

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 975 132**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 11/09 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07C 45/51 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2015 PCT/US2015/055581**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2016 WO16061262**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2015 E 15850265 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2024 EP 3207004**

54 Título: **Métodos de conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados**

30 Prioridad:

14.10.2014 US 201462063829 P

19.11.2014 US 201462081817 P

11.02.2015 US 201562114943 P

11.02.2015 US 201562114945 P

11.03.2015 US 201562131652 P

16.06.2015 US 201562180169 P

16.06.2015 US 201562180455 P

17.08.2015 US 201562206031 P

25.08.2015 US 201562209540 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2024

73 Titular/es:

GEVO, INC. (100.0%)

**345 Inverness Drive South, Building C, Suite 310
Englewood, CO 80112, US**

72 Inventor/es:

SMITH, JONATHAN O.;

MCGUIRE, NICHOLAS;

STARKEY, PAUL;

MANZER, LEO E.;

SJODIN, MADELINE y

SALAZAR, CAROLINA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 975 132 T3

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

DESCRIPCIÓN

Métodos de conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados

5 **CAMPO TÉCNICO**

La presente solicitud se refiere, en general, a procesos para la conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados. Más específicamente, la presente solicitud se refiere a un proceso mejorado para la conversión directa de etanol en isobutileno, propileno y/o acetona, con selectividad hacia el carbono, pureza de producto y/o rendimiento mejorados mediante la utilización de novedosos catalizadores de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$.

ANTECEDENTES

Los hidrocarburos inferiores funcionalizados, tales como el isobutileno, el propileno y la acetona, son de interés significativo para aplicaciones industriales y químicas.

El isobutileno, también conocidos como isobuteno o 2-metilpropeno, es un hidrocarburo de interés significativo que se usa ampliamente como producto intermedio en la producción de productos industrialmente importantes, que incluyen *para*-xileno, mezclas de combustibles para aviones, oxigenatos de gasolina, isooctano, metacroleína, metacrilato de metilo y caucho butílico. Los métodos para la conversión de isobutileno en estos productos se describen en las patentes de EE. UU. n.º 8.193.402, 8.373.012, 8.378.160, 8.450.543, 8.487.149 y 8.546.627, así como en las publicaciones de solicitud de patente de EE. UU. n.º 2010/0216958, 2011/0087000, 2012/0171741, y el documento de patente WO 2014/070354.

Históricamente, el isobutileno se ha sido obtenido mediante el craqueo catalítico o con vapor de agua de materias primas de combustible fósil. Con el agotamiento de los recursos de combustible fósil, se han evaluado vías alternativas para sintetizar isobutileno. En los últimos años, el isobutileno se ha generado a partir de la deshidratación de productos químicos básicos biológicos, el isobutanol. Véanse las patentes de EE. UU. n.º 8.193.402, 8.373.012, 8.378.160, 8.450.543, 8.487.149 y 8.546.627.

El propileno, también conocidos como metiletileno o propeno, es un hidrocarburo de interés significativo que se usa ampliamente como producto intermedio en la producción de polipropileno plástico que se usa en toda la industria en la fabricación de películas, embalajes, tapas y cierres. En las patentes de EE. UU. n.º 3.364.190, 7.067.597, 3.258.455 se describen métodos para la conversión de propileno en estos productos.

Históricamente, el propileno se ha sido obtenida mediante el craqueo catalítico o con vapor de materias primas de combustible fósil. Con el agotamiento de recursos de combustible fósil, se han evaluado vías alternativas para sintetizar propileno. En los últimos años, se ha generado propileno a partir de metátesis de olefinas, también conocida como desproporciónación, en la que reacciones reversibles entre etileno y butenos lineales da como resultado la ruptura de dobles enlaces seguido por el reformado en propileno. Además, la deshidrogenación de propano convierte el propano en propileno y el subproducto hidrógeno. Véanse las referencias de patente US2004/0192994 y el documento de patente WO 2011/136983.

La acetona es un hidrocarburo de interés significativo que se usa ampliamente como producto intermedio en la producción de productos industrialmente importantes, por ejemplo, metacrilato de metilo y bisfenol A, así como un disolvente para fines de limpieza. Los métodos para la conversión de acetona en estos y otros productos se describen en las patentes de EE. UU. n.º EP0407811A2, US5393918, US5443973, EP1186592A1, EP0598243A2, US5434316A, US5210329, US5786522A.

Históricamente, la acetona ha sido obtenida directa o indirectamente a partir de propileno. Aproximadamente el 83 % de la acetona se produce mediante el denominado proceso de cumeno. Como resultado, la producción de acetona está ligada a la producción de fenol. En el proceso de cumeno, el benceno se alquila con propileno para producir cumeno, que se oxida por aire para producir fenol y acetona. Otros procesos implican la oxidación directa de propileno (proceso de Wacker-Hoechst), o la hidratación de propileno para dar 2-propanol que se oxida en acetona. La acetona se ha producido previamente, y sigue produciéndose, en pequeñas cantidades usando el proceso de fermentación de acetona-butanol-etanol (proceso ABE) con bacterias *Clostridium acetobutylicum*.

El bioetanol también es un producto químico básico significativo. Al aumentar la disponibilidad y reducirse el coste del bioetanol, los investigadores han explorado el bioetanol como una materia prima para la preparación de una variedad de hidrocarburos aguas abajo, que incluyen los elementos estructurales de hidrocarburo mencionados anteriormente, el isobutileno, el propileno y la acetona. Hasta muy recientemente, no se ha descrito un proceso para la conversión directa de etanol en isobutileno o propileno.

En 2011, sin embargo, Sun *et al.* desvelaron un método de utilización de un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ de tamaño nanométrico preparado por un método de plantilla de carbono para la conversión selectiva de etanol en isobutileno con una selectividad hacia el carbono del 55 % (83 % del rendimiento teórico máximo) a partir del etanol.

En esa referencia, se han detectado bajos niveles de propileno, pero no en rendimientos industrialmente relevantes. Véase Sun et al., 2011, J. Am. Chem. Soc. 133: 11096-11099. Utilizando un catalizador que contiene una relación 1:10 entre cinc y circonio, Sun y colaboradores fueron capaces de lograr rendimientos de isobutileno de hasta el 83 % a partir del etanol alimentado en una concentración molar relativamente baja (0,6 %) con menos del 5 % de rendimiento en propileno. Resultados posteriores publicados por el mismo grupo demostraron que el aumento de la concentración molar de etanol en la corriente de alimentación más allá del 0,6 % reduce espectacularmente la selectividad hacia el isobutileno. De hecho, Liu *et al.* muestran que cuando la concentración molar del etanol en la corriente de alimentación aumentó desde el 0,6 % hasta el 11,9 % durante un tiempo de residencia dada, el rendimiento en isobutileno disminuyó desde el 85,4 % hasta el 8,2 %, que sugiere que cabría esperar que un aumento adicional de la concentración molar de etanol más allá del 11,9 % redujera adicionalmente el rendimiento en isobutileno, así como el rendimiento en propileno. Liu *et al.* también demostraron que el aumento del tiempo de residencia permitió un aumento en la concentración molar de etanol en la corriente de alimentación hasta un máximo de 8,3 % en moles mientras que todavía da como resultado rendimientos de isobutileno del 70-80 % del teórico. Véase Liu et al., 2013, Applied Catalysis A 467: 91-97. Por consiguiente, es necesario un proceso para convertir etanol en altas concentraciones molares para el proceso de conversión.

En 2012, Mizuno *et al.* describieron el uso de catalizadores de óxido de indio (In_2O_3) para producir propileno e isobutileno con una selectividad suma hacia el carbono del 58,1 % (34,1 % hacia el propileno y 24 % hacia el isobutileno) a partir de etanol en ausencia de hidrógeno exógenamente añadido. Véase Mizuno et al., 2012, Chemicals Letters 41: 892-894. Mientras que las enseñanzas de Sun *et al.* y Mizuno *et al.* hacen posible la conversión directa de bioetanol en isobutileno y/o propileno, el potenciamiento de la selectividad hacia estos hidrocarburos inferiores funcionalizados más allá de niveles previamente logrados (~ 55-58 % de selectividad hacia el carbono) puede ayudar a reducir los costes de producción de los hidrocarburos derivados del bioetanol. Además, los métodos de Sun *et al.* y Mizuno *et al.* son inferiores a los óptimos debido a que o utilizan un método de plantilla de carbono para la preparación de catalizadores (Sun) o se basan en un elemento caro, el indio, que no está disponible fácilmente a gran escala (Mizuno). Por consiguiente, se necesita un catalizador más industrialmente relevante para el proceso de conversión.

Métodos previos para la conversión de etanol en acetona se desvelan por Murthy et al, 1988, J. Catalysis, 109: 298-302, en los que se usó un catalizador de óxido de hierro promovido por óxido de calcio, óxido de cinc o manganeso. Murthy y colaboradores fueron capaces de lograr rendimientos de acetona de hasta el 83 % del teórico a partir de la alimentación de etanol en concentraciones molares de etanol relativamente bajas (10 % en moles de etanol o 22 % en peso de etanol en agua). El aumento de la relación molar del etanol hasta el 33 % (56 % en peso etanol en agua) solo produjo cantidades traza de formación de acetona. Además, la conversión de etanol en acetona se desvela por Nakajima et al, 1987, J. Chem Soc, Chem Comm., 6: 394-395, en donde se usaron óxidos metálicos (ZnO , ZnO/CaO , $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{O}$, ZnO/MgO , etc.). Nakajima y colaboradores fueron capaces de lograr rendimientos de acetona de hasta el 91 % del teórico a partir de etanol alimentado a bajas concentraciones molares de etanol (alimentación del reactor comprendida de nitrógeno saturado generado mediante nitrógeno burbujeante a través de una mezcla de agua/etanol). Por consiguiente, se necesitan tanto un catalizador como un proceso más industrialmente relevantes para convertir concentraciones molares altas de etanol.

SUMARIO DE LA DIVULGACIÓN

La invención es como se define en las reivindicaciones. La presente solicitud procede del sorprendente descubrimiento de los inventores de que se puede lograr la alta selectividad hacia hidrocarburos inferiores funcionalizados a pesar de altas concentraciones de etanol en la corriente de alimentación. Además, los inventores también han descubierto que el uso de altas concentraciones de etanol en la corriente de alimentación da como resultado un perfil de productos con economía favorable con respecto a los perfiles de producto obtenidos con métodos previos. Por lo tanto, la solicitud proporciona un proceso de preparación de un hidrocarburo inferior funcionalizado, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol a una concentración de al menos el 14 % en moles; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto en el reactor, teniendo el catalizador de óxido mixto la fórmula $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{A}_z\text{QsMn}_w\text{O}_z$, por el cual el etanol se convierte en al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado con un rendimiento de al menos el 30 % del rendimiento molar teórico máximo, en donde X es 1 a 10, en donde Y es 1 a 100, en donde A es Al, Si, Mg, o Cu, y V es 0 a 100, en donde Q es Al, Si, Mg, o Cu, y S es 0 a 100, en donde W es 0 a 30, en donde Z es 5 a 250, y en donde el hidrocarburo inferior funcionalizado es una molécula lineal, ramificada o cíclica que tiene hasta 10 carbonos, derivada de un alcano inicial, con al menos uno de un carbonilo, un hidroxilo, o un grado de insaturación introducido al alcano, como se explica en la reivindicación 1. Realizaciones adicionales de la invención se explican en las reivindicaciones dependientes.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

La **Figura 1** ilustra el esquema de reacción por el que el proceso inventivo y/o el catalizador inventivo convierte el etanol en isobutileno, propileno, fenol, *meta*-cresol, 3,5-xilenol, acetona e hidrógeno.

La **Figura 2** ilustra la selectividad hacia el producto para una concentración molar de etanol de entrada del 14,8 % con respecto a un intervalo de temperaturas del catalizador. El isobutileno se representa como un porcentaje del máximo teórico.

La **Figura 3** ilustra las distribuciones de productos para las reacciones de etanol en isobutileno con respecto a la velocidad superficial. Los números se muestran en términos de selectividad hacia el carbono.

5 La **Figura 4** ilustra las distribuciones de productos para las alimentaciones de etanol de calidad para combustible y de calidad para disolvente con respecto a la reacción de etanol en isobutileno. Los números se muestran en términos de selectividad hacia el carbono.

10 La **Figura 5** ilustra un cromatograma de CG que muestra la pureza de C4 de experimentos de etanol en isobutileno.

La **Figura 6** ilustra un cromatograma de CG que muestra la producción de compuestos fenólicos y las distribuciones relativas.

15 DESCRIPCIÓN DETALLADA

Definiciones

20 Como se usa en toda la memoria descriptiva, "un" puede incluir referentes al singular o al plural. Por consiguiente, un hidrocarburo inferior funcionalizado puede incluir uno o más de un hidrocarburo funcionalizado como se define a continuación.

25 En toda la presente memoria descriptiva, los términos "alrededor de" y/o "aproximadamente" se pueden usar junto con valores numéricos y/o intervalos. El término "aproximadamente" se entiende que significa los valores próximos a un valor citado. Por ejemplo, "aproximadamente 40 [unidades]" puede significar dentro de $\pm 25\%$ de 40 (por ejemplo, desde 30 hasta 50), dentro de $\pm 20\%$, $\pm 15\%$, $\pm 10\%$, $\pm 9\%$, $\pm 8\%$, $\pm 7\%$, $\pm 6\%$, $\pm 5\%$, $\pm 4\%$, $\pm 3\%$, $\pm 2\%$, $\pm 1\%$, inferior a $\pm 1\%$, o cualquier otro valor o intervalo de valores intermedio o inferior. Además, las expresiones "inferior a aproximadamente [un valor]" o "superior a aproximadamente [un valor]" se deben entender en vista de la definición del término "aproximadamente" proporcionado en el presente documento. Los términos "alrededor de" y "aproximadamente" se pueden usar indistintamente.

35 En toda la presente memoria descriptiva, los términos "hidrocarburo inferior funcionalizado" se usa para indicar el producto o productos de un proceso descrito en el presente documento. Hidrocarburos inferiores funcionalizados incluyen moléculas lineales, ramificadas y cíclicas que tienen hasta aproximadamente 10 carbonos. Los términos incluyen cualquiera de un alcano homologado (un carbono añadido con respecto al número de carbonos del material de partida) o alargado (dos o más carbonos añadidos con respecto al número de carbonos del material de partida), o un producto con el mismo número de carbonos o mayor con respecto al material de partida, pero con algún tipo de funcionalización introducida (por ejemplo, un carbonilo, un hidroxilo y/o un grado de insaturación, por ejemplo, un doble enlace), y mezclas de los mismos. Los ejemplos no limitantes de hidrocarburos inferiores funcionalizados producidos por un proceso desvelado en el presente documento incluyen propileno, isobutileno y acetona.

45 Los términos también incluyen coproductos producidos por una reacción catalítica de la presente solicitud. Por ejemplo, los coproductos incluyen un producto obtenido de la reacción de al menos un reactante con al menos un producto intermedio, o un producto obtenido de la reacción de múltiples productos intermedios. Los coproductos incluyen moléculas lineales, ramificadas, cíclicas, que tienen hasta aproximadamente 10 carbonos. Los coproductos también incluyen moléculas no de hidrocarburo generadas por un proceso de conversión de material de partida. Los ejemplos no limitantes de coproductos producidos por un proceso desvelado en el presente documento incluyen isobutileno, acetona, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, fenol, 2-pentanona, óxido de mesitilo, metilisobutilcetona, 3-metil-2-butanona, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol.

50 En toda la presente memoria descriptiva, los términos "selectividad hacia el carbono" o "selectividad" se usan para indicar la selectividad del proceso para producir un hidrocarburo inferior funcionalizado particular. En algunas realizaciones, el catalizador, la preparación del catalizador y los parámetros de reacción, por ejemplo, la velocidad superficial, influyen en el rendimiento de un hidrocarburo inferior funcionalizado particular.

55 Como se usa en el presente documento, las expresiones "concentración molar" y/o "concentración en moles" se usan para caracterizar el porcentaje en moles de un constituyente particular de la corriente, por ejemplo, el etanol, agua, etc. La concentración molar se calcula dividiendo el número de moles de un constituyente particular de la corriente, por ejemplo, el etanol, por el número total de moles en la corriente de proceso. Véase, por ejemplo, la página 34 de Felder, R.M y Rousseau, R.W., 1978, Elementary Principles of Chemical Processes, de John Wiley & Sons, Inc.

60 Como se usa en el presente documento, el término "rendimiento" en referencia a un rendimiento de un hidrocarburo inferior funcionalizado, por ejemplo, isobutileno, se expresa como un porcentaje del rendimiento teórico máximo, que define la máxima cantidad del hidrocarburo inferior funcionalizado, por ejemplo, isobutileno, que se puede generar por una cantidad dada de etanol como viene impuesto por la estequiometría de la reacción catalítica usada para preparar

el hidrocarburo inferior funcionalizado, por ejemplo, el isobutileno. Por ejemplo, el rendimiento teórico para la reacción catalítica descrita en el presente documento es del 33,3 %, es decir, 1 mol de isobutileno producido por cada 3 moles de sustrato de etanol en la alimentación del reactor. Como tal, si el 24 % del sustrato de carbono de etanol se convierte en isobutileno, el rendimiento, como se usa en el presente documento, se expresaría como el 72 %, que se obtiene tomando una conversión del 24 % en isobutileno dividido entre un posible rendimiento teórico máximo del 33,3 %. En otro ejemplo, el rendimiento teórico para la reacción catalítica descrita en el presente documento es del 50 %, es decir, 1 mol de propileno producido por cada 2 moles de sustrato de etanol en la alimentación del reactor. Como tal, si el 40 % del sustrato de carbono del etanol se convierte en propileno, el rendimiento, como se usa en el presente documento, se expresaría como el 80,0 %, que se obtiene tomando una conversión del 40 % en propileno dividido entre un posible rendimiento teórico máximo del 50 %. En cambio, en una base de átomos de carbono, el rendimiento teórico hacia el propileno es del 75 %, que se expresa como 3 átomos de carbono en propileno (1 mol) divididos entre 4 átomos de carbono a partir del etanol (2 moles). Para la conversión de etanol en acetona, el rendimiento teórico para la reacción catalítica descrita en el presente documento es del 50 %, es decir, 1 mol de acetona producido por cada 2 moles de sustrato de etanol en la alimentación del reactor.

Métodos de la divulgación

Como se describe en el presente documento, los presentes inventores han desarrollado métodos que permiten la producción altamente selectiva de hidrocarburos inferiores funcionalizados a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación. Como se describe adicionalmente en el presente documento, los presentes inventores han descubierto nuevos catalizadores y (en algunas realizaciones) nuevos métodos de preparación de catalizadores, para emplear elevadas concentraciones de etanol en la alimentación para proporcionar procesos para la producción altamente selectiva, y en algunas realizaciones alto rendimiento y/o pureza, de hidrocarburos inferiores funcionalizados a partir de mayores concentraciones de etanol en la corriente de alimentación. En virtud del proceso descrito en el presente documento, la conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados y posteriores productos de hidrocarburo aguas abajo se vuelve más competitiva con productos derivados del petróleo.

En diversos aspectos, la presente solicitud procede del hallazgo inesperado de los inventores de que la conversión altamente selectiva del etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados se puede lograr en concentraciones molares de etanol en la corriente de alimentación que supera el 14 %. De hecho, los solicitantes han observado rendimientos de hidrocarburos inferiores funcionalizados de casi el 70 % del máximo teórico, por ejemplo, utilizando un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ preparado mediante un método de plantilla dura, un método de coprecipitación o un método impregnado, a concentraciones de alimentación de etanol que superan las probadas por Liu *et al.* Este descubrimiento proporciona importantes beneficios comercialmente, ya que aumentar la concentración de etanol en la corriente de alimentación mientras se mantiene la alta selectividad hacia un hidrocarburo inferior funcionalizado particular puede reducir significativamente los costes de capital y de energía.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de isobutileno, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ en el reactor, por el cual el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el isobutileno.

La producción altamente selectiva de isobutileno a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación se describe en los Ejemplos 1B-1E. En particular, se obtienen rendimientos de isobutileno de casi el 70 % a partir de la conversión directa de etanol en concentraciones molares en la corriente de alimentación que superan el 14 %. Y, como se muestra en los ejemplos 1B-1D, 1G y 1I, el proceso de la presente solicitud también genera más de los coproductos de valor más altos en comparación con procesos previamente descritos. Específicamente, se generan coproductos valiosos, tales como propileno, fenol, meta-cresol y 3,5-xilenol, en cantidades más altas que las observadas con los métodos de conversión de etanol en isobutileno previamente descritos. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera isobutileno a partir de altas concentraciones de etanol y da como resultado concomitantemente la producción de coproductos de mayor valor.

Diversos aspectos de la presente solicitud proceden del inesperado hallazgo de los inventores de que la conversión altamente selectiva de etanol en isobutileno de alta pureza se puede lograr en concentraciones molares de etanol en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 % en relaciones entre corriente y carbono (S/C) de 0,05 a 3,0 utilizando un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado por un método de coprecipitación para la conversión selectiva de etanol en isobutileno. De hecho, los inventores han observado los rendimientos de isobutileno de casi el 70 % del máximo teórico en las concentraciones de alimentación de etanol que superan las probadas por Liu *et al.*, y con purzas de isobutileno que cumplen o que superan los requisitos necesarios para isobutileno de alta pureza (>99,75 %). Además, niveles de coproductos (por ejemplo, propileno, fenoles, metano, etc.) con respecto a isobutileno se reducen con respecto a catalizadores de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparados por las técnicas de plantilla dura, impregnación o coprecipitación inversa.

