comprende las siguientes etapas.

- 20 a) preparación de una disolución alcohólica del HPA con la estructura tipo Keggin basado en átomo centrales de Si o de P siendo el metal  $\text{M}=\text{W}$  ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich reagent grade o  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \times \text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich > 99.9 %), usando entre 0.1 – 6.0 g de HPA en un volumen de entre 1 – 4 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .
- b) impregnación de la disolución anterior sobre el soporte sólido de alta área.

c) envejecimiento del complejo soporte sólido/disolución durante un período de tiempo comprendido entre 6 y 24 h a una temperatura entre 20 y 50 °C, particularmente a 25 °C de tal forma que se consiga una adecuada dispersión del HPA en los soportes.

d) recuperación del catalizador sólido mediante filtración y evaporación de todo el solvente evitando tratamientos térmicos agresivos que rompan la estructura del HPA. Por ejemplo los catalizadores se obtuvieron secando a temperaturas entre 25 y 100 °C particularmente a 60 °C durante un período comprendido entre 12 y 24 h.

Los catalizadores heteropoliácidos de la invención se pueden utilizar preferentemente para su uso en la síntesis del dimetil éter a partir de metanol comprendiendo las siguientes etapas:

a) introducción del catalizador en un reactor en un reactor de lecho fijo preferentemente un reactor tubular de acero inoxidable. El lecho catalítico contiene preferentemente una concentración comprendida entre 0.075 g<sub>cat</sub>/g<sub>SiC</sub> y 0.125 g<sub>cat</sub>/g<sub>SiC</sub>, particularmente 0.100 g<sub>cat</sub>/g<sub>SiC</sub>, (pellet size 0.25 – 0.3 mm),

b) tratamiento térmico del catalizador en N<sub>2</sub> a una temperatura comprendida entre 200 y 250 °C preferentemente a 220 °C en el propio reactor durante 1.0 h,

c) alimentación entre 1 y 5 bar, preferentemente a 1 bar y precalentado a 120°C de N<sub>2</sub>/metanol con una concentración de metanol comprendida entre 10 y 20% vol, típicamente al 13% vol usando velocidades espaciales comprendidas entre 10000 y 15000 mL/h·g<sub>cat</sub> preferentemente 14000 mL/h·g<sub>cat</sub>. El metanol se introdujo con una bomba HPLC y el N<sub>2</sub> mediante controladores de flujo másico,

d) desarrollo de la reacción a presión atmosférica a temperaturas de reacción comprendidas entre 140 y 200 °C durante distintos tiempos de reacción entre 1 y 25 h y con tiempos de contacto comprendidos entre 0.24 y 0.36 s·g/cm<sup>3</sup> obteniéndose valores de conversión de metanol comprendidos entre 20 y 90 %.

Los catalizadores fueron altamente activos en la conversión de metanol, especialmente los catalizadores con cargas de 4.5 Ku/nm<sup>2</sup> y los soportados sobre SiO<sub>2</sub>. Los catalizadores más activos son los basados en ácido tungstosilícico. La reacción de producción de DME se lleva a cabo a temperaturas entre 140 – 200 °C y se analizan los productos en un cromatógrafo de gases (GC). Los catalizadores son altamente activos en la síntesis de DME a partir de metanol alcanzando conversiones entre 10 – 90 % y selectividades típicamente superiores al 95 % en la formación de DME a temperaturas de reacción inferiores a 250 °C, siendo especialmente relevante el rango de temperaturas entre 140 – 200 °C. Los catalizadores son

muy estables en el medio de reacción no observándose la formación de depósitos carbonosos (coque) ni la consiguiente desactivación de los mimos.

### DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

**Figura 1.** Espectros Raman de los diferentes HPA de Si soportados. Se incluye el HPA sin soportar ( $H_4SiW_{12}O_{40}$  como comparación)

**Figura 2.** Variación de la conversión de metanol con la temperatura para los diferentes HPA de P soportados. Se incluye el HPA sin soportar ( $H_3PW_{12}O_{40}$  como comparación)

10 **Figura 3.** Variación de la conversión de metanol con la temperatura para los diferentes HPA de Si soportados. Se incluye el HPA sin soportar ( $H_4SiW_{12}O_{40}$  como comparación)

**Figura 4.** Evolución de la conversión de metanol a DME con una selectividad en todos los casos superior al 95 % tomada a diferentes temperaturas durante diferentes tiempos en reacción.