Por lo tanto, en un segundo aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de isobutileno, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos

aproximadamente el 14 %; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $\text{co-Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ preparado por la técnica de coprecipitación en el reactor, por el cual el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el isobutileno.

5 La producción altamente selectiva de isobutileno de alta pureza a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación se describe en los Ejemplos 2B-C. En particular, se obtienen rendimientos de isobutileno de casi el 80 % a partir de la conversión directa de etanol en concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 %. Y, como se muestra en los Ejemplos 2B-C, el proceso de la presente solicitud genera un isobutileno de alta pureza con selectividad mejorada hacia el isobutileno con respecto a otros posibles coproductos. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera isobutileno de alta pureza a partir de altas concentraciones de etanol.

15 En diversos aspectos, la presente solicitud procede del inesperado hallazgo de los inventores de que la conversión altamente selectiva de etanol en propileno de alta pureza se puede lograr a concentraciones molares de etanol en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 % en las relaciones entre vapor de agua y carbono (S/C) de 0,05 a 3,0 utilizando un catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ preparado por un novedoso método de coprecipitación en presencia de negro de carbón. De hecho, los inventores han observado rendimientos de propileno en algunos casos de hasta el 90 % del teórico máximo en concentraciones de alimentación de etanol que superan las probadas por Liu *et al.*, y con purezas de propileno que cumplen o que superan los requisitos necesarios para propileno de calidad para polímero (mínimo 99,50 % con < 0,5 % propano). Además, niveles de coproductos (por ejemplo, isobutileno, fenoles, metano, etc.) con respecto a propileno se reducen con respecto a los catalizadores de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ preparados por las técnicas de plantilla dura, impregnación o coprecipitación inversa.

25 Por lo tanto, en un tercer aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de propileno, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ preparado por la técnica de coprecipitación en el reactor, por el cual el etanol se convierte en propileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ usado en la etapa (b) se prepara por el método de coprecipitación en presencia de negro de carbón. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el propileno.

35 La producción altamente selectiva de propileno de alta pureza a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación se describe en los Ejemplos 3A-B. En particular, se obtienen rendimientos de propileno de casi el 85 % a partir de la conversión directa de etanol a concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 %. Y, como se muestra en el Ejemplo 3B, el proceso de la presente solicitud genera un propileno de alta pureza con selectividad mejorada hacia el propileno con respecto a otros posibles coproductos. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera propileno de alta pureza a partir de altas concentraciones de etanol.

40 En diversos aspectos, la presente solicitud procede del sorprendente descubrimiento de los inventores de que se pueden lograr alta selectividad y rendimiento hacia el isobutileno a pesar de altas concentraciones de etanol a relaciones entre vapor de agua y carbono más bajas que las previamente informadas en la corriente de alimentación con un catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{Mn}_w\text{O}_z$ preparado por el método de impregnación para la conversión selectiva de etanol en isobutileno.

45 En un cuarto aspecto, la divulgación se refiere a un proceso de preparación de isobutileno, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{Mn}_w\text{O}_z$ preparado mediante técnica de impregnación en el reactor, por el cual el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el isobutileno.

55 La producción altamente selectiva de isobutileno a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación se describe en los Ejemplos 4B-C. En particular, se obtienen rendimientos de isobutileno de casi el 80 % a partir de la conversión directa de etanol a concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 %. Y, como se muestra en los Ejemplos 4B-C, el proceso de la presente solicitud genera rendimientos altos hacia el isobutileno con selectividad mejorada hacia el isobutileno con respecto a otros posibles coproductos. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera rendimientos altos hacia el isobutileno a partir de altas concentraciones de etanol.

60 Otros aspectos de la presente solicitud proceden del inesperado hallazgo de los inventores de que la conversión altamente selectiva de etanol en propileno de alta pureza se puede lograr a concentraciones molares de etanol en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 % en relaciones entre vapor de agua y carbono (S/C) de 0,05 a 3,0 utilizando un catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{A}_v\text{Q}_s\text{Mn}_w\text{O}_z$ (A es Si, Q es Al, y W es 0; A es Si, S es 0, y W es 0; A es Al, S es 0, y W es 0) preparado por un novedoso método de coprecipitación en presencia de negro de carbón. La

introducción del componente de dióxido de silicio o componente de dióxido de aluminio da como resultado un catalizador más estable, como se mide por el elevado tiempo en corriente antes de que la selectividad hacia el propileno empiece a reducirse, requiriéndose así una regeneración del catalizador menos frecuente, y además permite mayores temperaturas de reacción mientras se mantiene la excelente selectividad hacia el propileno. De hecho, los inventores han observado rendimientos de propileno en algunos casos que se aproximan al 90 % del teórico máximo a las concentraciones de alimentación de etanol que superan las probadas por Liu *et al.*, y con purzas de propileno que cumplen o que superan los requisitos necesarios para el propileno de calidad para polímero (mínimo 99,50 % con < 0,5 % de propano). Además, niveles de coproductos (por ejemplo, isobutileno, fenoles, etileno, metano, etc.) con respecto a propileno se reducen con respecto a catalizadores de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparados mediante las técnicas de plantilla dura, impregnación o coprecipitación inversa.

Por lo tanto, en un quinto aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de propileno, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$, $Zn_xZr_yAl_wO_z$, o $Zn_xZr_yAl_wSi_sO_z$ preparado mediante la técnica de coprecipitación en el reactor, por el cual el etanol se convierte en propileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$, $Zn_xZr_yAl_wO_z$, o $Zn_xZr_yAl_wSi_sO_z$ usado en la etapa (b) se prepara por el método de coprecipitación en presencia de negro de carbón. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el propileno.

La producción altamente selectiva de propileno de alta pureza a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación con el novedoso $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado se describe en el Ejemplo 5A-B. En particular, se obtienen rendimientos de propileno de casi el 85 % a partir de la conversión directa de etanol a concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 %. Y, como se muestra en los Ejemplos 5A-B, el proceso de la presente solicitud genera propileno de alta pureza con selectividad mejorada hacia el propileno con respecto a otros posibles coproductos. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera propileno de alta pureza a partir de altas concentraciones de etanol.

La producción altamente selectiva de propileno de alta pureza a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación con el novedoso $Zn_xZr_yAl_wO_z$ coprecipitado se describe en los Ejemplos 6A-B. En particular, se obtienen rendimientos de propileno de casi el 85 % a partir de la conversión directa de etanol a concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 %. Y, como se muestra en los Ejemplos 6A-B, el proceso de la presente solicitud genera propileno de alta pureza con selectividad mejorada hacia el propileno con respecto a otros posibles coproductos, y permite tiempos en corriente que superaron significativamente los tiempos de catalizador de óxidos metálicos mixtos previamente informados en la corriente antes de que se requiera la regeneración *in situ* del catalizador. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera propileno de alta pureza a partir de altas concentraciones de etanol.

La producción altamente selectiva de propileno de alta pureza a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación con el novedoso $Zn_xZr_yAl_wSi_sO_z$ coprecipitado se describe en los Ejemplos 7A-B. En particular, se obtienen rendimientos de propileno de casi el 75,5 % a partir de la conversión directa de etanol a concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 37 %. Y, como se muestra en los Ejemplos 7A-B, el proceso de la presente solicitud genera propileno con selectividad mejorada hacia el propileno con respecto a otros posibles coproductos, y permite tiempos en corriente que superaron significativamente los tiempos de catalizadores de óxidos metálicos mixtos previamente informados en la corriente antes de que se requiera la regeneración *in situ* del catalizador. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera propileno de alta pureza a partir de altas concentraciones de etanol.

Diversos aspectos de la presente solicitud proceden del sorprendente descubrimiento de los inventores de que se puede lograr alta selectividad hacia acetona a pesar de las altas concentraciones de etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ preparado por un método de coprecipitación, o un catalizador de óxido metálico mixto cuaternario comprendido de un $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ preparado por un método de impregnación, para la conversión selectiva de etanol en acetona.

Por lo tanto, aspectos adicionales de la presente solicitud proceden del inesperado hallazgo de los inventores de que la conversión altamente selectiva de etanol en acetona se puede lograr a concentraciones molares de etanol en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 % (29 % en peso etanol) en las relaciones entre vapor de agua y carbono (S/C) de 0,05 a 3,0 que utilizan un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ preparado por un método de coprecipitación, o utilizando un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ preparado por un método de impregnación, para la conversión selectiva de etanol en acetona. De hecho, los inventores han observado que los rendimientos de acetona de casi el 90 % del teórico en las concentraciones de alimentación de etanol que superan las probadas por Murthy y Nakajima *et al.* Además, los niveles de coproductos (por ejemplo, propileno, isobutileno, etileno, fenoles, metano, etc.) con respecto a acetona se reducen con respecto a los catalizadores de óxido mixto previamente usados.

Por lo tanto, en un sexto aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de acetona, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ preparado mediante la técnica de coprecipitación o catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ preparado por un método de impregnación en el reactor, por el cual el etanol se convierte en acetona en rendimiento de al menos aproximadamente el 60 %. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar la acetona.

La producción altamente selectiva de acetona a partir de concentraciones elevadas de etanol por un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado se describe en el Ejemplo 8C-D. En particular, se obtienen rendimientos de acetona de casi el 90 % a partir de la conversión directa de etanol a concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 %. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera acetona con alto rendimiento a partir de altas concentraciones de etanol.

La producción altamente selectiva de acetona a partir de concentraciones elevadas de etanol en la corriente de alimentación por un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ impregnado se describe en el Ejemplo 9C-D. En particular, se obtienen rendimientos de acetona de casi el 90 % a partir de la conversión directa de etanol a concentraciones molares en la corriente de alimentación iguales a o que superan el 14 %. Por consiguiente, el método descrito en el presente documento permite un proceso que genera acetona con alto rendimiento a partir de altas concentraciones de etanol.

A nuestro conocimiento, este es el primer informe de un catalizador de óxido metálico mixto ternario que comprende $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$, y un catalizador de óxido metálico mixto cuaternario que comprende $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$, lo que da como resultado altos rendimiento de acetona a partir de etanol utilizando una alimentación de agua/etanol en concentraciones de etanol en o superiores al 50 % en peso.

En diversos otros aspectos, la presente solicitud procede de la identificación de catalizadores y procesos asociados que permite mayores selectividades del carbono hacia el hidrocarburo inferior funcionalizado (por ejemplo, isobutileno y/o propileno) que los métodos desvelados previamente. Por consiguiente, los catalizadores y procesos descritos en el presente documento soportan un proceso industrialmente relevante con rendimientos mejorados de hidrocarburos inferiores funcionalizados (por ejemplo, isobutileno y/o propileno) a partir de etanol que reduce el coste de subproductos para competir directamente con productos basados en petróleo.

Como se describe en el presente documento, la presente solicitud proporciona un proceso altamente selectivo que permite la conversión directa de etanol en isobutileno y/o propileno con una selectividad hacia el carbono de olefinas de hidrocarburos inferiores funcionalizados totales (es decir, isobutileno + propileno) que supera el 60 %. En virtud de los catalizadores y procesos descritos en el presente documento, la conversión de etanol en isobutileno y/o propileno, así como los posteriores productos de hidrocarburo aguas abajo, se hace más competitiva con productos derivados del petróleo.

Por lo tanto, en un séptimo aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de al menos una olefina inferior funcionalizada, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol; y (b) poner en contacto el etanol en el reactor con un catalizador heterogéneo bifuncional que comprende funcionalidad ácida y base, por el cual el etanol se convierte en al menos una olefina inferior funcionalizada, en donde el catalizador heterogéneo bifuncional comprende un componente básico seleccionado de uno o más de los siguientes: (i) Ca, Fe, Zn, Ce, Sn, K, Ba, Li, Hf, Mn, Sb, Al, Nb, Sc, In, V, Cr, Mo, Ni, Co, Cu, Na, Cs, Rb, B, Mg, Sr, Cd, La, Y, hidrotalcita, aluminato de cinc, fosfato, y combinaciones de los mismos; (ii) óxidos del grupo de Ti, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Sn, Cd, P, Pd, Pt, y combinaciones de los mismos; y (iii) combinaciones de (i) y (ii), y en donde el catalizador heterogéneo bifuncional comprende un componente de ácido seleccionado de al menos uno de Zr, Ti, Si, Ce, Co, Sn, Al, y óxidos de los mismos, zeolitas y sílice alúmina amorfa. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el hidrocarburo inferior funcionalizado. En realizaciones a modo de ejemplo, el hidrocarburo inferior funcionalizado se selecciona de propileno y isobutileno.

Catalizadores heterogéneos bifuncionales inventivos para la conversión de etanol en al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado se describen en los Ejemplos 10A-C.

En otro aspecto más, la presente divulgación proporciona métodos de conversión de isobutileno producido por los métodos de la presente invención en hidrocarburos beneficiosos de alto valor. En algunas realizaciones, los hidrocarburos beneficiosos se seleccionan del grupo que consiste en *para*-xileno, mezclas de combustibles para aviones, oxigenatos de gasolina, isooctano, metacroleína, metacrilato de metilo y caucho butílico.

Por consiguiente, en el presente documento se desvela, según la invención, un proceso de preparación de un hidrocarburo inferior funcionalizado, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol a una concentración de al menos el 14 % en moles; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto en el reactor, teniendo el catalizador de óxido mixto la fórmula $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$, por el cual el etanol se convierte en al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado con un rendimiento de al menos el 30 % del

rendimiento molar teórico máximo, en donde X es 1 a 10, en donde Y es 1 a 100, en donde A es Al, Si, Mg, o Cu, y V es 0 a 100, en donde Q es Al, Si, Mg, o Cu, y S es 0 a 100, en donde W es 0 a 30, en donde Z es 5 a 250 y en donde el hidrocarburo inferior funcionalizado es isobutileno, propileno y/o acetona. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es isobutileno. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es acetona.

En realizaciones adicionales, el proceso comprende además la etapa (c) de recuperar al menos uno de los hidrocarburos inferiores funcionalizados. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado recuperado en la etapa (c) es isobutileno. En otras realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado recuperado en la etapa (c) es propileno. En otras realizaciones más, el hidrocarburo inferior funcionalizado recuperado en la etapa (c) es acetona.

En algunas realizaciones, el etanol es etanol bioderivado. En dicha realización, al menos aproximadamente el 60 % en peso del etanol bioderivado deriva de una materia prima no petrolífera. En otra realización, al menos aproximadamente el 70 % en peso del etanol bioderivado deriva de una materia prima no petrolífera. En otra realización más, al menos aproximadamente el 80 % en peso del etanol bioderivado deriva de una materia prima no petrolífera. En otra realización adicional, al menos aproximadamente el 90 % en peso del etanol bioderivado deriva de una materia prima no petrolífera. En otra realización más, al menos aproximadamente el 95 % en peso del etanol bioderivado deriva de una materia prima no petrolífera. En dichas realizaciones, el etanol se produce en una biorrefinería de etanol mediante la fermentación de azúcares por levadura.

En algunas realizaciones, el etanol se obtiene a partir de singás generado de biomasa. En otras realizaciones, el etanol se obtiene a partir de singás que deriva de gas natural, carbón, o una combinación de gas natural y carbón. En otras realizaciones más, el etanol se obtiene de una combinación de singás generado de biomasa y singás que deriva de gas natural, carbón o una combinación de gas natural y carbón.

En algunas realizaciones, el etanol es etanol basado en petróleo. En realizaciones adicionales, el etanol basado en petróleo se sintetiza a partir de etileno. En otras realizaciones, el etanol es etanol de calidad para combustible.

En algunas realizaciones, la alimentación del reactor es una mezcla azeotrópica de etanol-agua obtenida a partir de una planta de producción de etanol. En otras realizaciones, la mezcla azeotrópica de etanol-agua se obtiene a partir de una planta de producción de etanol antes de la deshidratación de la mezcla azeotrópica de etanol-agua. En otras realizaciones más, la concentración molar de etanol en la mezcla de etanol-agua es aproximadamente del 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 % o 95 % de etanol.

En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende al menos aproximadamente el 15 % en moles de etanol. En otras realizaciones, la alimentación del reactor comprende al menos aproximadamente el 20 % en moles de etanol. En otras realizaciones más, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 25 %, al menos aproximadamente el 30 %, al menos aproximadamente el 35 %, al menos aproximadamente el 40 %, al menos aproximadamente el 45 %, al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 55 %, al menos aproximadamente el 60 %, al menos aproximadamente el 65 %, al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 75 %, al menos aproximadamente el 80 %, al menos aproximadamente el 85 %, o al menos aproximadamente el 90 %.

En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende etanol y al menos un constituyente seleccionado de agua, metanol, uno o más alcoholes de fusel, uno o más diluyentes, y combinaciones de los mismos. En otras realizaciones, la alimentación del reactor comprende etanol y agua. En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 85 %. En otras realizaciones más, en donde la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 75 %. En aún otras realizaciones, en donde la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 65 %, inferior a aproximadamente el 60 %, inferior a aproximadamente el 55 %, inferior a aproximadamente el 50 %, inferior a aproximadamente el 45 %, inferior a aproximadamente el 40 %, inferior a aproximadamente el 35 %, inferior a aproximadamente el 30 %, inferior a aproximadamente el 25 %, inferior a aproximadamente el 20 %, inferior a aproximadamente el 15 %, inferior a aproximadamente el 12 %, inferior a aproximadamente el 10 %, o inferior a aproximadamente el 5 %.

En una realización, la alimentación del reactor consiste en etanol y agua. En otra realización, la alimentación del reactor consiste en etanol, agua y metanol. En otra realización adicional, la alimentación del reactor consiste esencialmente en etanol, agua, metanol, y uno o más alcoholes de fusel.

En algunas realizaciones, el alcohol de fusel se selecciona de 1-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol e isopentanol. En otras realizaciones, la alimentación del reactor comprende al menos un diluyente. En dichas realizaciones, el diluyente se selecciona de dióxido de carbono, nitrógeno, metano, etano, propano, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende nitrógeno en una concentración molar inferior a aproximadamente el 10 %. En otras realizaciones, la alimentación del reactor comprende nitrógeno en una concentración molar inferior a aproximadamente el 5 %. En otras realizaciones más, la alimentación del reactor

comprende nitrógeno en una concentración molar inferior a aproximadamente el 2 %, inferior a aproximadamente el 1 %, inferior a aproximadamente el 0,5 %, o inferior a aproximadamente el 0,1 %. En otras realizaciones más, la alimentación del reactor está sustancialmente libre de nitrógeno.

5 En algunas realizaciones, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a una temperatura que se encuentra dentro del intervalo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 600 °C. En una realización, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a una temperatura de aproximadamente 460 °C. En otra realización, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a una temperatura de aproximadamente 470 °C. En otra realización adicional, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a una temperatura de aproximadamente 485 °C. En otra realización más, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a una temperatura de aproximadamente 490 °C.

15 En algunas realizaciones, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a un intervalo de velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente $0,1 \text{ h}^{-1}$ a aproximadamente $2,0 \text{ h}^{-1}$. En otras realizaciones, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a una velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente $1,1 \text{ h}^{-1}$. En otras realizaciones más, el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ a una velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente $0,6 \text{ h}^{-1}$.

20 En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ se prepara usando un método de plantilla dura, un método de coprecipitación, o un método impregnado.

25 En algunas realizaciones, V es 0, S es 0, y W es 0. En dichas realizaciones, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. En otra realización, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:50. En otra realización más, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:25. En otra realización adicional, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:8 hasta aproximadamente 1:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:12. En otra realización a modo de ejemplo, el proceso de la reivindicación 52, en donde la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:25. En algunas realizaciones, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:20.

35 En una realización a modo de ejemplo, cuando la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:20, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ se prepara usando un método de plantilla dura. En una de dichas realizaciones a modo de ejemplo, el hidrocarburo inferior funcionalizado es isobutileno. En otra realización, el rendimiento del isobutileno es al menos aproximadamente el 45 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, en donde el isobutileno es al menos aproximadamente el 96 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor aproximadamente es del 14,8 %. En una de dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 45 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 8 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 14 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más a modo de ejemplo, el proceso de la reivindicación 66, en donde la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor aproximadamente el 25 %. En una de dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización adicional, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 46 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 14 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 3 % del rendimiento molar teórico máximo. En algunas realizaciones, se utiliza un soporte de carbono para el catalizador de óxido mixto. En realizaciones adicionales, el soporte de carbono es un soporte de negro de carbón.

55 En algunas realizaciones, cuando la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:25, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ se prepara usando un método de coprecipitación. En una de dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es isobutileno. En otra realización, el rendimiento del isobutileno es al menos aproximadamente el 50 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización adicional, el isobutileno es al menos aproximadamente el 99,7 % puro. En una realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente el 25 %. En dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado producido por el proceso incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 50 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 2 % del valor teórico máximo.

65 En algunas realizaciones, cuando la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:20, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ se prepara usando un método de coprecipitación. En dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno. En otra realización, el rendimiento del

propileno es al menos aproximadamente el 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, el propileno es al menos el 99,5 % puro. En una realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos aproximadamente el 25 %. En dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 5 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 63 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 1 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, V es 0, S es 0, y en donde W es mayor que o igual a aproximadamente 1. En dicha realización, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1 hasta aproximadamente 1:100:30. En otra realización, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ es desde aproximadamente 1:2:30 hasta aproximadamente 1:50:30. En otra realización adicional, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ es desde aproximadamente 1:5:1 hasta aproximadamente 1:25:30. En otra realización más, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ es desde aproximadamente 1:8:1 hasta aproximadamente 1:20:30. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ es desde aproximadamente 1:8:1. En dicha realización, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ se prepara usando un método de impregnación. En otra realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado es isobutileno. En otra realización adicional, el rendimiento del isobutileno es al menos aproximadamente el 50 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, el isobutileno es al menos el 97 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos el 25 % o mayor. En dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otras realizaciones más, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 50 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 2 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, A es Si o Al y V es mayor que o igual a aproximadamente 1, W es 0, y S es 0.