15

### EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos se muestran para demostrar el alcance de la invención.

20 **Ejemplo 1. Síntesis de catalizadores basados en  $H_3PW_{12}O_{40}$  soportados en  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  y  $SiO_2$ .**

Una muestra de cada uno de los catalizadores se ha preparado con una carga final de 4.5  $Ku/nm^2$  usando una disolución en etanol del HPA. Por ejemplo se disolvieron entre 0.5 – 10.0 g de  $H_3PW_{12}O_{40}$  en 1 – 250 mL de etanol y se añadieron sobre 1 – 5 g de soporte manteniendo la mezcla durante 24 h a 60 °C. Posteriormente los sólidos se secaron a 60 °C durante 24 h. La composición en peso y el área superficial BET de los catalizadores aparece reflejada en la Tabla 1. La espectroscopia Raman demuestra que la estructura Keggin (12  $WO_6$  octaedros rodeados una unidad tetraédrica de  $PO_4$ ) de los HPA se mantiene intacta en el catalizador final.

30

**Ejemplo 2. Síntesis de catalizadores basados en  $H_4SiW_{12}O_{40}$  soportados en  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  y  $SiO_2$ .**

Una muestra de cada uno de los catalizadores se ha preparado con una carga final de 4.5  $Ku/nm^2$  usando una disolución en etanol de  $H_4SiW_{12}O_{40}$ . Por ejemplo se disolvieron entre 0.5 – 10.0 g de  $H_4SiW_{12}O_{40}$  en 1 – 250 mL de etanol y se añadieron sobre 1 – 5 g de soporte

35

5 manteniendo la mezcla durante 24 h a 60 °C. Posteriormente los sólidos se secaron a 60 °C durante 24 h. La composición en peso y el área superficial BET de los catalizadores aparece reflejada en la Tabla 1. La espectroscopia Raman demuestra que la estructura Keggin (12 WO<sub>6</sub> octaedros rodeados una unidad tetraédrica de SiO<sub>4</sub>) de los HPA se mantiene intacta en el catalizador final (Figura 1).

### **Ejemplo 3. Producción de DME a partir de la deshidratación de metanol con catalizadores HPW/suporte**

10 El ejemplo muestra la producción selectiva de DME a partir de la deshidratación de metanol. La síntesis se ha llevado en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable alimentando una mezcla conteniendo el 13 vol.% de CH<sub>3</sub>OH y el resto de N<sub>2</sub> mediante una bomba HPLC y un controlador de flujo másico. Los reactantes se mezclan y calefactan a 120 °C antes de entrar en el reactor de síntesis de DME usando como catalizadores las muestras descritas en los Ejemplos 1 de esta invención. La reacción transcurre a presión atmosférica a 15 temperaturas variable entre 140 – 200 °C durante un tiempo entre 1 – 25 h. El tiempo de contacto es de 0.24-0.36 s·g/cm<sup>3</sup>, típicamente 0.25 s·g/cm<sup>3</sup>. El análisis de los productos de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía de gases GC en línea con el equipo de reacción con líneas calefactadas para evitar condensación de los productos. Los únicos productos detectados en cualquiera de los análisis fueron N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH y CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>. La 20 conversión a DME se calculó en base a la relación DME/metanol. Los balances de carbono incluyeron a todos los productos detectados conteniendo carbono en su estructura. La figura 2 muestra la conversión de metanol a DME en función de la temperatura de reacción para el HPW/suporte seleccionado comparada con la del HPA (en este caso HPW es decir H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) sin soportar

25

### **Ejemplo 4. Producción de DME a partir de la deshidratación de metanol con catalizadores HSiW/suporte**

El ejemplo muestra la producción selectiva de DME a partir de la deshidratación de metanol. La síntesis se ha llevado en un reactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable alimentando 30 una mezcla conteniendo el 13 vol.% de CH<sub>3</sub>OH y el resto de N<sub>2</sub> mediante una bomba HPLC y un controlador de flujo másico. Los reactantes se mezclan y calefactan a 120°C antes de entrar en el reactor de síntesis de DME usando como catalizadores las muestras descritas en los Ejemplos 2 de esta invención. La reacción transcurre a presión atmosférica a temperaturas variable entre 140–200 °C durante un tiempo entre 1–25 h. El tiempo de 35 contacto es de 0.24 – 0.36 s·g/cm<sup>3</sup>, típicamente 0.25 s·g/cm<sup>3</sup>. El análisis de los productos

- de reacción se llevó a cabo mediante GC en línea con el equipo de reacción con líneas calefactadas para evitar condensación de los productos. Los únicos productos detectados en cualquiera de los análisis fueron  $N_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  y  $CH_3OCH_3$ . La conversión a DME se calculó en base a la relación DME/metanol. Los balances de carbono incluyeron a todos los productos detectados conteniendo carbono en su estructura. La figura 3 muestra conversión de metanol en DME en función de la temperatura de reacción para el HSiW/soporte seleccionado comparada con la del HPA (en este caso HSiW es decir  $H_4SiW_{12}O_{40}$ ) sin soportar
- 10 La Tabla 2 muestra los parámetros más relevantes a 140 °C con los catalizadores conteniendo 4.5  $Ku/nm^2$ . La selectividad a DME es del 100 % de los productos detectados.

Tabla 2. Conversión, velocidad de reacción y balance de carbono a 140°C

| <b>Catalizador</b> | <b>Conversión de MeOH (%)</b> | <b>Velocidad (<math>mmol_{MeOH}/h \cdot g</math>)</b> | <b>Balance de C (%)</b> |
|--------------------|-------------------------------|---|-------------------------|
| HPW                | 6                             | 3   | 0.95                    |
| HPW-Al             | 6                             | 3   | 0.98                    |
| HPW-Si             | 14                            | 7   | 0.92                    |
| HPW-Zr             | 8                             | 4   | 0.95                    |
| HSiW               | 9                             | 5   | 0.91                    |
| HSiW-Al            | 11                            | 5   | 0.95                    |
| HSiW-Si            | 29                            | 14  | 0.91                    |
| HSiW-Zr            | 20                            | 9   | 0.91                    |

- 15 La Tabla 3 muestra los valores de conversión velocidad de reacción y balance de carbono con los catalizadores conteniendo 4.5  $Ku/nm^2$ . A 160 °C. El único producto detectado es DME

Tabla 3. Conversión, velocidad de reacción y balance de carbono a 160 °C

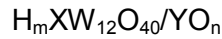
| <b>Catalizador</b> | <b>Conversión de MeOH (%)</b> | <b>Velocidad (<math>mmol_{MeOH}/h \cdot g</math>)</b> | <b>Balance de C (%)</b> |
|--------------------|-------------------------------|---|-------------------------|
|--------------------|-------------------------------|---|-------------------------|

|                |    |    |      |
|----------------|----|----|------|
| <b>HPW</b>     | 15 | 8  | 0.98 |
| <b>HPW-Al</b>  | 17 | 8  | 0.98 |
| <b>HPW-Si</b>  | 36 | 17 | 0.94 |
| <b>HPW-Zr</b>  | 26 | 13 | 0.98 |
| <b>HSiW</b>    | 22 | 11 | 0.98 |
| <b>HSiW-Al</b> | 22 | 11 | 0.96 |
| <b>HSiW-Si</b> | 70 | 33 | 0.88 |
| <b>HSiW-Zr</b> | 47 | 22 | 0.89 |

Los catalizadores son estables en los diferentes rangos de temperatura estudiados entre 140 – 200 °C, especialmente entre 140–180° C no mostrando desactivación apreciable. En la figura 4 se muestra como ejemplo la evolución de la conversión de metanol a DME con una selectividad en todos los casos superior al 95 % tomada a diferentes temperaturas durante diferentes tiempos en reacción.