En otra realización, A es Si y V es mayor que o igual a aproximadamente 1, W es 0, y S es 0. En algunas realizaciones, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1 hasta aproximadamente 1:100:100. En otras realizaciones, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ es desde aproximadamente 1:2:2 hasta aproximadamente 1:50:50. En otras realizaciones más, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ es desde aproximadamente 1:5:5 hasta aproximadamente 1:25:25. En aún otras realizaciones, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ es desde aproximadamente 1:8:8 hasta aproximadamente 1:20:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ es aproximadamente 1:12:12. En dicha realización, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ se prepara usando un método de coprecipitación. En una realización adicional, el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno. En otra realización, el rendimiento del propileno es al menos aproximadamente el 60 %. En otra realización adicional, el propileno es aproximadamente el 99,5 % puro. En una realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente el 25 %. En dicha realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 8 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 60 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 0,1 % del rendimiento molar teórico máximo.

En otra realización, A es Al y V es mayor que o igual a aproximadamente 1, W es 0 y S es 0. En una realización, la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1 hasta aproximadamente 1:100:100. En otra realización, la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ es desde aproximadamente 1:2:2 hasta aproximadamente 1:50:50. En otra realización más, la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ es desde aproximadamente 1:5:5 hasta aproximadamente 1:25:25. En otra realización adicional, la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ es desde aproximadamente 1:8:8 hasta aproximadamente 1:20:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ es aproximadamente 1:12:1. En una de dichas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ se prepara usando un método de coprecipitación. En otra realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno. En otra realización más, el rendimiento del propileno es al menos aproximadamente el 59 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización adicional, el propileno tiene una pureza de al menos aproximadamente el 99,5 %. En una realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente el 37 %. En dicha realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 9 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 59 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 0,7 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, A es Al, y V es mayor que o igual a 1, Q es Si y S es mayor que o igual a aproximadamente 1, y W es 0. En dichas realizaciones, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto es desde

aproximadamente 1:1:1 hasta aproximadamente 1:100:100:100. En otras realizaciones, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto es desde aproximadamente 1:2:2:2 hasta aproximadamente 1:50:50:50. En aún otras realizaciones, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto es desde aproximadamente 1:5:5:5 hasta aproximadamente 1:25:25:25. En otras realizaciones más, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$ es desde aproximadamente 1:8:8:8 hasta aproximadamente 1:20:20:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto es aproximadamente 1:12:2:2. En una de dichas realizaciones el catalizador de óxido mixto se prepara usando un método de coprecipitación. En otra realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno. En otra realización más, el rendimiento del propileno es al menos aproximadamente el 70 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente el 37 %. En dicha realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 27 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 75,5 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 0,01 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, A es Mg o Cu, V es mayor que o igual a aproximadamente 1, W es 0, y S es 0. En dichas realizaciones, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1 hasta aproximadamente 1:10:100. En otras realizaciones, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:2 hasta aproximadamente 1:5:50. En otras realizaciones más, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:5 hasta aproximadamente 1:1:25. En otra realización más, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:8 hasta aproximadamente 1:5:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:25. En dicha realización, el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ se prepara usando un método de coprecipitación. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es acetona. En otra realización más, el rendimiento de la acetona es al menos aproximadamente el 54 % del rendimiento molar teórico máximo. En otras realizaciones más, la acetona tiene una pureza de al menos el 96 %. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos aproximadamente el 25 % o mayor. En dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otras realizaciones, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente 8 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 2 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 54 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, A es Mg o Cu, V es mayor que o igual a aproximadamente 1, W es mayor que o igual a aproximadamente 1, y S es 0. En dichas realizaciones, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1:10 hasta aproximadamente 1:10:10:100. En otras realizaciones, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1:2 hasta aproximadamente 1:5:5:50. En otras realizaciones más, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1:5 hasta aproximadamente 1:5:5:25. En aún otras realizaciones, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:1:8 hasta aproximadamente 1:5:5:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ es desde aproximadamente 1:1:5:15. En dicha realización, el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ se prepara usando un método de impregnación. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es acetona. En otra realización, el rendimiento de la acetona es al menos aproximadamente el 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, la acetona es al menos aproximadamente el 96 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente el 33 %. En otra realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización adicional, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 1 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 62 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, se utiliza al menos un promotor. En realizaciones adicionales, el promotor se selecciona de estaño, cobre, renio, rutenio, oro, plata, manganeso, magnesio, escandio, níquel, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el rendimiento del hidrocarburo inferior funcionalizado es al menos aproximadamente el 35 % del rendimiento molar teórico máximo. En otras realizaciones, el rendimiento del hidrocarburo inferior funcionalizado es al menos aproximadamente el 40 % del rendimiento molar teórico máximo. En otras realizaciones más, el rendimiento del hidrocarburo inferior funcionalizado es al menos aproximadamente el 45 %, 50 %, 55 %, 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 % o 90 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, el isobutileno se recupera usando destilación. En otras realizaciones, el isobutileno se recupera usando extracción con ácido. En algunas realizaciones, el propileno se recupera usando destilación. En otras realizaciones, la acetona se recupera usando destilación.

5 En algunas realizaciones, se aísla el agua residual generada como subproducto durante la conversión de etanol en un hidrocarburo funcionalizado. En otras realizaciones, el agua residual aislada se recircula de nuevo al extremo delantero del reactor.

10 En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ se regenera *in situ*. En otras realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ se regenera *in situ* cambiando la alimentación del proceso a una corriente rica en oxígeno, mientras se mantienen las temperaturas de reacción del catalizador.

15 En algunas realizaciones, el reactor se selecciona de un reactor de lecho fijo, lecho fluido adiabático, lecho de transporte y lecho en movimiento. En otras realizaciones, en donde el reactor es un reactor de lecho fijo. En otras realizaciones más, la relación entre la longitud y el diámetro del lecho del reactor es al menos aproximadamente 5. En algunas realizaciones, la relación entre la longitud y el diámetro del lecho del reactor es al menos aproximadamente 10. En otra realización más, la relación entre la longitud y el diámetro del lecho del reactor es al menos aproximadamente 100. En todavía otra realización más, la relación entre la longitud y el diámetro del lecho del reactor es al menos aproximadamente 1000.

20 En algunas realizaciones, al menos un coproducto seleccionado de propileno, isobutileno, acetona, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, fenol, 2-pentanona, óxido de mesitilo, metilisobutilcetona, 3-metil-2-butanona, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se produce durante la conversión del etanol en el hidrocarburo inferior funcionalizado. En algunas realizaciones, el coproducto es propileno. En realizaciones adicionales, el propileno se recupera. En otras realizaciones, el propileno se recupera por adsorción por cambio de presión. En algunas realizaciones, el propileno se genera a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 5 % del rendimiento molar teórico máximo. En otras realizaciones, el propileno se genera a partir del etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo. En algunas realizaciones, el coproducto es isobutileno. En otras realizaciones, el isobutileno se recupera. En realizaciones adicionales, el isobutileno se recupera por adsorción por cambio de presión. En algunas realizaciones, el isobutileno se genera a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 5 % del rendimiento molar teórico máximo. En otras realizaciones, el isobutileno se genera a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo. En algunas realizaciones, el coproducto es acetona. En otras realizaciones, la acetona se recupera. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye acetona, en donde al menos una fracción de la acetona se recircula de nuevo a la alimentación de reactor para convertir acetona en isobutileno. En algunas realizaciones, la acetona se convierte en isobutileno poniéndolo en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$. En otras realizaciones, la acetona se convierte en isobutileno poniéndolo en contacto con un catalizador de zeolita. En realizaciones adicionales, el catalizador de zeolita es un catalizador de zeolita BEA de intercambio iónico de metal alcalino o un catalizador de β -zeolita.

45 En algunas realizaciones, el coproducto es hidrógeno. En otras realizaciones, el hidrógeno se recupera. En otras realizaciones más, el hidrógeno se recupera usando un sistema de recuperación de hidrógeno que comprende una o más unidades configuradas para condensación, lavado de aminas, adsorción por cambio de presión, purificación criogénica, flujo de corriente de residuos gaseosos a través de una membrana permeable al hidrógeno, flujo de corriente de residuos gaseosos a través de una membrana de paladio, flujo de corriente de residuos gaseosos a través de un medio de absorción de hidrocarburos, flujo de corriente de residuos gaseosos a través de una unidad de expansión de gases, flujo de la corriente de residuos gaseosos a través de una unidad convertidora química de desplazamiento de agua-gas, o combinaciones de los mismos.

50 En otras realizaciones, el coproducto es dióxido de carbono. En algunas realizaciones, el dióxido de carbono se recupera. En otras realizaciones, el dióxido de carbono se recupera por adsorción por cambio de presión, adsorción por cambio de temperatura, purificación criogénica, separación en membrana, o combinaciones de los mismos.

55 En algunas realizaciones, el coproducto es metano. En otras realizaciones, el metano se recupera. En otras realizaciones más, el metano se recupera por adsorción por cambio de presión, adsorción por cambio de temperatura, purificación criogénica, separación en membrana, o combinaciones de los mismos.

60 En otras realizaciones, en donde el coproducto se selecciona de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol. En otra realización, se produce cada uno de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol. En algunas realizaciones, el coproducto se recupera mediante destilación.

65 En algunas realizaciones, un hidrocarburo inferior funcionalizado se prepara por el proceso de cualquier proceso desvelado en el presente documento. En otras realizaciones, al menos un producto seleccionado de propileno, acetona, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, 2-pentanona, óxido de mesitilo, metilisobutilcetona, 3-metil-2-butanona, fenol,

2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se prepara por un proceso desvelado en el presente documento.

En algunas realizaciones, un proceso de preparación de un hidrocarburo inferior funcionalizado, comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol; y (b) poner en contacto el etanol en el reactor con un catalizador heterogéneo bifuncional que comprende un ácido funcionalidad y una base funcionalidad, por el cual el etanol se convierte en el hidrocarburo inferior funcionalizado. La funcionalidad básica se selecciona de uno o más de los siguientes: (i) Ca, Fe, Zn, Ce, Sn, K, Ba, Li, Hf, Mn, Sb, Al, Nb, Sc, In, V, Cr, Mo, Ni, Co, Cu, Na, Cs, Rb, B, Mg, Sr, Cd, La, Y, hidrotalcita, aluminato de cinc, fosfato, y combinaciones de los mismos; (ii) óxidos del grupo de Ti, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Sn, Cd, P, Pd, Pt, y combinaciones de los mismos; y (iii) combinaciones de (i) y (ii). La funcionalidad ácida se selecciona de uno o más de Zr, Ti, Si, Ce, Co, Sn, Al; óxidos de los mismos; zeolitas; y sílice alúmina amorfa. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es isobutileno. En otras realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno. En algunas realizaciones, el proceso comprende además la etapa (c) de recuperar el hidrocarburo inferior funcionalizado. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado recuperado en la etapa (c) es isobutileno. En algunas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado recuperado en la etapa (c) es propileno.

En algunas realizaciones, el etanol es etanol bioderivado. En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 5 %, al menos aproximadamente el 10 %, al menos aproximadamente el 15 %, al menos aproximadamente el 20 %, al menos aproximadamente el 25 %, al menos aproximadamente el 30 %, al menos aproximadamente el 35 %, al menos aproximadamente el 40 %, al menos aproximadamente el 45 %, al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 55 %, al menos aproximadamente el 60 %, al menos aproximadamente el 65 %, al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 75 %, al menos aproximadamente el 80 %, al menos aproximadamente el 85 %, o al menos aproximadamente el 90 %. En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende etanol y al menos un constituyente seleccionado de agua, metanol, uno o más alcoholes de fusel, uno o más diluyentes, y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende etanol y agua. En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende al menos un diluyente. En algunas realizaciones, el diluyente se selecciona de dióxido de carbono, nitrógeno, metano, etano, propano, hidrógeno, monóxido de carbono, y mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el etanol se pone en contacto con el catalizador heterogéneo bifuncional a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 600 °C. En algunas realizaciones, el etanol se pone en contacto con el catalizador heterogéneo bifuncional a un intervalo de velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 2,0 h⁻¹.

En algunas realizaciones, la funcionalidad ácida se proporciona por uno o más óxidos metálicos en el catalizador heterogéneo bifuncional en el reactor. En algunas realizaciones, la funcionalidad ácida se selecciona de circonia, titanía, sílice, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, se utiliza al menos un promotor. En otras realizaciones, el promotor se selecciona de estaño, cobre, renio, rutenio, oro, plata, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el isobutileno se recupera usando destilación. En otras realizaciones, el isobutileno se recupera usando extracción con ácido.

En algunas realizaciones, el agua residual generada como un subproducto durante la conversión de etanol en isobutileno se aísla. En otras realizaciones, el agua residual aislada se recircula de nuevo al extremo delantero del reactor.

En algunas realizaciones, el catalizador heterogéneo bifuncional se regenera *in situ*. En algunas realizaciones, el reactor se selecciona de un reactor de lecho fijo, lecho fluido adiabático, lecho de transporte y lecho en movimiento. En otras realizaciones, el reactor es un reactor de lecho fijo.

En algunas realizaciones, al menos un coproducto seleccionado de acetona, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se produce durante la conversión de etanol en el hidrocarburo inferior funcionalizado. En algunas realizaciones, un hidrocarburo inferior funcionalizado seleccionado de isobutileno y propileno se prepara por un proceso desvelado en el presente documento.

En algunas realizaciones, un proceso de preparación de un combustible para aviones o mezcla de combustible para aviones, comprende: (a) preparar isobutileno por un proceso desvelado en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en un combustible para aviones o mezcla de combustible para aviones.

En algunas realizaciones, un proceso de preparación de isooctano comprende: (a) preparar isobutileno por un proceso desvelado en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en isooctano.

En algunas realizaciones, un proceso de preparación de para-xileno comprende: (a) preparar isobutileno por un proceso desvelado en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en para-xileno.

- 5 En algunas realizaciones, un proceso de preparación de metacroleína comprende: (a) preparar isobutileno por un proceso desvelado en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en metacroleína.

En algunas realizaciones, un proceso de preparación de metacrilato de metilo comprende: (a) preparar isobutileno por un proceso desvelado en el presente documento; (b) convertir dicho isobutileno en metacroleína; (c) oxidar la metacroleína de (b) en ácido metacrílico; y (e) esterificar el ácido metacrílico de (c) en metacrilato de metilo.

En algunas realizaciones, un proceso de preparación de caucho butílico comprende: (a) preparar isobutileno por un proceso desvelado en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en caucho butílico.

15 **Conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado**

La presente solicitud se refiere a la producción de hidrocarburos inferiores funcionalizados y más particularmente al proceso de convertir etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados, por ejemplo, isobutileno, propileno y/o acetona. En realizaciones particulares, el etanol a convertir está presente en concentraciones molares en la alimentación del reactor iguales a o que superan el 14 %. En otras realizaciones particulares, los catalizadores usados en el proceso de conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados permite altas selectividades hacia el carbono, alta pureza y/o rendimientos mejorados.

Como se observa anteriormente, los aspectos de la presente solicitud se refieren a un proceso de preparación de hidrocarburos inferiores funcionalizados, que comprenden: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador (por ejemplo, un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional) en el reactor, por el cual el etanol se convierte en los hidrocarburos inferiores funcionalizados. En una de dichas realizaciones, el etanol se cubre hasta al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En otra realización, el etanol se convierte en al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado con un rendimiento de al menos el 60 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 5 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 10 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 15 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 20 %. En otra realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 25 %. En otra realización más, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 30 %, al menos aproximadamente el 35 %, al menos aproximadamente el 40 %, al menos aproximadamente el 45 %, al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 55 %, al menos aproximadamente el 60 %, al menos aproximadamente el 65 %, al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 75 %, al menos aproximadamente el 80 %, al menos aproximadamente el 85 %, o al menos aproximadamente el 90 %. En una realización a modo de ejemplo, la alimentación del reactor es la composición azeotrópica de una mezcla acuosa de etanol-agua obtenida a partir de una planta de producción de etanol antes de la deshidratación y tiene una concentración molar de etanol de entre aproximadamente el 80 % y aproximadamente el 95 %. En realizaciones adicionales a modo de ejemplo, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar seleccionada del grupo que consiste en 14,8 %, 25,3 % y superior, 33,6 % o superior, 37 % o superior, y superior con relaciones aproximadas entre vapor de agua y carbono de 0,4 a 1,3 o de 0,05 a 3,0.

En otro aspecto, la presente solicitud se refiere a un proceso de preparación de al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ en el reactor, por el cual el etanol se convierte en al menos un hidrocarburo funcionalizado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 20 %. En otra realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 25 %. En otra realización más, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 30 %, al menos aproximadamente el 35 %, al menos aproximadamente el 40 %, al menos aproximadamente el 45 %, al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 55 %, al menos aproximadamente el 60 %, al menos aproximadamente el 65 %, al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 75 %, al menos aproximadamente el 80 %, al menos aproximadamente el 85 %, o al menos aproximadamente el 90 %. En una realización a modo de ejemplo, la alimentación del reactor es la composición azeotrópica de una mezcla de etanol-agua obtenida de una planta de producción de etanol antes de la deshidratación y tiene una concentración molar de etanol de entre aproximadamente el 80 % y aproximadamente el 95 %. En realizaciones adicionales a modo de ejemplo, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar seleccionada del grupo que consiste en aproximadamente el 14,8 % y superior, aproximadamente el 25 % y

superior, aproximadamente el 33,6 % y superior, y aproximadamente el 37 % y superior, con relaciones aproximadas entre vapor de agua y carbono de 0,4 a 1,3, o 0,05 a 3,0, respectivamente.

5 Como se observa anteriormente, en un segundo aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol; y (b) poner en contacto el etanol en el reactor con un catalizador heterogéneo bifuncional que comprende funcionalidad ácida y base, por el cual el etanol se convierte en al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado. En algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 5 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 10 %. En otra realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %. En otra realización, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 15 %. En otra realización más, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 20 %. En otra realización más, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 25 %. En otra realización más, la alimentación del reactor comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 30 %, al menos aproximadamente el 35 %, al menos aproximadamente el 40 %, al menos aproximadamente el 45 %, al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 55 %, al menos aproximadamente el 60 %, al menos aproximadamente el 65 %, al menos aproximadamente el 70 %, al menos aproximadamente el 75 %, al menos aproximadamente el 80 %, al menos aproximadamente el 85 %, o al menos aproximadamente el 90 %. En una realización a modo de ejemplo, la alimentación del reactor es la composición azeotrópica de una mezcla de etanol-agua obtenida de una planta de producción de etanol antes de la deshidratación y tiene una concentración molar de etanol de entre aproximadamente el 80 % y aproximadamente el 95 %.

25 El etanol es un alcohol de 2 carbonos disponible de una variedad de fuentes. El etanol se puede producir tanto como un producto petroquímico, a través de la hidratación de etileno, como por procesos biológicos, tales como la fermentación de azúcares con levadura. Qué proceso es más económico depende de los precios en vigor del petróleo y las reservas de alimentación de grano. Además, el etanol se puede producir a partir del singás generado de la biomasa, que implica convertir en primer lugar la biomasa, por ejemplo, pastos de pradera, virutas de madera, residuos de papel, residuos agrícolas, etc., en singás a través de un proceso llamado gasificación. El singás se puede convertir entonces en etanol e hidrógeno usando cualquiera de un catalizador microbiano, por ejemplo, bacterias, o un catalizador metálico. Además de la biomasa, se pueden usar varias otras materias primas para producir singás que incluyen gas natural y carbón.

35 Como se ha descrito anteriormente, la presente solicitud proporciona un proceso de conversión de etanol en al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado. En ciertas realizaciones, la presente solicitud proporciona un proceso de conversión de etanol en concentraciones molares iguales a o que superan el 14 % de al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado. En ciertas realizaciones, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado se obtiene de la fermentación de biomasa. El término "biomasa", como se usa en el presente documento, se refiere principalmente a los tallos, hojas y porciones que contienen almidón de plantas verdes, y principalmente comprende almidón, lignina, celulosa, hemicelulosa y/o pectina. La biomasa se puede descomponer por cualquier tratamiento químico o enzimático en azúcares y fenoles monoméricos de los que se descompone. Este material resultante, denominado hidrolizado de biomasa, se neutraliza y trata para retirar cantidades traza de material orgánico que pueden afectar adversamente al biocatalizador, y entonces se usa como una materia prima para fermentaciones usando un biocatalizador. Las fuentes de biomasa a modo de ejemplo incluyen maíz y caña de azúcar. Fuentes adicionales incluyen residuos agrícolas y municipales, que pueden consistir principalmente en biomasa lignocelulósica.

50 En realizaciones a modo de ejemplo descritas en el presente documento, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado es etanol bioderivado, es decir, bioetanol. El término "bioderivado" como se usa en el presente documento en referencia a un compuesto particular o producto significa que al menos aproximadamente el 50 % en peso del compuesto o producto deriva de una materia prima no petrolífera. En una realización, al menos aproximadamente el 50 % en peso del etanol deriva de una materia prima no petrolífera. En otra realización, al menos aproximadamente el 60 % en peso del etanol deriva de una materia prima no petrolífera. En aún realizaciones adicionales, al menos aproximadamente el 70 % en peso, al menos aproximadamente el 80 % en peso, al menos aproximadamente el 90 %, o al menos aproximadamente el 95 % en peso del etanol deriva de una materia prima no petrolífera. En una realización a modo de ejemplo, todo o sustancialmente todo el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado deriva de una materia prima no petrolífera. En algunas realizaciones, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado se produce en una biorrefinería de etanol mediante la fermentación de azúcares por levadura.