**REIVINDICACIONES**

1.- Catalizador heteropoliácido (HPA) soportado en sólidos de alta área de fórmula general:



5 en la cual

X = P o Si

Y = Si, Zr ó Al

m = 3 si X = P

m = 4 si X = Si

10 n = 2 si Y = Si o Zr

n = 1.5 si Y = Al

caracterizado porque:

- el % en peso del HPA respecto al conjunto HPA + soporte está comprendido entre 14 y 85 %

15 - la carga superficial de HPA está comprendida entre 0.9 y 9.0 unidades Keggin (Ku) por nm<sup>2</sup> de soporte.

- el área superficial BET de los soportes está comprendido entre 39 y 147 m<sup>2</sup>/g.

- el área superficial BET de los catalizadores HPA soportados está comprendida entre 8 y 56 m<sup>2</sup>/g.

20

2.- Catalizador HPA soportado según la reivindicación 1, caracterizado porque los sólidos de alta área son óxidos inorgánicos que se seleccionan entre SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

25 3.- Catalizador HPA soportado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador es H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportado sobre SiO<sub>2</sub> con un 75 % en peso de HPA y un área BET de 46 m<sup>2</sup>/g.

30 4.- Catalizador HPA soportado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador es H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportado sobre ZrO<sub>2</sub> con un 73 % en peso de HPA y un área BET de 23 m<sup>2</sup>/g.

5.- Catalizador HPA soportado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador es H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> soportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 46 % en peso de HPA y un área BET de 56 m<sup>2</sup>/g.

35

- 6.-** Catalizador HPA soportado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador es  $H_4SiW_{12}O_{40}$  soportado sobre  $SiO_2$  con un 76 % en peso de HPA y un área BET de  $42\text{ m}^2/\text{g}$ .
- 5 **7.-** Catalizador HPA soportado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador es  $H_4SiW_{12}O_{40}$  soportado sobre  $ZrO_2$  con un 74 % en peso de HPA y un área BET de  $27\text{ m}^2/\text{g}$ .
- 8.-** Catalizador HPA soportado según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el catalizador es  $H_4SiW_{12}O_{40}$  soportado sobre  $Al_2O_3$  con un 46 % en peso de HPA y un área BET de  $49\text{ m}^2/\text{g}$ .
- 10 **9.-** Procedimiento de obtención de un HPA caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 15 a) preparación de una disolución alcohólica del HPA en una proporción pesoHPA/Volumen de alcohol comprendida entre  $0.1\text{ g/ml}$  y  $6.0\text{ g/ml}$ ,
- b) impregnación de la disolución preparada en la etapa anterior sobre el soporte sólido de alta área en una relación de concentraciones de HPA/sólido comprendida entre el 14 % y el 85 %,
- 20 c) envejecimiento del complejo soporte sólido/disolución durante un periodo de tiempo comprendido entre 6 y 24 h a una temperatura entre 20 y 50 °C particularmente a 25 °C,
- d) recuperación del catalizador sólido por filtración y evaporación de todo el disolvente mediante secado a una temperatura comprendida entre 25 y 100 °C,
- 25 particularmente 60 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 12 y 24 h.
- 10.-** Uso de catalizadores HPA según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para la síntesis de dimetil éter (DME) a partir de metanol.
- 30 **11.-** Uso de catalizadores HPA según la reivindicación 10 caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- a) introducción del catalizador en un reactor de lecho fijo a una concentración comprendida entre  $0.075\text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{SiC}}$  y  $0.125\text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{SiC}}$ , particularmente  $0.100\text{ g}_{\text{cat}}/\text{g}_{\text{SiC}}$ .



- b) tratamiento térmico del catalizador en  $N_2$  a una temperatura comprendida entre 200 y 250 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 0.5 y 2.0 h, particularmente a 220 °C durante 1.0 h.
- 5 c) alimentación de un flujo de metanol/ $N_2$  precalentado a 120 °C y con una concentración de metanol comprendida entre 10 y 20 % y a una velocidad espacial comprendida entre 10000 y 15000 ml/h·g<sub>cat</sub>. Típicamente 13 % y 14000 ml/h·g<sub>cat</sub>
- 10 d) desarrollo de la reacción a presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 140 y 200 °C durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 25 h y con tiempos de contacto comprendidos entre 0.24 y 0.36 s·g/cm<sup>3</sup>., obteniéndose valores de conversión de metanol comprendidos entre 20 y 90 %.

**12.-** Uso de catalizadores HPA según la reivindicación 11, caracterizado porque se emplea  $H_4SiW_{12}O_{40}$  soportado sobre  $SiO_2$  con una carga superficial de 4.5 Ku/nm<sup>2</sup>.

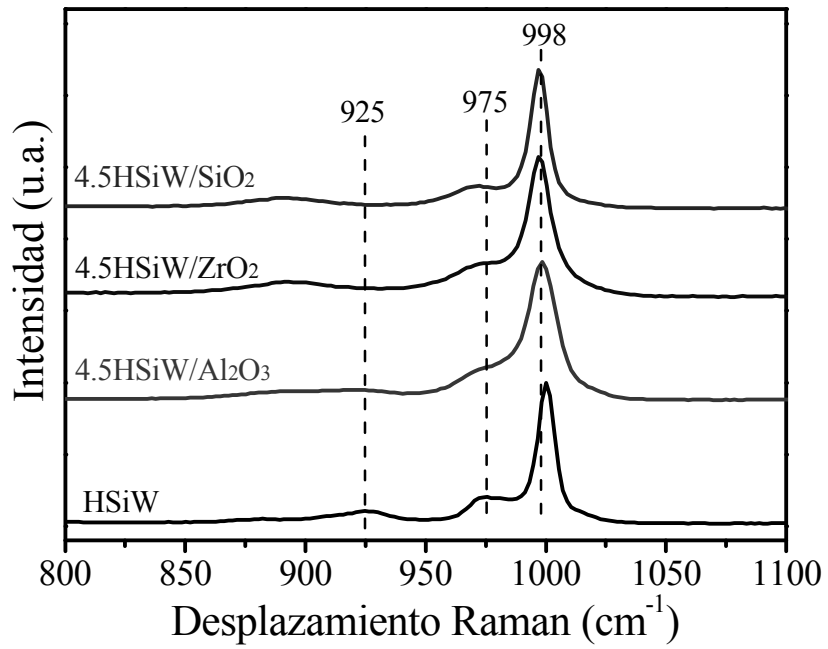


FIG. 1

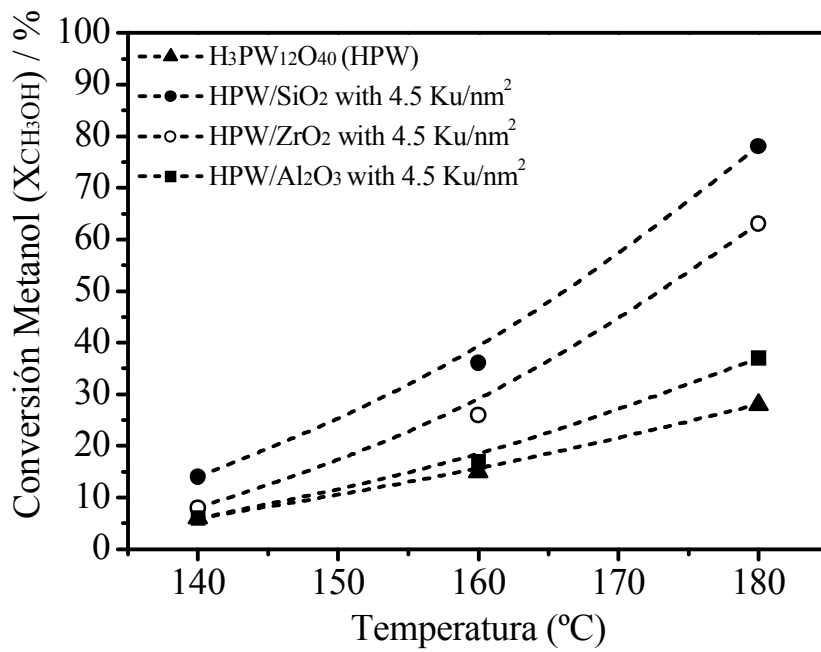


FIG. 2

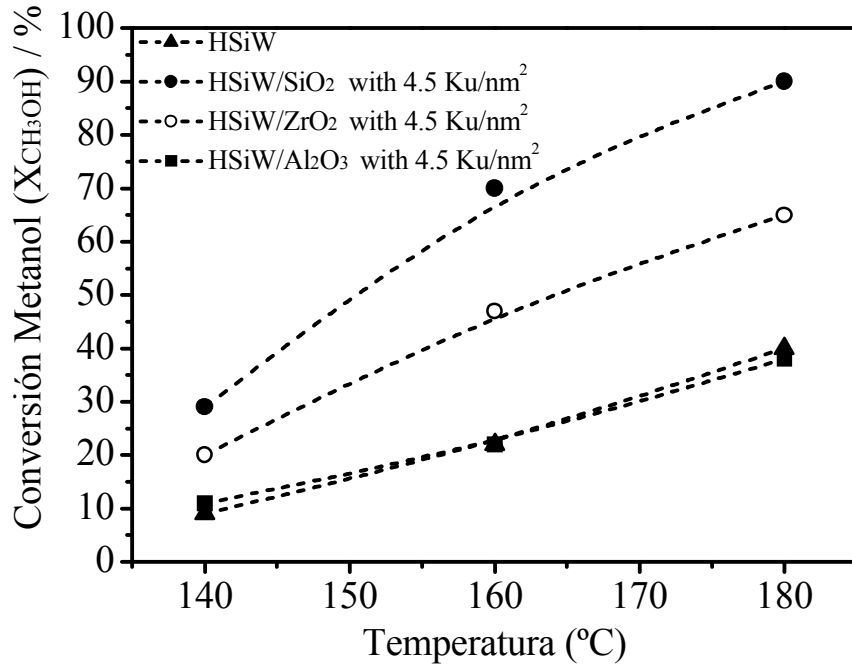


FIG. 3

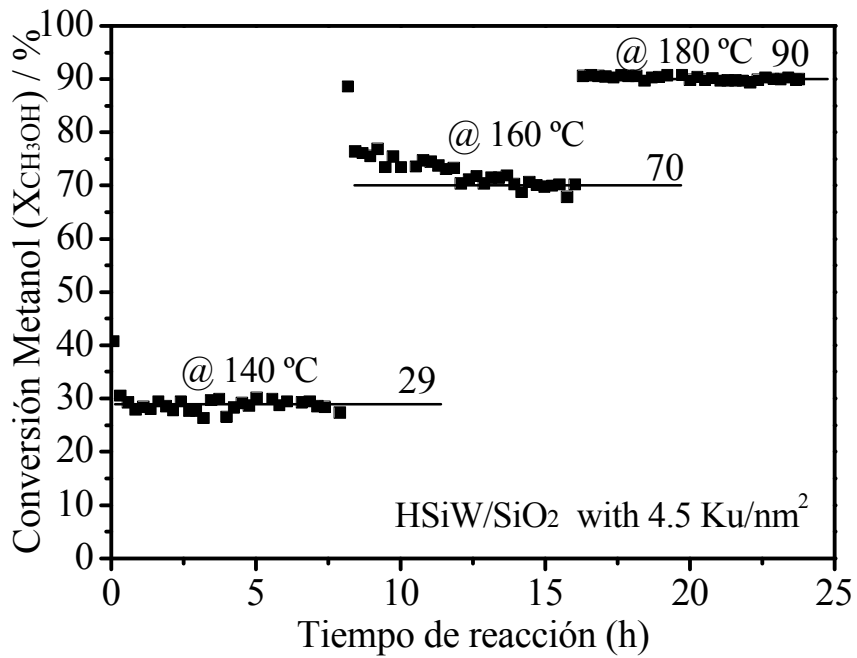


FIG. 4