60 En ciertas realizaciones, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado se obtiene a partir de singás generado de biomasa. En ciertas otras realizaciones, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado se obtiene a partir de singás que deriva de gas natural, carbón, o una combinación de natural gas y carbón. En otras realizaciones más, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado se obtiene de una combinación de singás generado de biomasa y singás que deriva de natural gas, carbón, o una combinación de natural gas y carbón.

65

En ciertas otras realizaciones, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado es etanol basado en petróleo. En una realización, el etanol basado en petróleo se sintetiza a partir de etileno. Para producir etanol por síntesis química, el etileno derivado de petróleo se puede hidrolizar usando un catalizador, tal como ácido sulfúrico.

5 En algunas realizaciones, el etanol a convertir en un hidrocarburo inferior funcionalizado es etanol de calidad para combustible. Como se usa en el presente documento, el etanol de calidad para combustible es etanol que cumple todos los criterios para la especificación de la norma ASTM de D4806-13a, siempre que, sin embargo, el etanol de calidad para combustible como se describe en el presente documento y se usa en el proceso de la presente solicitud pueda o no pueda comprender desnaturalizantes.

10 En una realización a modo de ejemplo, la alimentación del reactor es la composición azeotrópica de una mezcla de etanol-agua obtenida de una planta de producción de etanol antes de la deshidratación usando métodos convencionales tales como tamices. La mezcla de etanol-agua comprenderá normalmente etanol, agua y pequeñas cantidades de alcoholes de fusel. La composición azeotrópica de una mezcla de etanol-agua obtenida de una planta de producción de etanol antes de la deshidratación puede tener una concentración molar de aproximadamente el 80 %, 81 %, 82 %, 83 %, 84 %, 85 %, 86 %, 87 %, 88 %, 89 %, 90 %, 91 %, 92 %, 93 %, 94 % o 95 % de etanol. En una realización a modo de ejemplo, la composición azeotrópica de una mezcla de etanol-agua obtenida de una planta de producción de etanol antes de la deshidratación tiene una concentración molar de aproximadamente el 88 %.

20 En ciertas realizaciones, la alimentación del reactor comprende cantidades menores de compuestos además del etanol, tales como agua, metanol, alcoholes de fusel, diluyentes, y combinaciones de los mismos. Por lo tanto, en algunas realizaciones, la alimentación del reactor comprende etanol y al menos un constituyente adicional seleccionado de agua, metanol, uno o más alcoholes de fusel, y un diluyente.

25 En una realización, la alimentación del reactor comprende etanol y agua. En diversas realizaciones descritas en el presente documento, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 85 %. En una realización, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 75 %. En otra realización, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 65 %. En otra realización más, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 60 %, inferior a aproximadamente el 55 %, inferior a aproximadamente el 50 %, inferior a aproximadamente el 45 %, inferior a aproximadamente el 40 %, inferior a aproximadamente el 35 %, inferior a aproximadamente el 30 %, inferior a aproximadamente el 25 %, inferior a aproximadamente el 20 %, o inferior a aproximadamente el 15 %. En una realización a modo de ejemplo, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 12 %. En otra realización a modo de ejemplo, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 10 %. En otra realización más a modo de ejemplo, la alimentación del reactor comprende agua en una concentración molar inferior a aproximadamente el 5 %.

40 En algunas realizaciones, la alimentación del reactor consiste en etanol y agua. En ciertas otras realizaciones, la alimentación del reactor consiste en etanol, agua y metanol. En aún ciertas otras realizaciones, la alimentación del reactor consiste en etanol, agua, metanol y cantidades mínimas de alcoholes de fusel, tales como 1-propanol, isobutanol, 2-metil-1-butanol e isopentanol. En realizaciones adicionales, se pueden añadir constituyentes adicionales de la corriente de alimentación del reactor, que incluyen diluyentes. En algunas realizaciones, diluyentes adicionales, aparte de nitrógeno, se pueden seleccionar de dióxido de carbono, metano, etano, propano, y mezclas de los mismos.

45 En realizaciones adicionales, la alimentación del reactor está preferentemente libre o sustancialmente libre de nitrógeno. En una realización, la alimentación del reactor comprende nitrógeno en una concentración molar inferior a aproximadamente el 10 %. En otra realización, la alimentación del reactor comprende nitrógeno en una concentración molar inferior a aproximadamente el 5 %. En otra realización más, la alimentación del reactor comprende nitrógeno en una concentración molar inferior a aproximadamente el 2 %, inferior a aproximadamente el 1 %, inferior a aproximadamente el 0,5 %, o inferior a aproximadamente el 0,1 %. En una realización a modo de ejemplo, la alimentación del reactor está libre de nitrógeno.

50 Como se describe en el presente documento, la temperatura, catalizador, configuración de reactor, velocidad espacial horaria en peso, velocidad superficial del gas y presión son todos parámetros que pueden afectar la conversión y selectividad. Las relaciones entre estos parámetros se pueden ajustar para efectuar la conversión deseada, velocidad de reacción y selectividad en la reacción del proceso.

60 En ciertas realizaciones, se pone en contacto etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional en un intervalo de temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 600 °C. En una realización más específica, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional de catalizador de óxido mixto en un intervalo de temperatura de aproximadamente 440 °C a aproximadamente 500 °C. En una realización a modo de ejemplo, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional de catalizador de óxido mixto a una temperatura de o aproximadamente 440 °C. En otra realización a modo de ejemplo, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo

bifuncional de catalizador de óxido mixto a una temperatura de o aproximadamente 450 °C. En otra realización más a modo de ejemplo, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional de catalizador de óxido mixto a una temperatura de o aproximadamente 460 °C. En otra realización adicional a modo de ejemplo, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional de catalizador de óxido mixto a una temperatura de o aproximadamente 485 °C.

En ciertas realizaciones adicionales, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional en un intervalo de velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 2,5 h⁻¹. En una realización más específica, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional en un intervalo de velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 0,2 h⁻¹ a aproximadamente 1 h⁻¹. En una realización adicional, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional en un intervalo de velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 0,3 h⁻¹ a aproximadamente 1,1 h⁻¹. En otra realización más, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o el catalizador heterogéneo bifuncional en un intervalo de velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 0,4 h⁻¹ a aproximadamente 0,8 h⁻¹. En otra realización más, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o el catalizador heterogéneo bifuncional en un intervalo de velocidad espacial horaria en peso de aproximadamente 0,55 h⁻¹ a aproximadamente 0,75 h⁻¹. En una realización a modo de ejemplo, el etanol se pone en contacto con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ o un catalizador heterogéneo bifuncional a una velocidad espacial horaria en peso de o de aproximadamente 1,1 h⁻¹.

En algunas realizaciones, la reacción de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado se lleva a cabo en un intervalo de tiempo de residencia de aproximadamente 0,5 g.s.STP ml⁻¹ a aproximadamente 4,0 g.s.STP ml⁻¹. En una realización más específica, la reacción de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado se lleva a cabo en un intervalo de tiempo de residencia de aproximadamente 1,0 g.s.STP ml⁻¹ a aproximadamente 3,0 g.s.STP ml⁻¹. En una realización adicional, la reacción de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado se lleva a cabo en un intervalo de tiempo de residencia de aproximadamente 1,5 g.s.STP ml⁻¹ a aproximadamente 2,5 g.s.STP ml⁻¹.

Un experto en la técnica reconocerá que tiempos en corriente más largos y menos ciclos de regeneración aumentan la vida del catalizador y reducen los costes de producción globales debido a menos inactividad del proceso.

Catalizador de óxido mixto

En algunas realizaciones, un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ se usa en el proceso para convertir etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados. En algunas realizaciones, X es un valor desde 1 hasta 10, que incluye todos los valores y subintervalos en él. En algunas realizaciones, Y es un valor desde 1 hasta 100, que incluye todos los valores y subintervalos en él. En otras realizaciones, A es Al, Si, Mg, o Cu, Ti y V es un valor desde 0 hasta 100, que incluye todos los valores y subintervalos en él. En realizaciones adicionales, Q es Al, Si, Mg, o Cu, Ti y V es un valor desde 0 hasta 100, que incluye todos los valores y subintervalos en él. En otras realizaciones más, W es un valor desde 0 hasta 30, que incluye todos los valores y subintervalos en él. En aún otras realizaciones, Z es un valor desde 5 hasta 250, que incluye todos los valores y subintervalos en él.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de hidrocarburos inferiores funcionalizados (por ejemplo, isobutileno o propileno) implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ en donde la relación de Zn/Zr (x:y) en un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100, de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:50, de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:25, o de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:36. En una realización más específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ usado en la conversión de etanol en isobutileno es aproximadamente 1:12. En otra específica realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ usado en la conversión de etanol a isobutileno es aproximadamente 1:18. En otra realización específica más a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ usado en la conversión de etanol en isobutileno es aproximadamente 1:25.

En alguna realización, V es 0 y S es 0. En algunos dichas realizaciones, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:100:30. En una realización más específica, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:2:30 a aproximadamente 1:50:30. En una realización adicional, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:5:1 a aproximadamente 1:25:30. En otra realización, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:8:1 a aproximadamente 1:20:30. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ es aproximadamente 1:8:1.

En algunas realizaciones, A es Si, V es mayor que o igual a 1, S es 0, y W es 0. En algunas de dichas realizaciones, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:100:100. En una realización más específica, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador

de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:2:2 a aproximadamente 1:50:50. En una realización adicional, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:5:5 a aproximadamente 1:25:25. En otra realización, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:8:8 a aproximadamente 1:25:25. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ es aproximadamente 1:12:2.

En algunas realizaciones, A es Al, S es 0, y W es 0. En una realización, la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:100:100, aproximadamente 1:2:2 a aproximadamente 1:50:50, aproximadamente 1:5:5 a aproximadamente 1:25:25, o aproximadamente 1:8:8 a aproximadamente 1:20:20. En una realización a modo de ejemplo, el proceso de preparación de propileno de alta pureza implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ en donde la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) es aproximadamente 1:12:1.

En algunas realizaciones, A es Al, V es mayor que o igual a 1, Q es Si, S es mayor que o igual a 1, y W es 0. En una realización, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1:1 a aproximadamente 1:100:100:100. En otras realizaciones, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto está en un intervalo de aproximadamente 1:2:2:2 a aproximadamente 1:50:50:50. En otras realizaciones más, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:5:5:5 a aproximadamente 1:25:25:25. En aún otras realizaciones, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto está en un intervalo de aproximadamente 1:8:8:8 a aproximadamente 1:20:20:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto es aproximadamente 1:12:2:2.

En algunas realizaciones, A es Mg o Cu, V es mayor que o igual a 1, W es 0, y S es 0. En algunas realizaciones, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:1:100. En una realización más específica, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:2 a aproximadamente 1:1:50. En una realización adicional, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:5 a aproximadamente 1:1:36. En otra realización, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:12 a aproximadamente 1:1:25. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ es aproximadamente 1:1:25.

En algunas realizaciones, A es Mg, V es mayor que o igual a 1, W es igual a aproximadamente 1 o mayor, y S es 0. En algunas de dichas realizaciones, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1:15 a aproximadamente 1:10:10:100. En una realización más específica, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ catalizador de óxido mixto está en un intervalo de aproximadamente 1:1:2:2 a aproximadamente 1:5:5:50. En una realización adicional, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:10:5 a aproximadamente 1:10:10:36. En otra realización, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:2:15 a aproximadamente 1:10:10:25. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ es aproximadamente 1:1:4:15.

Como apreciará un experto en la técnica, los estados de oxidación del manganeso y cobre pueden ser variables, ya que el manganeso y el cobre pueden estar presentes en uno o más de una variedad de estados de oxidación dentro de los materiales de catalizador (por ejemplo, Mn(0), Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Cu(I), Cu(II), Cu(III)). Los estados de oxidación variables de Mn y Cu, acoplados con la presencia de ZrO_2 , ZnO, MgO, Al_2O_3 y un porcentaje de vacancias de oxígeno, además de puentes de oxígeno entre los óxidos metálicos, hace variable la exacta relación de oxígeno por catalizador. Sin embargo, basándose en los intervalos de óxido metálico definidos anteriormente, se puede esperar razonablemente que los intervalos de oxígeno atómico estén entre aproximadamente 5 y aproximadamente 250.

Por lo tanto, en algunas realizaciones, z es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 250. En algunas realizaciones, z es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 15, desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 20, desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 25, desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 30, desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 35, desde aproximadamente 35 hasta aproximadamente 40, desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 45, desde aproximadamente 45 hasta aproximadamente 50, desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 55, desde aproximadamente 55 hasta aproximadamente 60, desde aproximadamente 60 hasta aproximadamente 65, desde aproximadamente 65 hasta aproximadamente 70, desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 75, desde aproximadamente 75 hasta aproximadamente 80, desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 85, desde aproximadamente 85 hasta aproximadamente 90, desde aproximadamente 90 hasta

aproximadamente 95, desde aproximadamente 95 hasta aproximadamente 100, desde aproximadamente 105 hasta aproximadamente 110, desde aproximadamente 110 hasta aproximadamente 115, desde aproximadamente 115 hasta aproximadamente 120, desde aproximadamente 120 hasta aproximadamente 125, desde aproximadamente 125 hasta aproximadamente 130, desde aproximadamente 130 hasta aproximadamente 135, desde aproximadamente 135 hasta aproximadamente 140, desde aproximadamente 140 hasta aproximadamente 145, desde aproximadamente 145 hasta aproximadamente 150, desde aproximadamente 150 hasta aproximadamente 155, desde aproximadamente 155 hasta aproximadamente 160, desde aproximadamente 160 hasta aproximadamente 165, desde aproximadamente 165 hasta aproximadamente 170, desde aproximadamente 170 hasta aproximadamente 175, desde aproximadamente 175 hasta aproximadamente 180, desde aproximadamente 180 hasta aproximadamente 185, desde aproximadamente 185 hasta aproximadamente 190, desde aproximadamente 190 hasta aproximadamente 195, desde aproximadamente 195 hasta aproximadamente 200, desde aproximadamente 205 hasta aproximadamente 210, desde aproximadamente 210 hasta aproximadamente 215, desde aproximadamente 215 hasta aproximadamente 220, desde aproximadamente 220 hasta aproximadamente 225, desde aproximadamente 225 hasta aproximadamente 230, desde aproximadamente 230 hasta aproximadamente 235, desde aproximadamente 235 hasta aproximadamente 240, desde aproximadamente 240 hasta aproximadamente 245, desde aproximadamente 245 hasta aproximadamente 250, o cualquier otro valor o intervalo de valores en él.

En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto desvelado usado para la conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados se puede hacer por el método de plantilla dura, el método de coprecipitación o el método impregnado.

Método de plantilla dura

En algunas realizaciones, un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ se puede preparar por el método de plantilla dura. En una realización particular, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ se prepara por el método de plantilla dura.

En algunas realizaciones, un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ se prepara usando un método de plantilla dura modificado. Véase Jacobsen et al., 2000, J. Am. Chem. Soc. 122: 7116-7117. En una realización, se utiliza un soporte de carbono convencional, por ejemplo, un soporte de negro de carbón. El negro de carbón es una forma de carbono para-cristalino que tiene una elevada relación entre área superficial y volumen. Se conocen en la técnica varias especies de negro de carbón disponibles comercialmente, tales como Black Pearl 2000, VXC-200, Vulcan XC-72, Elftex, Mogul, Monarch, Regal, Spheron, Sterling, CSX, CRX, IRX, United, Machem, Shoblack, DL, y Propel de Cabot Corp., y Ketjen Black, comercializados por Akzo Nobel. En una realización a modo de ejemplo, el negro de carbón utilizado es Black Pearl 2000, es decir, BP-2000. En realizaciones adicionales, se añaden sales metálicas precursoras al agua desionizada para producir una relación apropiada entre cinc y circonio. En realizaciones adicionales, la mezcla de nitrato de cinc y circonio puede sonicarse para producir una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la mezcla sonicada de nitrato de cinc y circonio se añade al soporte de carbono, por ejemplo, un soporte de negro de carbón. En otras realizaciones adicionales, el soporte de carbono impregnado, por ejemplo, un soporte de negro de carbón, se puede secar y calcinar a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una primera temperatura de 400 °C durante un primer periodo de tiempo y una segunda temperatura de 550 °C durante un segundo periodo de tiempo.

En una de dichas realizaciones, el catalizador se puede preparar depositando en primer lugar un precursor soluble de circonio sobre un soporte de carbono convencional, por ejemplo, una plantilla de negro de carbón, seguido por una primera etapa de calcinación para preparar un óxido de circonio y luego deposición de la sal de cinc sobre el óxido de circonio preparado, seguido por la segunda etapa de calcinación para preparar el catalizador final de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$.

En algunas realizaciones, la relación de Zn/Zr (x:y) en un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado usando el método de plantilla dura está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. En una realización más específica, la relación de Zn/Zr (x:y) en un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado usando el método de plantilla dura está en un intervalo de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:50. En una realización adicional, la relación de Zn/Zr (x:y) en un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado usando el método de plantilla dura está en un intervalo de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:36. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado usando el método de plantilla dura está en un intervalo de aproximadamente 1:25.

Método de coprecipitación

En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ se puede preparar por el método de coprecipitación. En realizaciones a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto preparado por el método de coprecipitación es $Zn_xZr_yO_z$. En otras realizaciones a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ preparado por el método de coprecipitación es $Zn_xZr_ySi_vO_z$. En otras realizaciones a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ preparado por el método de coprecipitación es $Zn_xZr_yAl_vO_z$. En otras realizaciones a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ preparado por el método de coprecipitación es

$Zn_xZr_yAl_vSi_wO_z$. En todavía más realizaciones a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ preparado por el método de coprecipitación es $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$.

5 Basándose en las mediciones de caracterización de acidez, mediante la técnica de desorción térmica de piridina, un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ preparado mediante la técnica de coprecipitación tiene una distribución bimodal más pronunciada que presenta niveles más bajos de sitios ácidos más débiles con niveles más altos de sitios ácidos más fuertes en comparación con los catalizadores de plantilla dura, los impregnados y los coprecipitados inversos. Además, la morfología única del catalizador coprecipitado requiere una relación significativamente diferente de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ para proporcionar buena conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados.
10 Como ejemplo no limitante, la conversión selectiva de etanol en isobutileno se logra mediante un $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado con una relación de Zn/Zr (x:y) de 1:20, mientras que la conversión selectiva de etanol en propileno se logra mediante un $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado con una relación de Zn/Zr (x:y) de 1:12.

15 Normalmente, la formación de isobutileno incluye bajos niveles de butenos lineales que resultan de la isomerización catalizada por ácido. Sin embargo, para el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado mediante la técnica de coprecipitación, la isomerización se minimizó sorprendentemente hasta el punto de que el isobutileno tal como se produce cumple las altas especificaciones de pureza del isobutileno sin más purificación. Este descubrimiento proporciona importantes beneficios comerciales, ya que mejora la concentración de etanol en la corriente de alimentación mientras se mantienen las altas selectividades y la alta pureza del isobutileno puede reducir significativamente los costes de capital y energía.
20

En algunas realizaciones, las sales metálicas precursoras se añaden a agua desionizada para producir una relación apropiada entre cinc y circonio. En realizaciones adicionales, para producir las relaciones apropiadas para los catalizadores cuaternarios de óxido mixto, la mezcla de nitrato de cinc y circonio puede sonicarse para producir una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la mezcla sonicada de nitrato de cinc y circonio se añade al matraz y se precipita, mediante la adición gota a gota de 20 % en peso de NaOH, LiOH o KOH, a temperatura ambiente, o a temperaturas ligeramente elevadas, con agitación vigorosa hasta que se obtiene un pH final de 7,0-9,0. En realizaciones a modo de ejemplo, la mezcla sonicada de nitrato de cinc y circonio se precipita obteniéndose un pH final de 7,0-7,5 mediante la adición gota a gota de 20 % en peso de NaOH, LiOH, o KOH a temperatura ambiente.
25 Después, la suspensión precipitada se deja con agitación a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. En otras realizaciones adicionales, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ coprecipitado se puede secar a 140 °C, y calcinarse a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una temperatura de 500 °C durante un período de 4 horas.
30

35 En una realización a modo de ejemplo, la relación final de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:36. En una realización más específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ usada en la conversión de etanol en isobutileno de alta pureza es aproximadamente 1:25. En otra realización específica, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ es aproximadamente 1:20. En otra específica realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ usado en la conversión de etanol en propileno de alta pureza es aproximadamente 1:12.
40

En una realización adicional, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ puede coprecipitarse con negro de carbón. En una de dichas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ coprecipitado con negro de carbón se puede usar para preparar propileno de alta pureza por un proceso desvelado en el presente documento.
45

En otra realización a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ se puede preparar mediante el método de coprecipitación con negro de carbón. En una de dichas realizaciones, se añaden sales metálicas precursoras a agua desionizada para producir una relación apropiada entre cinc y circonio. En realizaciones adicionales, la mezcla de nitrato de cinc y circonio puede sonicarse para producir una disolución transparente, o calentarse hasta 60 °C hasta que se produzca una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la mezcla sonicada o calentada de nitrato de cinc y circonio se añade al matraz seguido por la adición de negro de carbón. La mezcla heterogénea se agita durante 5-10 minutos para asegurar la humectación completa de negro de carbón y después la cantidad apropiada de dióxido de silicio se añade seguido por agitación durante 5-10 minutos adicionales. La mezcla resultante se precipita, mediante la adición gota a gota de 20 % en peso de NaOH, LiOH o KOH, a temperatura ambiente con agitación vigorosa hasta que se obtiene un pH final de 6,0-8,0. Después, la suspensión precipitada se deja con agitación a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. En otras realizaciones adicionales, el catalizador coprecipitado de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ se puede secar a 140 °C, y calcinar a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una temperatura de 500 °C durante un periodo de 4 horas. En una realización a modo de ejemplo, la relación final de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:8:1 a aproximadamente 1:36:4. En una realización más específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ es aproximadamente 1:12:2.
50
55
60

65 En una realización a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ se puede preparar mediante el método de coprecipitación con negro de carbón. En una de dichas realizaciones, se añaden sales metálicas precursoras a

agua desionizada para producir una relación apropiada entre cinc y circonio. En realizaciones adicionales, la mezcla de nitrato de cinc y circonio puede sonicarse para producir una disolución transparente, o calentarse hasta 60 °C hasta que se produzca una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la mezcla sonicada o calentada de nitrato de cinc y circonio se añade al matraz seguido por la adición de Al_2O_3 y negro de carbón finamente molido. La mezcla heterogénea se agita durante 5-10 minutos para asegurar la completa humectación de negro de carbón. La mezcla resultante se precipita, mediante la adición gota a gota de 20 % en peso de NaOH, LiOH o KOH, a temperatura ambiente con agitación vigorosa hasta que se obtiene un pH final de 7,0-8,0. Después, la suspensión precipitada se deja con agitación a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. En otras realizaciones adicionales, el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{Al}_v\text{O}_z$ coprecipitado se puede secar a 140 °C, y calcinarse a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una temperatura de 500 °C durante un periodo de 4 horas. En una realización específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{Al}_v\text{O}_z$ es aproximadamente 1:12:1.

En una realización a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto se prepara usando el método de coprecipitación con negro de carbón. En una de dichas realizaciones, se añaden sales metálicas precursoras a agua desionizada para producir una relación apropiada entre cinc y circonio. En realizaciones adicionales, la mezcla de nitrato de cinc y circonio puede sonicarse para producir una disolución transparente, o calentarse hasta 60 °C hasta que se produzca una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la mezcla sonicada o calentada de nitrato de cinc y circonio se añade al matraz seguido por la adición de Al_2O_3 , SiO_2 y negro de carbón finamente molidos. La mezcla resultante se precipita, mediante la adición gota a gota de 20 % en peso de NaOH, a temperatura ambiente con agitación vigorosa hasta que se obtiene un pH final de 7,0-8,0. Después, la suspensión precipitada se deja con agitación a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. En otras realizaciones adicionales, el catalizador de óxido mixto coprecipitado se puede secar a 140 °C, y calcinar a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una temperatura de 500 °C durante un periodo de 4 horas. En una realización específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto es aproximadamente 1:12:2:2.

En otra realización a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Mg}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ o $\text{Zn}_x\text{Cu}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ se puede preparar mediante el método de coprecipitación. En una de dichas realizaciones, se añaden sales metálicas precursoras a agua desionizada para producir una relación apropiada entre cinc y circonio. En realizaciones adicionales, la mezcla de sales de cinc, magnesio y circonio puede sonicarse para producir una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la mezcla sonicada de sal de cinc, magnesio, circonio se añade al matraz y precipita, mediante la adición gota a gota de 20 % en peso de NaOH, LiOH, o KOH, a temperatura ambiente con agitación vigorosa hasta que se obtiene un pH final de 7,0-9,0. Después, la suspensión precipitada se deja con agitación a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. En otras realizaciones adicionales, el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Mg}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ o $\text{Zn}_x\text{Cu}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ coprecipitado se pueden secar a 140 °C, y calcinar a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una temperatura de 500 °C durante un periodo de 4 horas. En una realización a modo de ejemplo, la relación final de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Mg}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ o $\text{Zn}_x\text{Cu}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:12 a aproximadamente 1:1:36. En una realización más específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Mg/Zr (x:v:y) o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Mg}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ o $\text{Zn}_x\text{Cu}_v\text{Zr}_y\text{O}_z$ es aproximadamente 1:1:25.

En algunas realizaciones, los niveles de coproductos (por ejemplo, propileno, fenoles, metano, etc.) con respecto al hidrocarburo inferior funcional producido por el proceso desvelado (por ejemplo, isobutileno) se reducen con respecto a los catalizadores de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{A}_v\text{Mn}_w\text{O}_z$ preparados mediante las técnicas de plantilla dura, impregnación o coprecipitación inversa. Basándose en mediciones de caracterización de acidez, mediante la técnica de desorción térmica de piridina, el catalizador preparado mediante la técnica de coprecipitación tiene una distribución bimodal más pronunciada que presenta niveles más bajos de sitios ácidos más débiles con mayores niveles de sitios ácidos más fuertes en comparación con los catalizadores de plantilla dura, los impregnados y coprecipitados inversos. Además, la morfología única del catalizador coprecipitado requiere una relación de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{A}_v\text{Q}_s\text{Mn}_w\text{O}_z$ significativamente diferente para proporcionar la buena conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados.

Por ejemplo, la formación de isobutileno incluye normalmente bajos niveles de butenos lineales que resultan de la isomerización catalizada por ácido. Sin embargo, para el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{A}_v\text{Q}_s\text{Mn}_w\text{O}_z$ preparado mediante la técnica de coprecipitación, la isomerización se minimiza sorprendentemente hasta el punto que el hidrocarburo inferior funcionalizado tal como se produce cumple las especificaciones de alta pureza, por ejemplo, de isobutileno, propileno, o acetona, sin más purificación. Este descubrimiento proporciona importantes beneficios comerciales, ya que mejora la concentración de etanol en la corriente de alimentación mientras se mantienen las altas selectividades y la alta pureza del isobutileno puede reducir significativamente los costes de capital y energía.

Método de impregnación

En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{A}_v\text{Q}_s\text{Mn}_w\text{O}_z$ se preparó mediante un método de impregnación. En realizaciones a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $\text{Zn}_x\text{Zr}_y\text{A}_v\text{Q}_s\text{Mn}_w\text{O}_z$ impregnado es

$Zn_xZr_yMn_wO_z$. En otra realización a modo de ejemplo, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ impregnado es $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$.

5 En algunas realizaciones, para preparar el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ impregnado, se añaden sales metálicas de cinc precursoras al agua desionizada para producir una relación apropiada entre cinc, circonio y manganeso. En realizaciones adicionales, la sal de cinc puede sonicarse para producir una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la sal de cinc sonicada se añade al catalizador comercial de Zr/Mn según la técnica de humectación incipiente mediante adición gota a gota. Después, la pasta de $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnada se puede secar a 140 °C, y calcinar a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una temperatura de 500 °C durante un periodo de 4 horas. En una realización a modo de ejemplo, la relación final de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:8:1 a aproximadamente 1:36:1. En una realización más específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ es aproximadamente 1:8:1.

15 En algunas realizaciones, para generar los catalizadores cuaternarios de óxido mixto, sales metálicas precursoras de cinc y magnesio o cinc y cobre se añaden a agua desionizada para producir la relación apropiada entre cinc, magnesio, manganeso y circonio, o la relación apropiada entre cinc, cobre, manganeso y circonio. En realizaciones adicionales, la mezcla de sales de cinc, magnesio, y/o cinc, cobre puede sonicarse para producir una disolución transparente. En otras realizaciones adicionales, la mezcla sonicada de sal de cinc, magnesio, o cinc, cobre se añade gota a gota a los sólidos de manganeso/circonio mediante la técnica de humectación incipiente, y el sólido resultante se puede secar a 140 °C, y calcinar a una temperatura entre 400 °C y 550 °C. En una realización a modo de ejemplo, la calcinación ocurre a una temperatura de 500 °C durante un periodo de 4 horas. En una realización a modo de ejemplo, la relación final de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:1:4:12 a aproximadamente 1:5:4:12. En una realización más específica a modo de ejemplo, la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ es aproximadamente 1:1:5:12.

Catalizador bifuncional

30 Las realizaciones de la presente solicitud proceden de la identificación de catalizadores y procesos asociados que permite mayores selectividades del carbono hacia hidrocarburos inferiores funcionalizados que los métodos previamente desvelados. Por consiguiente, los catalizadores y procesos descritos en el presente documento soportan un proceso industrialmente relevante con rendimientos mejorados de isobutileno y/o propileno a partir de etanol que reduce el coste de los productos para competir directamente con productos basados en petróleo.

35 La presente solicitud describe el uso de catalizadores heterogéneos bifuncionales que comprenden funcionalidad de ácido y de base para la conversión de etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados. Como se usa en el presente documento, "funcionalidad de ácido" o "funcionalidad ácida" para los catalizadores puede referirse a cualquiera de la acidez del ácido de Bronsted o de Lewis. Para la acidez de Bronsted, el catalizador es capaz de donar protones (designados H^+) para realizar la reacción catalítica, en las condiciones presentes en el reactor catalítico. Las resinas de intercambio iónico ácidas, el ácido fosfórico presente como una fase líquida sobre un soporte, son dos ejemplos. Óxidos metálicos tales como sílice, sílice-alúminas, circonia o titanía promovidas pueden proporcionar protones H^+ asociados a la acidez de Bronsted en presencia de agua o vapor de agua. La acidez de Lewis implica la capacidad para aceptar un par de electrones, y lo más normalmente se obtiene mediante la presencia de cationes metálicos en un armazón de óxido metálico mixto, tal como sílice-alúmina o zeolita. La determinación de las propiedades ácidas se puede hacer mediante la adsorción de una base, tal como amoniaco, el uso de indicadores, o mediante el uso de una reacción con sonda, tal como deshidratación de un alcohol en una olefina, que es catalizada por ácido. "Funcionalidad de base" o "funcionalidad básica" para los catalizadores puede referirse a cualquier basicidad de Bronsted o Lewis. Para la basicidad de Bronsted, el catalizador suministra anión hidróxido, que puede estar presente como una resina de intercambio iónico, o catalizador soportado en fase líquida, óxido metálico mixto con promotor tal como álcali, calcio o magnesio, o en disolución libre. Catálisis de bases de Lewis se refiere a las condiciones donde la catálisis de bases de Lewis es el proceso por el que un donante de par de electrones aumenta la tasa de una reacción química dada por interacción con un átomo aceptor en uno de los reactivos o sustrato (véase Scott E. Denmark y Gregory L. Beutner, Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, pp. 1560-1638). La presencia y caracterización de sitios básicos para un catalizador heterogéneo se puede determinar mediante sorción de un componente ácido, el uso de reacciones con sonda, o el uso de indicadores (véase K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori (Eds.), New Solid Acids and Bases, Kodansha/Elsevier, Tokyo/Amsterdam, 1989, pp. 260-267). Catalizadores tales como óxidos metálicos mixtos pueden ser "anfóteros", o capaces de actuar de catalizadores ácidos o básicos dependiendo de las condiciones de proceso (pH, concentración de agua), o presentan tanto propiedades ácidas como básicas en condiciones de operación específicas, como resultado de estructuras superficiales generadas durante la formulación, o *in situ* durante su uso para efectuar reacciones catalíticas.

65 Como se describe en el presente documento, la reacción que convierte etanol en hidrocarburos inferiores funcionalizados se realiza usando un catalizador bifuncional que tiene tanto funcionalidad ácida como de base. En una realización, el catalizador bifuncional incluye al menos uno de Ca, Fe, Zn, Ce, Sn, K, Ba, Li, Hf, Mn, Sb, Al, Nb, Sc, In, V, Cr, Mo, Ni, Co, Cu, Na, Cs, Rb, B, Mg, Sr, Cd, La, Y, hidrotalcita, aluminato de cinc, fosfato y combinaciones de los

5 mismos. En una realización a modo de ejemplo, el catalizador bifuncional incluye al menos uno de Ca, Fe, Ce, Sn, K, Ba, Li, Hf, Mn, Sb, Al, Nb, Sc, In, V, Cr, Mo, Ni, Co, Cu y combinaciones de los mismos. En otra realización, el catalizador bifuncional incluye al menos un óxido del grupo de Ti, V, Nb, Ta, Mo, Cr, W, Mn, Re, Al, Ga, Fe, Co, Ir, Ni, Si, Cu, Sn, Cd, P, Pd, Pt y combinaciones de los mismos. El catalizador bifuncional también puede incluir una hidroxapatita (HAP) combinada con uno cualquiera o más de los metales anteriores.

10 En algunas realizaciones, el catalizador bifuncional puede ser autoportante o adherirse a un soporte inerte. En estas realizaciones, la funcionalidad ácida se puede proporcionar por al menos uno de Zr, Ti, Si, Ce, Co, Sn, Al, y óxidos de los mismos, zeolitas, y sílice alúmina amorfa.

15 En realizaciones a modo de ejemplo, sin embargo, la funcionalidad ácida se puede proporcionar por uno o más soportes. Por consiguiente, el catalizador bifuncional puede comprender un soporte que contiene una funcionalidad ácida seleccionada de circonia, titania, sílice, estaño, aluminio, cerio, cobalto, óxidos, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de los mismos, así como zeolitas y sílice alúmina amorfa.

20 Un soporte a modo de ejemplo que proporciona la funcionalidad ácida es la circonia. La circonia se puede producir mediante la precipitación de hidróxido de circonio a partir de sales de circonio, a través del procesamiento sol-gel, o cualquier otro método. La circonia está presente preferentemente en una forma cristalina lograda a través de calcinación del material precursor a temperaturas que superan 400 °C y puede incluir tanto fases cristalinas tetragonales como monoclinicas. Se puede añadir un promotor para mejorar las propiedades de textura o catalíticas de la circonia. Dichos promotores incluyen, sin limitación, sulfato, tungstenato, fosfato, titania, sílice y óxidos de los metales del grupo IIIB, especialmente Ce, La o Y. En una realización, el catalizador comprende circonia modificada con sílice, con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos.

25 Otro soporte a modo de ejemplo que proporciona la funcionalidad ácida es la titania. La titania se puede producir mediante precipitación de las sales de titanio, a través de procesamiento sol-gel, o cualquier otro método. La titania está presente preferentemente en una forma cristalina y puede incluir tanto fases cristalinas de anatasa como de rutilo. Se puede añadir un promotor para mejorar las propiedades de textura o catalíticas de la titania. Dichos promotores incluyen, sin limitación, sulfato, sílice y óxidos de metales del grupo IIIB, especialmente Ce, La o Y. En una realización, el sistema de catalizador consiste en Ru en una titania principalmente de fase rutilo, estando el Ru aleado o mezclado adicionalmente con Ge, Bi, B, Ni, Sn, Cu, Fe, Re, Rh, Pt, aleaciones y combinaciones de los mismos.

35 Otro soporte más a modo de ejemplo que proporciona la funcionalidad ácida es la sílice. La sílice puede estar combinada opcionalmente con alúmina para formar un material de sílice-alúmina. En una realización, el sistema de catalizador se alea o mezcla adicionalmente con Ni, Ru, Cu, Fe, Rh, Re, aleaciones y combinaciones de los mismos. En otra realización, el sistema de catalizador es Ni sobre sílice-alúmina o sílice, estando el níquel aleado o mezclado adicionalmente con Sn, Ge, Bi, Bu, Cu, Re, Ru, Fe, aleaciones y combinaciones de los mismos.

40 En algunas realizaciones, el catalizador puede incluir zeolitas y otros soportes microporosos que contienen compuestos del grupo IA, tales como Li, Na, K, Cs y Rb. Preferentemente, el material del grupo IA está presente en una cantidad inferior a la requerida para neutralizar la naturaleza ácida del soporte. Una función metálica también se puede proporcionar mediante la adición de metales del grupo VIII B, o Cu, Ga, In o Sn.

45 En una realización, el catalizador deriva de la combinación de MgO y Al₂O₃ para formar un material de hidrotalcita. Otro material preferido contiene una combinación de MgO y ZrO₂, o una combinación de ZnO y Al₂O₃. Cada uno de estos materiales también puede contener una función metálica adicional proporcionada por cobre o un metal del grupo VIII B, tal como Ni, Pd, Pt, o combinaciones de los anteriores.

50 Si se incluye un metal del grupo IIB, VIIB, VIIIB, IIA o IVA, la carga del metal está en el intervalo del 0,10 % en peso al 30 % en peso, con porcentajes en peso de incrementos del 0,10 % y 0,05 %, tales como 1,00 %, 1,10 %, 1,15 %, 2,00 %, 2,50 %, 5,00 % y 7,50 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, etc. Si se incluye un segundo metal, la relación atómica preferida del segundo metal está en el intervalo de 0,25 a 1 a 5 a 1, que incluye relaciones intermedias, tales como 0,50, 1,00, 2,50 y 5,00 a 1.

55 En diversas realizaciones anteriores, los sistemas de catalizador incluyen un soporte adecuado para la suspensión del catalizador en la disolución de materia prima. El soporte debe ser uno que proporcione una plataforma estable para el catalizador elegido y las condiciones de reacción. El soporte puede adoptar cualquier forma que sea estable en las condiciones de reacción elegidas para funcionar al nivel deseado, y específicamente estable en disoluciones acuosas de materia prima. Dichos soportes incluyen, sin limitación, circonia, titania, sílice, cerio, cobalto, heteropoliácidos, aleaciones y mezclas de los mismos, así como sílice alúmina amorfa. También se pueden usar soportes nanoporosos, tales como zeolitas.

65 El soporte también se puede tratar o modificar para potenciar sus propiedades. Por ejemplo, el soporte se puede tratar, como por modificación superficial, para modificar los restos superficiales, tales como hidrógeno e hidroxilo. El hidrógeno superficial y los grupos hidroxilo pueden provocar variaciones locales de pH que afectan la eficiencia catalítica. El soporte también se puede modificar, por ejemplo, tratándolo con sulfatos, fosfatos, tungstenatos, silanos,

lantánidos, compuestos alcalinos o compuestos alcalinotérreos. Para los soportes de carbono, el carbono puede pretratarse con vapor de agua, oxígeno (del aire), ácidos inorgánicos o peróxido de hidrógeno para proporcionar más sitios de oxígeno superficial. El pretratamiento preferido sería usar u oxígeno o peróxido de hidrógeno. El carbono pretratado también se puede modificar mediante la adición de óxidos del grupo IVB y grupo VB. Se prefiere usar óxidos de Ti, V, Zr y mezclas de los mismos.

Los sistemas de catalizador, tanto solos como mezclados juntos, se pueden preparar usando métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Dichos métodos incluyen técnicas de humectación incipiente, impregnación evaporativa, deposición química de vapor, recubrimiento por inmersión, pulverización catódica con magnetrón y similares. El método elegido para fabricar el catalizador no es particularmente crítico para la función de la invención, con la condición de que los diferentes catalizadores den diferentes resultados, que dependen de consideraciones tales como el área superficial total, la porosidad, etc.

En algunas realizaciones, la relación entre el componente básico (por ejemplo, Ca, Fe, Ce, Sn, K, Ba, Li, Hf, Mn, Sb, Al, Nb, Sc, In, V, Cr, Mo, Ni, Co, Cu, etc.) y el componente ácido (por ejemplo, Zr, Si, Ti, etc.) en el catalizador bifuncional está en un intervalo de aproximadamente 100:1 a aproximadamente 1:100. En una realización más específica, la relación entre el componente básico y el componente ácido en el catalizador bifuncional está en un intervalo de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:50. En una realización adicional, la relación entre el componente básico y el componente ácido en el catalizador bifuncional está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:25. En otra realización, la relación entre el componente básico y el componente ácido en el catalizador bifuncional está en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:20.

Promotores catalíticos

En algunas realizaciones, al menos un promotor se puede usar para afectar la reacción, por ejemplo, aumentando la actividad y la vida útil del catalizador de un catalizador de óxido mixto o heterogéneo bifuncional de $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$. Sin limitación, se pueden usar promotores tales como estaño, cobre, renio, rutenio, oro, plata, manganeso, magnesio, escandio, níquel, y combinaciones de los mismos, para potenciar el rendimiento del catalizador.

En una realización a modo de ejemplo, promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ de plantilla dura en el etanol en isobutileno incluyen, sin limitación, estaño, cobre, renio, rutenio, oro, plata y combinaciones de los mismos.

En una realización a modo de ejemplo, promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado, con la relación de Zn/Zr (x:y) de aproximadamente 1:25, en la conversión de etanol en isobutileno incluyen, sin limitación, promotores tales como manganeso, magnesio, níquel y combinaciones de los mismos.

En una realización a modo de ejemplo, promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado, con la relación de Zn/Zr (x:y) de aproximadamente 1:12, en la conversión de etanol en propileno incluyen, sin limitación, promotores tales como manganeso, escandio, níquel y combinaciones.

En una realización a modo de ejemplo, promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento catalítico con catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado con la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) de aproximadamente 1:8:1, en el etanol en isobutileno incluyen, sin limitación, magnesio, níquel, y combinaciones de los mismos.

En una realización a modo de ejemplo, promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento del catalizador con la relación de catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ de Zn/Zr/Si (x:y:v) de aproximadamente 1:12:2 en la conversión de etanol en propileno incluyen, sin limitación, manganeso, escandio, níquel y combinaciones de los mismos.

En una realización a modo de ejemplo, promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento del catalizador con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado con la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) de aproximadamente 1:12:1 en la conversión de etanol en propileno incluyen, sin limitación, manganeso, escandio, hafnio, lantano, titanio, silicio y combinaciones de los mismos.

En una realización a modo de ejemplo, promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento del catalizador con el catalizador de óxido mixto coprecipitado con la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) de aproximadamente 1:12:2:2 en la conversión de etanol en propileno incluyen, sin limitación, estaño, cobre, renio, rutenio, oro, plata, manganeso, magnesio, escandio, níquel y combinaciones de los mismos.

Conversión de etanol en isobutileno

Como se observa anteriormente, en un aspecto, la presente solicitud se refiere a un proceso de preparación de isobutileno, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una

concentración molar de al menos aproximadamente el 14 % en moles; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ en el reactor, por el cual el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. Un esquema de reacción por el que el proceso inventivo convierte etanol en isobutileno y coproductos tales como propileno, fenol, meta-cresol, 3,5-xilenol, acetona e hidrógeno se ilustra en la Fig. 1. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el isobutileno.

En una realización, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 35 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 40 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 45 %, 50 %, 55 % o 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 65 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 70 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más a modo de ejemplo, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 75 % del rendimiento molar teórico máximo.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de isobutileno implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado mediante el método de plantilla dura en donde la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ de plantilla dura está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. En una realización a modo de ejemplo, la relación final de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ de plantilla dura está en un intervalo de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:20. En una realización a modo de ejemplo más específica, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ de plantilla dura es aproximadamente 1:12.

En una realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte en isobutileno por el proceso mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ de plantilla dura con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En una de dichas realizaciones a modo de ejemplo, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos el 45 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización, el isobutileno producido por el proceso es al menos aproximadamente el 96 % puro. En una realización, los hidrocarburos inferiores funcionalizados producidos por el proceso incluyen isobutileno, propileno y acetona. Por ejemplo, en una realización, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos el 14,8 %, los hidrocarburos inferiores funcionalizados producidos por el proceso incluyen isobutileno, propileno y acetona. En dicha realización a modo de ejemplo, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 45 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 8 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 14 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos el 25,3 % o mayor. En dicha realización a modo de ejemplo, los hidrocarburos inferiores funcionalizados producidos por el proceso incluyen isobutileno, propileno y acetona. En una realización adicional a modo de ejemplo, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 46 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 14 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 3 % del rendimiento teórico máximo.

En algunas realizaciones, al menos un promotor se puede usar para afectar la reacción, por ejemplo, aumentando la actividad y vida útil del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado usando el método de plantilla dura para convertir etanol en isobutileno. Sin limitación, se pueden usar promotores tales como estaño, cobre, renio, rutenio, oro, plata y combinaciones de los mismos para potenciar el rendimiento del catalizador.

Conversión de etanol en isobutileno de alta pureza

Como se observa anteriormente, en un aspecto, la presente solicitud se refiere a un proceso de preparación de isobutileno de alta pureza, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 % en moles; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado en el reactor, por el cual el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo, y pureza de isobutileno de al menos aproximadamente el 99,7 %. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el isobutileno.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de isobutileno de alta pureza implica el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado mediante el método coprecipitado en donde la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado está en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100. En una realización más específica, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado para preparar isobutileno de alta pureza está en un intervalo de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 1:50. En una realización adicional, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$

coprecipitado para preparar isobutileno de alta pureza está en un intervalo de aproximadamente 1:5 a aproximadamente 1:25. En otra realización, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado para preparar isobutileno de alta pureza está en un intervalo de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:25. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado para preparar isobutileno de alta pureza es aproximadamente 1:25. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado mejora la selectividad del carbono del proceso y aumenta la pureza del isobutileno producido por el proceso.

En una realización, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado en isobutileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 35 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado en isobutileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 40 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado en isobutileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 45 %, 50 %, 55 % o 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado en isobutileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 65 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado en isobutileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 70 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado en isobutileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 75 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, se prepara isobutileno de alta pureza según el proceso descrito en el presente documento. Específicamente, el proceso desvelado en el presente documento es capaz de producir isobutileno sustancialmente puro que no contiene o contiene cantidades relativamente pequeñas de butenos lineales, tales como n-buteno y 2-buteno, o subproductos de oligómeros superiores. En una realización, el isobutileno producido por el proceso desvelado en el presente documento es al menos aproximadamente el 96 % puro. En otra realización, el isobutileno producido por el proceso desvelado en el presente documento es al menos aproximadamente el 97 % puro. En otra realización más, el isobutileno producido por el proceso desvelado en el presente documento es al menos aproximadamente el 98 % puro. En otra realización más, el isobutileno producido por el proceso desvelado en el presente documento es al menos aproximadamente el 99 % puro. En otra realización más, el isobutileno producido por el proceso desvelado en el presente documento es al menos aproximadamente el 99,5 % puro. En otra realización más, el isobutileno producido por el proceso desvelado en el presente documento es al menos aproximadamente el 99,7 % puro. En otra realización más, el isobutileno producido por el proceso desvelado en el presente documento es al menos aproximadamente el 99,9 % puro.

En una realización a modo de ejemplo, el isobutileno producido por el proceso mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % es isobutileno. En una de dichas realizaciones, el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos el 50 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización adicional, el isobutileno es al menos el 99,7 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos el 25 % o mayor. En dicha realización a modo de ejemplo, los hidrocarburos inferiores funcionalizados producidos por el proceso incluyen isobutileno, propileno y acetona. En otra realización adicional, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 50 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 2 % del valor teórico máximo.

En alguna realización, se pueden usar promotores para potenciar el rendimiento del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado, con la relación de Zn/Zr (x:y) de aproximadamente 1:25, en la conversión de etanol en isobutileno. Los ejemplos no limitantes de promotores que se pueden usar para potenciar el rendimiento catalítico incluyen manganeso, magnesio, níquel y combinaciones de los mismos.

Etanol en isobutileno de alto rendimiento

Como se observa anteriormente, en otro aspecto, la presente solicitud se refiere a un proceso de preparación de isobutileno de alto rendimiento y selectividad, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 % en moles y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado en el reactor, por el cual el etanol se convierte en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En algunas realizaciones, el isobutileno tiene una pureza de al menos aproximadamente el 98 %. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado mejora la selectividad del carbono del proceso y aumenta la pureza del isobutileno producido por el proceso con respecto a un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ preparado usando el método de plantilla dura o el método de coprecipitación. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el isobutileno.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de isobutileno de alto rendimiento implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ preparado mediante el método impregnado, en donde la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ impregnado está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:100:30. En una realización más específica, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado para preparar isobutileno de alto rendimiento está en un intervalo de aproximadamente 1:2:30 a aproximadamente 1:50:30. En una realización adicional, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado para preparar isobutileno de alto rendimiento está en un intervalo de aproximadamente 1:5:1 a aproximadamente 1:25:30. En otra realización, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado para preparar isobutileno de alto rendimiento está en un intervalo de aproximadamente 1:8:1 a aproximadamente 1:20:30. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Mn (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado para preparar isobutileno de alto rendimiento es aproximadamente 1:8:1.

En una realización, el etanol se convierte mediante el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 35 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización, el etanol se convierte mediante el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado con alto rendimiento y selectividad hacia el isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 40 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, el etanol se convierte mediante el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 45 %, 50 %, 55 % o 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 65 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 70 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado en isobutileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 75 % del rendimiento molar teórico máximo.

En una realización a modo de ejemplo, el isobutileno se produce mediante el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yMn_wO_z$ impregnado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En una de dichas realizaciones, el rendimiento del isobutileno es al menos de aproximadamente el 50 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización adicional, el isobutileno es al menos el 99,7 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos el 25 % o mayor. En una de dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En una de dichas realizaciones, en donde el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 50 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 2 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, al menos un promotor se puede usar para afectar la reacción, por ejemplo, aumentando la actividad y la vida útil del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ impregnado. Sin limitación, se pueden usar promotores tales como magnesio, níquel y combinaciones de los mismos para potenciar el rendimiento del catalizador.

Conversión de etanol en propileno de alta pureza

Como se observa anteriormente, en un aspecto, la presente solicitud se refiere a un proceso de preparación de propileno de alta pureza, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 % en moles; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ coprecipitado en el reactor, por el cual el etanol se convierte en propileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En una realización, el propileno tiene una pureza de al menos aproximadamente el 98 %. En realizaciones a modo de ejemplo, el óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ coprecipitado usado en la conversión de etanol en propileno de alta pureza es $Zn_xZr_yO_z$, $Zn_xZr_ySi_vO_z$, o $Zn_xZr_yAl_vO_z$, o $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el polipropileno.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de propileno de alta pureza implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ preparado mediante el método coprecipitado en donde la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ está en un intervalo de aproximadamente 1:8 a aproximadamente 1:36. En una realización a modo de ejemplo más específica, la relación de Zn/Zr (x:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado para preparar propileno de alta pureza es aproximadamente 1:12. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado mejora la selectividad del carbono del proceso y aumenta la pureza del propileno producido por el proceso.

En una realización a modo de ejemplo, el propileno se produce por el proceso mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En una de dichas realizaciones, el etanol se convierte en propileno con un rendimiento de al menos el 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización adicional, el isobutileno producido por el proceso es al menos

el 99,5 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente el 25 % o mayor. En otra realización a modo de ejemplo, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En una de dichas realizaciones, en donde el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 5 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 63 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 1 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, al menos un promotor se puede usar para afectar la reacción, por ejemplo, aumentando la actividad y la vida útil del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ coprecipitado, con una relación de Zn/Zr (x:y) de aproximadamente 1:12, en la conversión de etanol en propileno. Sin limitación, se pueden usar promotores tales como manganeso, escandio, níquel y combinaciones de los mismos para potenciar el rendimiento del catalizador.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de propileno de alta pureza implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ en donde la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:100:100. En una realización más específica, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:w) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado para preparar propileno de alta pureza está en un intervalo de aproximadamente 1:2:2 a aproximadamente 1:50:50. En una realización adicional, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado para preparar propileno de alta pureza está en un intervalo de aproximadamente 1:5:5 a aproximadamente 1:25:25. En otra realización, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado para preparar propileno de alta pureza está en un intervalo de aproximadamente 1:8:8 a aproximadamente 1:25:25. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Si (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado para preparar propileno de alta pureza es aproximadamente 1:12:2. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado mejora la selectividad del carbono del proceso y aumenta la pureza del isobutileno producido por el proceso.

En algunas realizaciones, al menos un promotor se puede usar para afectar la reacción, por ejemplo, aumentando la actividad y vida útil del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado para preparar propileno de alta pureza. Sin limitación, se pueden usar promotores tales como manganeso, escandio, níquel y combinaciones de los mismos para potenciar el rendimiento del catalizador.

En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de propileno de alta pureza implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado en donde la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:100:100, aproximadamente 1:2:2 a aproximadamente 1:50:50, aproximadamente 1:5:5 a aproximadamente 1:25:25, o aproximadamente 1:8:8 a aproximadamente 1:20:20. En algunas realizaciones, el proceso de preparación de propileno de alta pureza implica catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado para preparar propileno de alta pureza en donde la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) es aproximadamente 1:12:1. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado mejora la selectividad del carbono del proceso y aumenta la pureza del isobutileno producido por el proceso.

En algunas realizaciones, al menos un promotor se puede usar para afectar la reacción, por ejemplo, aumentando la actividad y vida útil del catalizador del catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado, con una relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) de aproximadamente 1:12:1, para preparar propileno de alta pureza. Sin limitación, se pueden usar promotores tales como manganeso, escandio, hafnio, lantano, titanio, silicio y combinaciones de los mismos para potenciar el rendimiento del catalizador.

En una realización, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ o $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado en propileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 35 %. En otra realización, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ o $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado en propileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 40 %. En otra realización más, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ o $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado en propileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 45 %, 50 %, 55 % o 60 %. En una realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ o $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado en propileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 65 %. En otra realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ o $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado en propileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 70 %. En otra realización más a modo de ejemplo, el etanol se convierte mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ o $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado en propileno de alta pureza con un rendimiento de al menos aproximadamente el 75 %.

En una realización a modo de ejemplo, se produce isobutileno por el proceso mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ o $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En una de dichas realizaciones, el etanol se convierte en isobutileno mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_ySi_vO_z$ coprecipitado con un rendimiento de al menos el 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización adicional el isobutileno es al menos el 99,7 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación de reacción es aproximadamente el 25 % o mayor. En dicha realización, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En una realización adicional,

el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 8 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 60 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 0,1 % del rendimiento molar teórico máximo.

5 En otra realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte en isobutileno mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ coprecipitado con un rendimiento de al menos el 59 % del rendimiento molar teórico máximo. En una de dichas realizaciones, el isobutileno es al menos el 99,7 % puro. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación de reacción es aproximadamente el 33 % o mayor. En una de dichas realizaciones a modo de ejemplo, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En otra realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 9 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 59 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 0,7 % del rendimiento molar teórico máximo.

15 En algunas realizaciones, se prepara propileno de alta pureza según el proceso descrito en el presente documento. Específicamente, el proceso desvelado en el presente documento es capaz de producir propileno sustancialmente puro que no contiene o contiene cantidades relativamente pequeñas de propano. En una realización, el propileno es al menos aproximadamente el 96 % puro. En otra realización, el propileno es al menos aproximadamente el 97 % puro. En otra realización más, el propileno es al menos aproximadamente el 98 % puro. En otra realización más, el propileno es al menos aproximadamente el 99 % puro. En otra realización más, el propileno es al menos aproximadamente el 99,5 % puro. En otra realización más, el propileno es al menos aproximadamente el 99,9 % puro.

Etanol con alta selectividad hacia propileno

25 Como se observa anteriormente, en un aspecto, la presente solicitud se refiere a un proceso de preparación de propileno de alta pureza, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 % en moles; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$ coprecipitado en el reactor, por el cual el etanol se convierte en propileno con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En una realización, el propileno tiene un rendimiento de aproximadamente el 75 % del rendimiento molar teórico máximo. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar el polipropileno.

35 En algunas realizaciones, A es Al, y V es mayor que o igual a 1, Q es Si y S es mayor que o igual a aproximadamente 1, y W es 0. En una de dichas realizaciones, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$ coprecipitado es desde aproximadamente 1:1:1:1 hasta aproximadamente 1:100:100:100, desde aproximadamente 1:2:2:2 hasta aproximadamente 1:50:50:50, desde aproximadamente 1:5:5:5 hasta aproximadamente 1:25:25:25, o desde aproximadamente 1:8:8:8 hasta aproximadamente 1:20:20:20. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$ coprecipitado es aproximadamente 1:12:2:2.

40 En algunas realizaciones, el rendimiento del propileno es al menos aproximadamente el 30 %, al menos aproximadamente el 40 %, al menos aproximadamente el 50 %, al menos aproximadamente el 60 %, o al menos aproximadamente el 70 %, del máximo rendimiento teórico. En una de dichas realizaciones, el rendimiento del isobutileno es aproximadamente el 75,5 % del rendimiento teórico máximo.

45 En una realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente del 37 % o mayor. En una de dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En una realización adicional a modo de ejemplo, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 27 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 75,5 % del rendimiento molar teórico máximo, y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 0,01 % del rendimiento molar teórico máximo.

Conversión de etanol en acetona

55 Como se trata anteriormente, en un aspecto, la solicitud se refiere a un proceso de preparación de acetona, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 % en moles; y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ preparado mediante un método de coprecipitación, o catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ preparado mediante una técnica de impregnación en el reactor, por el cual el etanol se convierte en acetona con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar la acetona. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado mejora la selectividad del carbono del proceso. En ciertas realizaciones, el proceso puede comprender además la etapa (c) de recuperar la acetona. En algunas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado o el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ impregnado mejora la pureza del proceso.

65

En una realización, el etanol se convierte en acetona con un rendimiento de al menos aproximadamente el 35 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización, el etanol se convierte en acetona con un rendimiento de al menos aproximadamente el 40 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más, el etanol se convierte en acetona con un rendimiento de al menos aproximadamente el 45 %, 50 %, 55 % o 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte en acetona con un rendimiento de al menos aproximadamente el 65 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización a modo de ejemplo, el etanol se convierte en acetona a un rendimiento de al menos aproximadamente el 70 % del rendimiento molar teórico máximo. En otra realización más a modo de ejemplo, el etanol se convierte en acetona con un rendimiento de al menos aproximadamente el 75 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, A es Mg o Cu, V es mayor que o igual a aproximadamente 1, W es 0, y S es 0. Por consiguiente, en una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de acetona con selectividad mejorada hacia el carbono implica $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ preparado mediante el método coprecipitado, en donde la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1 a aproximadamente 1:1:100. En una realización más específica, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado para preparar acetona está en un intervalo de aproximadamente 1:1:2 a aproximadamente 1:1:50. En una realización adicional, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado para preparar acetona está en un intervalo de aproximadamente 1:1:5 a aproximadamente 1:1:36. En otra realización, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado para preparar acetona está en un intervalo de aproximadamente 1:1:12 a aproximadamente 1:1:25. En una realización a modo de ejemplo, la relación de Zn/Mg/Zr o Zn/Cu/Zr (x:v:y) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado para preparar acetona es aproximadamente 1:1:25.

En una realización a modo de ejemplo, se produce acetona por el proceso mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vZr_yO_z$ coprecipitado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En una de dichas realizaciones, el rendimiento del etanol es al menos el 54 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización adicional, la acetona es al menos el 96 % pura. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es aproximadamente el 25 % o mayor. En otra realización a modo de ejemplo, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En dicha realización, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 8 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 2 % del rendimiento molar teórico máximo y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 54 % del rendimiento molar teórico máximo.

En algunas realizaciones, A es Mg o Cu, V es mayor que o igual a 1, W es mayor que o igual a aproximadamente 1, y S es 0. En una realización de la presente divulgación, el proceso de preparación de acetona con selectividad mejorada hacia el carbono implica catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ preparado mediante el método impregnado, en donde la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) está en un intervalo de aproximadamente 1:1:1:1 a aproximadamente 1:1:10:100, aproximadamente 1:2:2:2 a aproximadamente 1:10:10:50, aproximadamente 1:1:1:5 a aproximadamente 1:10:10:25, o aproximadamente 1:2:2:8 a aproximadamente 1:15:15:20. En algunas realizaciones, el proceso de preparación de acetona con selectividad mejorada hacia el carbono implica catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ en donde la relación de Zn/Mg/Mn/Zr (x:v:w:y) o Zn/Cu/Mn/Zr (x:v:w:y) es aproximadamente 1:1:5:15.

En una realización a modo de ejemplo, se produce acetona por el proceso mediante un catalizador de óxido mixto $Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z$ o $Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z$ impregnado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 % del rendimiento molar teórico máximo. En una de dichas realizaciones, el etanol se convierte en acetona con un rendimiento de al menos el 60 % del rendimiento molar teórico máximo. En una realización, la acetona es al menos el 96 % pura. En otra realización a modo de ejemplo, la concentración molar del etanol en la alimentación del reactor es al menos el 33 % o mayor. En una de dichas realizaciones, el hidrocarburo inferior funcionalizado incluye isobutileno, propileno y acetona. En una de dichas realizaciones, el isobutileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 10 % del rendimiento molar teórico máximo, el propileno se produce a un rendimiento de aproximadamente el 1 % del rendimiento molar teórico máximo y la acetona se produce a un rendimiento de aproximadamente el 62 % del rendimiento molar teórico máximo.

Recuperación de hidrocarburos inferiores funcionalizados

En ciertas realizaciones, el proceso de la presente solicitud puede comprender además la etapa (c) de recuperar el hidrocarburo inferior funcionalizado. En realizaciones a modo de ejemplo, el hidrocarburo inferior funcionalizado recuperado se selecciona de isobutileno, propileno y acetona, y combinaciones de los mismos.

En ciertas realizaciones, el proceso de la presente solicitud puede comprender además la etapa (c) de recuperar el isobutileno. Por ejemplo, se puede recuperar isobutileno mediante una variedad de procesos que son bien conocidos y convencionales en la técnica, por ejemplo, mediante destilación y extracción con ácido con compuestos tales como ácidos minerales polibásicos, particularmente ácido sulfúrico en el intervalo de aproximadamente el 55 al 70 por ciento en peso. Véase, por ejemplo, las patentes de EE. UU. n.º 2.981.767, 3.073.874 y 4.163.697.

En ciertas realizaciones, el proceso de la presente solicitud puede comprender además la etapa (c) de recuperar el propileno. El propileno se puede recuperar mediante una variedad de procesos que son bien conocidos y convencionales en la técnica, por ejemplo, mediante destilación.

En ciertas realizaciones, el proceso de la presente solicitud puede comprender además la etapa (c) de recuperar la acetona. La acetona se puede recuperar mediante una variedad de procesos que son bien conocidos y convencionales en la técnica, por ejemplo, mediante destilación.

Aqua sin reaccionar

En ciertas realizaciones, se aísla el agua sin reaccionar que queda de la conversión de etanol en isobutileno. En una realización adicional, el agua aislada se recircula de nuevo al extremo delantero del reactor para minimizar el agua residual. En otra realización, el agua aislada se pone en contacto con un disolvente orgánico inmiscible con agua para extraer preferentemente compuestos fenólicos para el posterior aislamiento mediante destilación. El disolvente orgánico se puede recuperar entonces posteriormente para su recirculación en un sistema de proceso de bucle cerrado. Los ejemplos de disolventes orgánicos inmiscibles con agua preferidos incluyen, pero no se limitan a, acetato de etilo, tolueno, xilenos mixtos y metil-t-butil éter. La fase acuosa extraída resultante se puede recircular al extremo delantero del proceso y mezclar con etanol.

Regeneración de catalizador

En ciertas realizaciones, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ o el catalizador heterogéneo bifuncional usado en el proceso desvelado en el presente documento se regenera *in situ*. En una realización específica, el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yA_vQ_sMn_wO_z$ y el catalizador heterogéneo bifuncional se regenera *in situ* por cambio de la alimentación del proceso a una corriente que contiene oxígeno, mientras se mantienen las temperaturas de reacción del catalizador como se describe en el presente documento para quemar depósitos carbonáceos.

Reactor

Reactores adecuados incluyen lecho fijo, lecho fluido adiabático, lecho de transporte y lecho en movimiento. En una realización a modo de ejemplo, el reactor es un reactor de lecho fijo. En una realización, la relación entre la longitud y el diámetro del lecho de catalizador es al menos aproximadamente 5 y preferentemente al menos aproximadamente 10, 100, o incluso 1000.

La conversión catalítica de etanol en el producto de reacción puede realizarse en modo discontinuo, de lotes secuenciales (es decir, una serie de reactores por lotes), o en modo continuo como se describe, por ejemplo, en H. Scott Fogler (Elements of Chemical Reaction Engineering, 2.^a edición (1992) Prentice-Hall Inc, CA). Los procesos y/o la conversión se pueden llevar a cabo en cualquiera del equipo habitualmente empleado para los procesos de modo discontinuo, de lotes secuenciales o en modo continuo. El agua condensada formada como un producto de la reacción se puede retirar por métodos de separación empleados habitualmente para dichas separaciones.

Formación y recuperación de coproductos

En ciertas realizaciones, los hidrocarburos funcionalizados producidos por el proceso (por ejemplo, isobutileno, propileno o acetona) incluyen la generación de uno o más coproductos durante la reacción catalítica de la presente solicitud.

En algunas realizaciones, los coproductos generados durante la conversión de etanol en isobutileno o propileno pueden incluir, sin limitación, propileno (por ejemplo, en la producción de isobutileno), isobutileno (por ejemplo, en la producción de propileno), acetona (por ejemplo, en la producción de isobutileno y propileno), hidrógeno, dióxido de carbono, metano y compuestos fenólicos, tales como fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol. En algunas realizaciones, se pueden producir uno o más de los coproductos.

Los coproductos generados durante la conversión de etanol en acetona pueden incluir, sin limitación, en algunas realizaciones, al menos un compuesto fenólico seleccionado de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol generado durante la conversión de etanol en acetona. En una realización, cada uno de los compuestos fenólicos seleccionados de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se generan durante la conversión de etanol en acetona. En algunas realizaciones, al menos un compuesto fenólico seleccionado de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se recupera siguiendo la conversión de etanol en acetona. En una realización, cada uno de los compuestos fenólicos seleccionados de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se recupera siguiendo la conversión de etanol en acetona.

- 5 Uno o más de los compuestos fenólicos se puede recuperar mediante una variedad de procesos que son bien conocidos y convencionales en la técnica, por ejemplo, mediante técnicas de destilación, que incluyen, pero no se limitan a, destilación a vacío. En algunas realizaciones, el agua sin reaccionar aislada se puede separar de los compuestos fenólicos usando una evaporación rápida de una sola etapa, seguido de destilación de la corriente rica en fenólicos para retirar cualquier agua restante.
- 10 En algunas realizaciones, se genera propileno durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado (por ejemplo, isobutileno). En una realización, se recupera el propileno generado durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. En una realización más específica, el propileno se recupera mediante una unidad de adsorción por cambio de presión dando como resultado propileno de alta pureza, por ejemplo, biopropileno de alta pureza, que se puede usar, por ejemplo, para la fabricación de polipropileno de calidad para polímero. En una realización, se genera propileno a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 5 %. En otra realización, se genera propileno a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 10 %.
- 15 En algunas realizaciones, se genera isobutileno durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado (por ejemplo, propileno). En una realización, se recupera el isobutileno generado durante la conversión de etanol en propileno. En una realización más específica, el isobutileno se recupera mediante una unidad de adsorción por cambio de presión dando como resultado isobutileno de alta pureza, por ejemplo, bioisobutileno de alta pureza, que se puede usar, por ejemplo, para la fabricación de metacrilato de metilo. En una realización, se genera isobutileno a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 5 %. En otra realización, se genera isobutileno a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 10 %.
- 20 En algunas realizaciones, se genera acetona durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. En una realización, se recupera la acetona generada durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. En una realización adicional, la acetona se recupera posteriormente a la retirada del exceso de agua por condensación. En otra realización, la acetona se recoge usando un material adsorbente selectivo y se recupera con etapas de regeneración de adsorbente apropiadas.
- 25 En ciertas realizaciones, toda o una concentración de la corriente de producto de acetona de la reacción de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado se recircula de nuevo a la alimentación del reactor para convertir la acetona residual. En una realización, la acetona residual recuperada se recircula de nuevo al extremo delantero del reactor y se convierte en isobutileno usando un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ preparado utilizando cualquiera del método de plantilla dura, el método de coprecipitación o el método impregnado.
- 30 En una realización alternativa, la acetona residual aislada se puede convertir en isobutileno usando un catalizador de β -zeolita. Véase, por ejemplo, Hutchings et al., 1994, Journal of Catalysis 147: 177-185. En una realización alternativa adicional, la acetona residual aislada se puede convertir en isobutileno usando un catalizador de zeolita BEA de intercambio de ion de metal alcalino. Véase, por ejemplo, Tago et al., 2011, Catalysis Today 164: 158-162. En algunas realizaciones, se pueden utilizar reactores secuenciales para convertir en primer lugar el etanol en una corriente de producto que comprende isobutileno y acetona, y luego posteriormente acetona en isobutileno. Por ejemplo, se puede utilizar un reactor para convertir en primer lugar el etanol en una corriente de producto que comprende isobutileno y acetona, y se puede utilizar el segundo reactor para convertir acetona residual en isobutileno.
- 35 En algunas realizaciones, la acetona se genera a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 5 %. En una realización, la acetona se genera a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 10 %. En otra realización, la acetona se genera a partir de etanol con un rendimiento de al menos aproximadamente el 15 %, al menos aproximadamente el 20 %, al menos aproximadamente el 25 %, al menos aproximadamente el 30 %, o al menos aproximadamente el 35 %.
- 40 Como se describe en el presente documento, los presentes inventores han descubierto que aumentar la velocidad superficial puede aumentar la selectividad hacia la acetona con una disminución correspondiente en la selectividad hacia isobutileno y/o propileno. Por consiguiente, la tecnología de la presente solicitud proporciona flexibilidad en que permite cambiar la reacción hacia isobutileno/propileno o hacia acetona dependiendo de qué producto se prefiera basándose en los precios de mercado predominantes de isobutileno, propileno y acetona. Por lo tanto, en otro aspecto, la presente solicitud se refiere a un proceso de preparación de una composición que comprende al menos uno de isobutileno, propileno y acetona, que comprende: (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol en una concentración molar de al menos aproximadamente el 14 %, y (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAvQ_sMn_wO_z$ en el reactor, por el cual el etanol se convierte en al menos uno de isobutileno, propileno y acetona. En una realización, el etanol se convierte en al menos un hidrocarburo funcionalizado con un rendimiento de al menos aproximadamente el 30 %. En otras realizaciones, el etanol se convierte en al menos una olefina inferior funcionalizada con un rendimiento de al menos el 50 %. En dichas realizaciones, se producen coproductos, por ejemplo, propileno y/o acetona, con un rendimiento inferior al 30 %, por ejemplo, un rendimiento en el intervalo de desde el 1 % hasta el 20 %.
- 45 En algunas realizaciones, se genera hidrógeno durante la conversión de etanol en un hidrocarburo inferior funcionalizado. En una realización, el hidrógeno generado durante la conversión de etanol en un hidrocarburo inferior

funcionalizado se recupera, por ejemplo, mediante un sistema de recuperación de hidrógeno. En algunas realizaciones, el sistema de recuperación de hidrógeno comprende una o más unidades configuradas para la condensación, lavado de aminas, adsorción por cambio de presión, purificación criogénica, flujo de la corriente de residuos gaseosos a través de una membrana permeable al hidrógeno, flujo de la corriente de residuos gaseosos a través de una membrana de paladio, flujo de la corriente de residuos gaseosos a través de un medio de absorción de hidrocarburos, flujo de la corriente de residuos gaseosos a través de una unidad de expansión de gases, flujo de la corriente de residuos gaseosos a través de una unidad convertidora química de desplazamiento de agua-gas, o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, se genera CO₂ durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. En una realización, se recupera el CO₂ generado durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. El CO₂ se puede recuperar mediante una variedad de técnicas que son convencionales y muy conocidas en la técnica, por ejemplo, a través del uso de una disolución de absorción de CO₂, adsorción por cambio de presión, adsorción por cambio de temperatura, purificación criogénica, separación en membrana, o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, se genera metano durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. En una realización, el metano generado durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado se recupera. El metano se puede recuperar mediante una variedad de técnicas que son convencionales y muy conocidas en la técnica, por ejemplo, a través del uso de adsorción por cambio de presión, purificación criogénica, separación en membrana, o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, al menos un compuesto fenólico seleccionado de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se genera durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado (por ejemplo, isobutileno y/o propileno). En una realización, cada uno de los compuestos fenólicos seleccionados de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se generan durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. En algunas realizaciones, al menos un compuesto fenólico seleccionado de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol se recupera tras la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. En una realización, cada uno de los compuestos fenólicos seleccionados de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol, y 3,4-dimetilfenol se recuperan tras la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado. Uno o más de los compuestos fenólicos se puede recuperar mediante una variedad de procesos que son bien conocidos y convencionales en la técnica, por ejemplo, mediante técnicas de destilación, que incluyen, pero no se limitan a, destilación al vacío. En algunas realizaciones, el agua sin reaccionar aislada se puede separar de los compuestos fenólicos usando una evaporación rápida de una sola etapa, seguido de destilación de la corriente rica en fenólicos para retirar cualquier agua restante.

En ciertas realizaciones, se produce acetaldehído durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado a una selectividad inferior a aproximadamente el 10 %. En otra realización, se produce acetaldehído durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado a una selectividad inferior a aproximadamente el 8 %, inferior a aproximadamente el 6 %, inferior a aproximadamente el 4 %, inferior a aproximadamente el 2 %, o inferior a aproximadamente el 0,5 %. En una realización a modo de ejemplo, se produce acetaldehído durante la conversión de etanol en hidrocarburo inferior funcionalizado a una selectividad inferior a aproximadamente el 0,1 %.

En otro aspecto, la presente solicitud proporciona al menos un hidrocarburo funcionalizado (por ejemplo, isobutileno) preparado por los métodos de la presente invención. En un aspecto adicional, la presente solicitud proporciona isobutileno de alta pureza preparado por los métodos de la presente invención. En otro aspecto más, la presente solicitud proporciona propileno de alta pureza preparado por los métodos de la presente invención. En otros aspectos, la presente solicitud proporciona isobutileno, propileno, acetona, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, y uno o más compuestos fenólicos seleccionados de fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (*meta*-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol preparados por los métodos de la presente invención.

En otro aspecto, la presente solicitud proporciona métodos de conversión de isobutileno producido por los métodos de la presente invención en hidrocarburos beneficiosos de alto valor. En algunas realizaciones, los hidrocarburos beneficiosos se seleccionan del grupo que consiste en mezclas de combustibles para aviones, isooctano, para-xileno, metacroleína, metacrilato de metilo y caucho butílico.

En otro aspecto más, la presente solicitud proporciona métodos de conversión de propileno producido por los métodos de la presente invención en hidrocarburos beneficiosos de alto valor. En algunas realizaciones, se producen polipropileno y derivados de los mismos a partir del propileno de alta pureza producido mediante la reacción de etanol en propileno.

En otro aspecto más, la presente solicitud proporciona métodos de conversión de acetona producidos por los métodos de la presente invención en hidrocarburos beneficiosos de alto valor. En algunas realizaciones, los hidrocarburos beneficiosos son metacrilato de metilo y disolventes.

En algunas realizaciones, los hidrocarburos beneficiosos se seleccionan del grupo que consiste en mezclas de combustibles para aviones, isooctano, para-xileno, metacroleína, metacrilato de metilo, terc-butanol y caucho butílico.

Conversión de isobutileno en combustibles para aviones

En diversas realizaciones descritas en el presente documento, el isobutileno generado por los métodos de la presente solicitud se pueden convertir en combustibles para aviones y mezclas de combustibles para aviones. Métodos para la conversión de isobutileno en estos productos se describen en las patentes de EE. UU. n.º 8.193.402, 8.373.012, 8.378.160, 8.450.543, 8.487.149 y 8.546.627. Por consiguiente, en otro aspecto, la solicitud proporciona un proceso de preparación de un combustible para aviones o mezcla de combustibles para aviones, que comprende: (a) preparar isobutileno por el proceso de etanol en isobutileno descrito en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en un combustible para aviones o mezcla de combustibles para aviones.

Conversión de isobutileno en isooctano

En diversas realizaciones descritas en el presente documento, el isobutileno generado por los métodos de la presente solicitud se puede convertir en isooctano. Métodos para la conversión de isobutileno en este producto se describen en las patentes de EE. UU. n.º 8.193.402, 8.373.012, 8.378.160, 8.450.543, 8.487.149 y 8.546.627. Por consiguiente, en otro aspecto, la solicitud proporciona un proceso de preparación de isooctano, que comprende: (a) preparar isobutileno por el proceso de etanol en isobutileno descrito en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en isooctano.

Conversión de isobutileno en para-xileno

En diversas realizaciones descritas en el presente documento, el isobutileno generado por los métodos de la presente solicitud se puede convertir en para-xileno. Métodos para la conversión de isobutileno en para-xileno se describen en las patentes de EE. UU. n.º 8.193.402, 8.373.012, 8.378.160, 8.450.543, 8.487.149 y 8.546.627, así como las publicaciones de solicitud de patente de EE. UU. n.º 2011/0087000 y 2012/0171741. Por consiguiente, en otro aspecto, la solicitud proporciona un proceso de preparación de para-xileno, que comprende: (a) preparar isobutileno por el proceso de etanol en isobutileno descrito en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en para-xileno.

Conversión de isobutileno en metacroleína y metacrilato de metilo

En diversas realizaciones descritas en el presente documento, el isobutileno generado por los métodos de la presente solicitud se puede convertir en metacroleína y metacrilato de metilo. Métodos para la conversión de isobutileno en metacroleína y metacrilato de metilo se describen en las patentes de EE. UU. n.º 8.193.402, 8.373.012, 8.378.160, 8.450.543, 8.487.149 y 8.546.627. Brevemente, se puede oxidar isobutileno sobre catalizadores de óxido metálico adecuados (por ejemplo, usando los métodos descritos en el documento de patente JP 2005-253415) a temperaturas de aproximadamente 300-500 °C en metacroleína (MAL) que luego se oxida posteriormente en ácido metacrílico a temperaturas de aproximadamente 350-500 °C. El ácido metacrílico resultante se puede esterificar adicionalmente en metacrilato de metilo. La oxidación de isobuteno en MMA también se puede llevar a cabo en una única etapa (por ejemplo, como se describe en el documento de patente WO/2003/053570). Por consiguiente, en otro aspecto, la solicitud proporciona un proceso de preparación de metacroleína, que comprende: (a) preparar isobutileno por el proceso de etanol en isobutileno descrito en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en metacroleína.

En otro aspecto más, la solicitud proporciona un proceso de preparación de metacrilato de metilo, que comprende: (a) preparar isobutileno por el proceso de etanol en isobutileno descrito en el presente documento; (b) convertir dicho isobutileno en metacroleína; (c) oxidar la metacroleína de (b) en ácido metacrílico; y (d) esterificar el ácido metacrílico de (c) en metacrilato de metilo.

Conversión de isobutileno en butadieno y caucho butílico

Uno de los principales usos industriales del isobutileno es en la producción de caucho butílico, principalmente para su uso en neumáticos para automóviles. El caucho butílico es un polímero de alto rendimiento que comprende isobutileno de alta pureza reticulada con diolefinas, tales como butadieno o isopreno (por ejemplo, la patente de EE. UU. n.º 2.984.644; Dhaliwal G K, Rubber Chemistry and Technology 1994, 67, p. 567). Normalmente, el 1-3 % de isopreno se mezcla con isobutileno y se copolimeriza en presencia de un catalizador de polimerización, tal como cloruro de aluminio y otras sales metálicas. Por lo tanto, en diversas realizaciones descritas en el presente documento, el isobutileno generado por los métodos de la presente solicitud se puede convertir en butadieno y caucho butílico. Los métodos para la conversión de isobutileno en caucho butílico se describen en la publicación de solicitud de patente de EE. UU. n.º 2010/0216958. Por consiguiente, en otro aspecto, la solicitud proporciona un proceso de preparación de caucho butílico, que comprende: (a) preparar isobutileno por el proceso de etanol en isobutileno descrito en el presente documento; y (b) convertir dicho isobutileno en caucho butílico.

La presente invención se ilustra además por los siguientes ejemplos que no se deben interpretar como limitantes.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Conversión de etanol en isobutileno usando el catalizador de $Zn_xZr_yO_z$ de plantilla dura

Ejemplo 1A: Preparación de catalizador de $Zn_xZr_yO_z$ de plantilla dura y configuración del reactor

Se sintetizó el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yO_z$ por el método de plantilla dura descrito en Sun et al., 2011, J. Am. Chem. Soc. 133: 11096-11099. Brevemente, se secaron 12 g de negro de carbón BP2000 (Cabot) durante la noche a 180 °C. Se añadieron las sales metálicas precursoras (Sigma Aldrich) a agua desionizada en una cantidad para producir una relación molar entre cinc y circonio de 1:12. La disolución contuvo 19 g de nitrato de circonio hidratado, 1,4 g de nitrato de cinc hexahidratado y aproximadamente 85 ml de agua desionizada. Se sonicó la mezcla de nitrato de Zn y Zr durante 15 minutos para producir una disolución transparente. Se añadieron 50 g de la disolución a 12 g del negro de carbón secado para lograr humedad incipiente.

Se secó el negro de carbón impregnado durante la noche en la campana extractora y a continuación se transfirió a un horno de caja para la calcinación a 400 °C durante 4 h. La calcinación final se llevó a cabo a 550 °C durante 20 h. Las tasas de incremento hasta las temperaturas de calcinación fueron 3 °C/min. El rendimiento del polvo de catalizador seco es aproximadamente 3,5 g.

Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en isobutileno tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

Aguas abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación para el análisis de composición.

Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 1B: Resultados con 14,8 % de concentración molar de etanol

Se mezclaron etanol y agua en una relación 1:2 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 14,8 %. La temperatura del catalizador se establece a 485 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr preparado en el Ejemplo 1A.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 1**. El producto primario es isobutileno al 45 % de selectividad del carbono. El 45 % de selectividad del carbono representa el 67 % del máximo teórico. Hay 8 % de carbono convertido en propileno (es decir, 11 % del máximo teórico) y 14 % de carbono convertido en acetona (es decir, 19 % del máximo teórico). Se convierte 26 % de carbono en CO₂ y el resto se convierte en metano. Los resultados del presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia el isobutileno a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor. También se observó la elevada selectividad hacia el propileno con respecto a los métodos del estado de la técnica. De hecho, el 8 % de carbono se convirtió en propileno, que actualmente tiene un mayor valor con respecto a la acetona y el acetaldehído.

Tabla 1. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 14,8 %

CO ₂	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
26 %	8 %	45 %	14 %	8 %

Ejemplo 1C: Resultados con 25,3 % de concentración molar de etanol

El fin de este ejemplo es ilustrar la alta selectividad hacia isobutileno a concentraciones elevadas de etanol en la alimentación del reactor de etanol en isobutileno.

En este ejemplo, se mezclaron el etanol y el agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos

que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para este experimento es del 25,3 %. La temperatura del catalizador se establece a 485 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador. El catalizador es un óxido metálico mixto de Zn-Zr tal como se preparó en el Ejemplo 1A.

La selectividad del carbono para experimentos de elevada concentración de etanol se muestra en la **Tabla 2**. El producto primario es isobutileno al 46 % de selectividad del carbono. El 46 % de selectividad del carbono representa el 69 % del máximo teórico. Hay un 14 % de carbono convertido en propileno (es decir, el 19 % del máximo teórico) y el 3 % del carbono convertido en acetona (es decir, 4 % del máximo teórico). El 25 % del carbono se convierte en CO₂ y el resto se convierte en metano. Los resultados aquí ilustran que la selectividad hacia el isobutileno se mantiene a un alto nivel para elevadas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor. También se observó la elevada selectividad hacia el propileno con respecto a los métodos del estado de la técnica. De hecho, el 14 % de carbono se convirtió en propileno, que actualmente tiene un mayor valor con respecto a la acetona y el acetaldehído.

Tabla 2. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,3 %.

CO ₂	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
25 %	14 %	46 %	3 %	12 %

Ejemplo 1D: Resultados con respecto al intervalo de temperatura

La siguiente serie de resultados experimentales muestra la selectividad hacia el producto para una concentración de entrada de etanol en moles del 14,8 % con temperaturas de catalizador variables.

El resultado basal se representa en el centro de la **Fig. 2** (485 °C). A temperaturas más bajas (450 °C), la selectividad hacia el isobutileno se reduce mientras que la selectividad hacia la acetona aumenta. A altas temperaturas (530 °C), la selectividad hacia la acetona disminuye hasta un valor mínimo, mientras que la selectividad hacia el metano aumenta hasta el 24 %. A todas las temperaturas probadas, la selectividad hacia el isobutileno fue superior al 40 % del máximo teórico con una concentración de entrada de etanol en moles del 14,8 %.

Ejemplo 1E: Resultados con respecto al intervalo etanol Intervalo

Este ejemplo ilustra la alta selectividad hacia el isobutileno con respecto a un intervalo de concentraciones de etanol de alimentación. Las pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de catalizador de 485 °C usando el catalizador de Zn-Zr preparado en el Ejemplo 1A. La tasa de alimentación de la mezcla de etanol-agua fue de 0,1 ml/min.

La selectividad hacia el isobutileno fue al menos el 60 % del máximo teórico con respecto a un intervalo de concentraciones de alimentación de etanol desde el 15 % hasta el 25 %.

Ejemplo 1F: Cambio de isobutileno a acetona modificando la velocidad superficial

Este ejemplo ilustra que la distribución de productos se puede variar alterando la velocidad superficial de la alimentación al reactor de etanol en isobutileno. Todos los experimentos en la siguiente figura se llevaron a cabo usando un catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr preparado como se describe en el Ejemplo 1A. La temperatura del catalizador para este experimento fue 485 °C.

Los resultados en la **Fig. 3** indican que la distribución de productos se puede alterar variando la tasa de alimentación al reactor. A altas velocidades superficiales, el producto dominante es la acetona con conversión similar en isobutileno y conversión mínima en propileno. A medida que uno aumenta el tiempo de residencia (disminuye la velocidad superficial), la selectividad hacia la acetona se reduce, mientras que aumentan las selectividades hacia el propileno y el isobutileno. La selectividad hacia el isobutileno alcanza un máximo alrededor de 25-30 cm s⁻¹, mientras que la selectividad hacia el carbono del propileno sigue aumentando al aumentar el tiempo de residencia (disminuyendo la velocidad).

Ejemplo 1G: Etanol de calidad para combustible frente al etanol de calidad para disolvente

El fin de este ejemplo es evaluar el impacto de uso del etanol de calidad para combustible (97,5 % p/p puro) sobre la reacción de etanol en isobutileno. Para este experimento se alimentó una mezcla de etanol-agua al catalizador de Zn-Zr preparado en el Ejemplo 1 a una tasa de 0,1 ml/min. La temperatura del catalizador fue 485 °C y la concentración de entrada en moles de etanol es aproximadamente del 14,8 %.

La **Fig. 4** ilustra la distribución de productos cuando se usa etanol de calidad para combustible con respecto al etanol de calidad para disolvente. Es mínimo el impacto de usar el etanol de calidad para combustible como alimentación a la reacción de selectividad hacia el carbono del isobutileno.

5 **Ejemplo 1H: Pureza del isobutileno**

10 El siguiente experimento se llevó a cabo para determinar la pureza del isobutileno formado a partir de etanol usando un catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr. Durante un experimento basal de etanol en isobutileno (descrito en el Ejemplo 2A), la corriente de producto se recogió en una trampa de hielo y a continuación se disolvió en diisobutileno para la inyección de líquido en el CG equipado con FID. El cromatograma resultante se muestra en la **Fig. 5** con las áreas relativas de los picos en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Áreas relativas de los picos para el cromatograma de CG en la **Fig. 5**.

Nombre de pico	Area relativa (%)
Isobutano	0,56
Isobutileno	96,21
cis-2-buteno	2,08
trans-2-buteno	1,16
* - Inferior al 0,5 % del pico es probablemente atribuible a n-buteno	

15 Los resultados indican una alta selectividad hacia el isobutileno con respecto a otras olefinas y parafinas C4 a partir de la reacción de etanol en isobutileno llevada a cabo en los catalizadores de óxido metálico mixto de Zn-Zr.

20 **Ejemplo 1I: Compuestos fenólicos**

25 Los productos primarios en la concentración líquida de los productos de reacción de etanol a isobutileno son acetona, agua y compuestos fenólicos. Los compuestos fenólicos incluyen fenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol (meta-cresol), 2,5-dimetilfenol, 3,5-dimetilfenol (3,5-xilenol), 2,3-dimetilfenol y 3,4-dimetilfenol. Un patrón interno (butanona) permite la cuantificación de acetona en el producto líquido. Un cromatograma que muestra los compuestos fenólicos típicos y distribuciones relativas se muestra en la **Fig. 6**. Los compuestos fenólicos, tales como fenol, meta-cresol y 3,5-xilenol, son actualmente más valiosos en el mercado con respecto a la acetona. Tienen una variedad de usos en la producción de alimentos, cosméticos y productos farmacéuticos. Este es el primer informe para describir la producción de compuestos fenólicos de alto valor en una conversión de etanol en isobutileno.

30 **Ejemplo 2: Conversión de etanol en isobutileno de alta pureza usando un catalizador de Zn_xZr_yO₂ coprecipitado**

Ejemplo 2A: Preparación de catalizador por coprecipitación y configuración del reactor

35 Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) en 70 g de agua DI (desionizada) para preparar las disoluciones madre de sal metálica para proporcionar la relación molar requerida de Zn/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Zr de 1/20 añadiendo 10 g de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y 0,66 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) a 70 g de agua DI. La disolución de sal resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. Las diversas relaciones molares de Zn a Zr (1:12, 1:20, 1:25, 1:36) se prepararon todas a partir de estas disoluciones madre. A un matraz redondo de 0,5 l equipado con un agitador magnético, se añadió la disolución de sal metálica apropiada. A la disolución con agitación de sal ácida (pH < 1), a temperatura ambiente, se inició la adición gota a gota de una disolución al 20 % en peso de NaOH (tiempos de adición típicos son 10-15 minutos), preparada a partir de agua DI y lentejas de NaOH tal como se compraron de Aldrich Chemical, hasta que se obtiene un pH 7,25-7,75. Después de la adición de la disolución al 20 % en peso de NaOH (cantidades de adición típicas 11-12 g), y de obtener el pH objetivo, la disolución se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. El precipitado resultante se filtra y se lava con agua DI templada. La torta de filtración se seca a 140 °C durante 3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos se usaron directamente tal como se prepararon.

50 Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en isobutileno tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

Aguas abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

5 Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 2B: Resultados con 25,4 % de concentración molar de etanol

10 Se mezclaron etanol y agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 25,4 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr preparado en el Ejemplo 2A para un catalizador coprecipitado
15 preparado con una relación 1/25 de Zn/Zr.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 4**. El producto primario es isobutileno al 50,4 % de selectividad del carbono. El 50,4 % de selectividad del carbono representa el 75,2 % del máximo teórico. Hay un 10,8 % de carbono convertido en propileno, 1,2 % de carbono convertido en etileno, 2,3 % de carbono convertido en acetona, 24,6 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano. Las **Tablas 5-7** presentan resultados de pureza de isobutileno para el catalizador coprecipitado frente a los catalizadores impregnados y de plantilla dura a diversas relaciones Zn/Zr. Los resultados para el presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia el isobutileno a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

25 **Tabla 4.** La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 %

CO ₂	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
24,6 %	1,2 %	10,8 %	50,4 %	2,3 %	9,9 %

30 **Tabla 5.** Pureza de isobutileno en producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 % con catalizador coprecipitado con relación de Zn/Zr de 1/25 a temperatura de reacción de 460 °C.

Isobutileno	<i>n</i> -Buteno	<i>cis</i> -2-buteno	<i>trans</i> -2-buteno	isobutano
99,70 %	0,04 %	0,01 %	0,04 %	0,21 %

Tabla 6. Pureza de isobutileno en producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 % con catalizador impregnado con relación de Zn/Zr de 1/12 a temperatura de reacción de 460 °C.

Isobutileno	<i>n</i> -Buteno	<i>cis</i> -2-buteno	<i>trans</i> -2-buteno	isobutano
97,28 %	0,85 %	0,70 %	1,09 %	0,08 %

35 **Tabla 7.** Pureza de isobutileno en producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 % con catalizador impregnado con relación de Zn/Zr de 1/25 a temperatura de reacción de 460 °C.

Isobutileno	<i>n</i> -Buteno	<i>cis</i> -2-buteno	<i>trans</i> -2-buteno	isobutano
95,68 %	1,72 %	1,15 %	1,45 %	0,00 %

Ejemplo 2C: Resultados comparativos con 25,3 % de concentración molar de etanol con catalizador impregnado en la relación de Zn/Zr 1/25

40 El fin de este ejemplo es ilustrar la selectividad del carbono a concentraciones elevadas de etanol en la alimentación del reactor de etanol en isobutileno con catalizador impregnado en una relación idéntica de Zn/Zr de 1/25 como comparación directa con el catalizador coprecipitado.

45 En este ejemplo, se mezclaron el etanol y el agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para este experimento es del 25,3 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador. El catalizador es un óxido metálico mixto de Zn-Zr tal como se preparó mediante la
50 técnica de impregnación por humectación incipiente clásica.

La selectividad del carbono para experimentos de elevada concentración de etanol se muestra en la **Tabla 8** para el catalizador impregnado con una relación de Zn/Zr de 1/25. El producto primario es acetona al 39,7 % de selectividad del carbono, indicativo de la escasa actividad catalítica con respecto a la conversión de acetona en isobutileno. Hay un 14,1 % de carbono convertido en propileno (19 % de rendimiento molar a partir de etanol), 22,9 % de carbono convertido en isobutileno (34 % de rendimiento molar a partir de etanol), 5,8 % de carbono convertido en etileno (que indica niveles significativamente mayores de deshidratación de etanol), 14,2 % de carbono convertido en CO₂ (indicativo de mayores niveles de etileno y menores niveles de isobutileno), y el resto convertido en metano. Los resultados aquí ilustran el rendimiento significativamente diferente entre el catalizador impregnado y coprecipitado con respecto a la actividad del catalizador con respecto a la formación de isobutileno, relaciones óptimas de Zn/Zr y pureza del isobutileno producto.

Tabla 8. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,3 % con catalizador impregnado con relación de Zn/Zr de 1/25.

CO ₂	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
14,2 %	5,8 %	14,1 %	22,9 %	39,7 %	3,2 %

Ejemplo 3: Conversión de etanol en propileno de alta pureza usando catalizador de Zn_xZr_vO₂ coprecipitado

Ejemplo 3A: Preparación de catalizador por coprecipitación y configuración del reactor

Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) en 70 g de agua DI (desionizada) para preparar las disoluciones madre de sal metálica para proporcionar la relación molar requerida de Zn/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Zr de 1/12 añadiendo 10 g de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y 1,2 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) a 70 g de agua DI. La disolución de sal resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. Las diversas relaciones molares de Zn a Zr (1:12, 1:20, 1:25, 1:36) se prepararon todas a partir de estas disoluciones madre. A un matraz redondo de 0,5 l equipado con un agitador magnético, se añadió la disolución de sal metálica apropiada seguido de la adición de 3 g de negro de carbón BP2000 (Cabot). A la disolución con agitación de sal ácida y suspensión de negro de carbón (pH < 1), preferentemente a temperatura ambiente o entre 25-100 °C, se inició la adición gota a gota de una disolución al 20 % en peso de NaOH (tiempos de adición típicos son 10-15 minutos), preparada a partir de agua DI y lentejas de NaOH tal como se compraron de Aldrich Chemicals, hasta que se obtuvo el pH 7-9. Después de la adición de la disolución al 20 % en peso de NaOH (cantidades de adición típicas 11-12 g), y de obtener el pH objetivo, la disolución se agita a temperatura ambiente, o a la temperatura de precipitación objetivo, durante 60 minutos adicionales. El precipitado resultante se filtra y se lava con agua DI templada. La torta de filtración se seca a 140 °C durante 3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos se usaron directamente tal como se prepararon.

Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en propileno tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

Agua abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 3B: Resultados con 25,4 % de concentración molar de etanol

Se mezclaron etanol de calidad para combustible y agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 25,4 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con una mezcla de 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr preparado en el Ejemplo 3A para un catalizador coprecipitado preparado con una relación de Zn/Zr de 1/12 con 2,5 g de perlas de vidrio.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 9**. El producto primario es propileno al 63,2 % de selectividad del carbono. El 63,2 % de la selectividad del carbono representa el 84,3 % del máximo teórico (63,2 %/75,0 % = 84,3 %). Hay un 6,2 %

de carbono convertido en isobutileno, 4,1 % de carbono convertido en etileno, 0,8 % de carbono convertido en acetona, 23,1 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano. La **Tabla 10** presenta resultados de pureza de propileno para el catalizador coprecipitado preparado en presencia de negro de carbón en la relación de Zn/Zr de 1/12. Los resultados del presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia el propileno a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

Tabla 9. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en propileno a concentración molar de etanol del 25,4 %

Propileno	CO ₂	Etileno	Isobutileno	Acetona	Metano
63,2 %	23,1 %	4,1 %	6,2 %	0,8 %	3,0 %

Tabla 10. Pureza de propileno basada en el % de área de CG en el producto para los experimentos de etanol en propileno a concentración molar de etanol del 25,4 % con catalizador coprecipitado con relación de Zn/Zr de 1/12 a temperatura de reacción de 460 °C.

Propileno	Propano
99,68 %	0,32 %

Ejemplo 4: Etanol en butileno de alta pureza usando el catalizador de Zn_xZr_yMn_wO impregnado

Ejemplo 4A: Preparación de catalizador de Zn_xZr_yMn_wO impregnado y configuración del reactor

Por separado, se disolvió la cantidad requerida de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) en 3,5 g de agua DI (desionizada) para preparar las disoluciones madre de sal metálica para proporcionar la relación molar requerida de Zn/Zr/Mn. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Zr/Mn de 0,3/8/1 añadiendo 0,60 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) a 3,5 g de agua DI. La disolución de sal resultante se añade gota a gota a 6 g de catalizador de Zr/Mn comercialmente disponible tal como se suministró por Clariant Corporation. La pasta de Zn_xZr_yMn_wO impregnada resultante se seca a 139,85 °C (413 K) durante 3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos se usaron directamente tal como se prepararon.

Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en isobutileno tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

Agua abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 4B: Resultados con 25,4 % de concentración molar de etanol

Se mezclaron etanol y agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 25,4 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr-Mn preparado en el Ejemplo 4A para un catalizador impregnado preparado con una relación de Zn/Zr de 0,3/8/1.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 11**. El producto primario es isobutileno al 50,4 % de selectividad del carbono. El 50,4 % de selectividad del carbono representa el 75,2 % del máximo teórico. Hay un 10,8 % de carbono convertido en propileno, 1,2 % de carbono convertido en etileno, 2,3 % de carbono convertido en acetona, 24,6 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano. Los resultados del presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia el isobutileno a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

Tabla 11. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 %

CO ₂	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
24,6 %	1,2 %	10,8 %	50,4 %	2,3 %	9,9 %

Ejemplo 4C: Resultados comparativos con 25,3 % de concentración molar de etanol con catalizador de Zr/Mn comercial en la relación 8/1

5 El fin de este ejemplo es ilustrar la selectividad del carbono a concentraciones elevadas de etanol en la alimentación del reactor de etanol en isobutileno con catalizador comercial en una relación idéntica Zr/Mn de 8/1 como comparación directa con el catalizador de óxido de metal mixto de Zn-Zr-Mn impregnado con cinc.

10 En este ejemplo, se mezclaron el etanol y el agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para este experimento es del 25,3 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador. El catalizador es un óxido metálico mixto de Zr/Mn como está comercialmente disponible.

15 La selectividad del carbono para experimentos de elevada concentración de etanol se muestra en la **Tabla 12** para el catalizador comercial con una relación de Zr/Mn de 8/1. El producto primario es etileno al 39,7 % de selectividad del carbono indicativo de escasa selectividad con respecto a la conversión de etanol en isobutileno. Hay un 14,1 % de carbono convertido en propileno (19 % de rendimiento molar a partir de etanol), 22,9 % de carbono convertido en isobutileno (34 % de rendimiento molar a partir de etanol), 5,8 % de carbono convertido en etileno (que indica niveles significativamente mayores de deshidratación de etanol), 14,2 % de carbono convertido en CO₂ (indicativo de mayores niveles de etileno y menores niveles de isobutileno), y el resto convertido en metano. Los resultados aquí ilustran el rendimiento significativamente diferente entre el catalizador impregnado y coprecipitado con respecto a la actividad del catalizador con respecto a la formación de isobutileno, relaciones óptimas de Zr/Mn y pureza del isobutileno producto.

Tabla 12. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 %

CO ₂	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
15 %	40 %	15 %	5 %	24 %	1 %

30 **Ejemplo 5. Conversión de etanol en propileno de alta pureza usando catalizador de Zn_xZr_ySi_wO_z coprecipitado**

Ejemplo 5A: Preparación de catalizador por coprecipitación y configuración del reactor

35 Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) en 70 g de agua DI (desionizada) para preparar las disoluciones madre de sal metálica para proporcionar la relación molar requerida de Zn/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Zr de 1/12 añadiendo 10 g de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y 1,2 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) a 70 g de agua DI. La disolución de sal resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. Las diversas relaciones molares de Zn a Zr (1:8, 1:12, 1:20, 1:25, 1:36) se prepararon todas a partir de estas disoluciones madre. A un matraz redondo de 0,5 l equipado con un agitador magnético, se añadió la disolución de sal metálica apropiada seguido de la adición de 3 g de negro de carbón BP2000 (Cabot). Después de asegurarse de que el negro de carbón está completamente humedecido, añadir 0,45 g de dióxido de silicio finamente triturado al matraz, y agitar la mezcla resultante durante 5-10 minutos adicionales. A la disolución con agitación de suspensión de sal ácida, negro de carbón y dióxido de silicio (pH < 1), preferentemente a temperatura ambiente o entre 25-100 °C, se inició la adición gota a gota de una disolución al 20 % en peso de NaOH (tiempos de adición típicos son 10-15 minutos), preparada a partir de agua DI y lentejas de NaOH tal como se compraron de Aldrich Chemical, hasta que se obtenga el pH 6-8. Después de la adición de la disolución al 20 % en peso de NaOH (cantidades de adición típicas 11-12 g), y de obtener el pH objetivo, la disolución se agita a temperatura ambiente, o a la temperatura de precipitación objetivo, durante 60 minutos adicionales. El precipitado resultante se filtra y se lava con agua DI templada. La torta de filtración se seca a 140 °C durante 2-3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos se usaron directamente tal como se prepararon.

55 Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en propileno tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza

eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

5 Aguas abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

10 Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 5B: Resultados con 25,4 % de concentración molar de etanol

15 Se mezclaron etanol de calidad para combustible y agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 25,4 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con una mezcla de 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr-Si preparado en el Ejemplo 5A para un catalizador coprecipitado preparado con una relación de Zn/Zr/Si de 1/12/2 con 2,5 g de perlas de vidrio.

20 La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 13**. El producto primario es propileno al 60,7 % de selectividad del carbono. El 60,7 % de selectividad del carbono representa el 80,9 % del máximo teórico. Hay un 8,4 % de carbono convertido en isobutileno, 3,3 % de carbono convertido en etileno, 0,20 % de carbono convertido en acetona, 22,9 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano. Los resultados para el presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia el propileno a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

25 **Tabla 13.** La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en propileno a concentración molar de etanol del 25,4 %

Propileno	CO ₂	Etileno	Isobutileno	Acetona	Metano
60,7 %	22,9 %	3,3 %	8,4 %	0,20 %	4,5 %

30

Ejemplo 6: Conversión de etanol en propileno de alta calidad usando catalizador de óxido mixto Zn_xZr_yAl_wO_z coprecipitado

Ejemplo 6A: Preparación de catalizador por coprecipitación y configuración del reactor

35 Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) en 70 g de agua DI (desionizada) para preparar las disoluciones madre de sal metálica para proporcionar la relación molar requerida de Zn/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Zr de 1/12 añadiendo 10 g de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y 1,2 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) a 70 g de agua DI. La disolución de sal resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. Las diversas relaciones molares de Zn a Zr (1:8, 1:12, 1:20, 1:25, 1:36) se prepararon todas a partir de estas disoluciones madre. A un matraz redondo de 0,5 l equipado con un agitador magnético, se añadió la disolución de sal metálica apropiada (Zn/Zr) seguido por la adición de la cantidad requerida de Al₂O₃ finamente molido (0,20 g). La mezcla heterogénea se agita durante 10 minutos para asegurar la humectación y dispersión completas del Al₂O₃. Después de agitar, se añade la adición de 3 g de negro de carbón BP2000 (Cabot) y se agita durante 10 minutos adicionales para asegurar que el negro de carbón esté completamente humedecido. A la disolución en suspensión con agitación de sal ácida, negro de carbón y óxido de aluminio (pH < 1), preferentemente a temperatura ambiente o entre 25-100 °C, se inició la adición gota a gota de una disolución al 20 % en peso de NaOH (tiempos de adición típicos son 10-15 minutos), preparada a partir de agua DI y lentejas de NaOH tal como se compraron de Aldrich Chemical, hasta que se obtuvo el pH 7-8. Después de la adición de la disolución al 20 % en peso de NaOH (cantidades de adición típicas 11-12 g), y de obtener el pH objetivo, la disolución se agita a temperatura ambiente, o a la temperatura de precipitación objetivo, durante 60 minutos adicionales. El precipitado resultante se filtra y se lava con agua DI templada. La torta de filtración se seca a 140 °C durante 2-3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos se usaron directamente tal como se prepararon.

55 Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en propileno tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

60

Agua abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

- 5 Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 6B: Resultados con 37 % de concentración molar de etanol

- 10 Se mezclaron etanol de calidad para combustible y agua en una relación 3:2 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,08 ml/min durante un periodo de 24 h. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 37,0 %. La temperatura del catalizador se establece a 440 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con una mezcla de 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Zr-Al preparado en el Ejemplo 6A para un catalizador coprecipitado preparado con una relación de Zn/Zr/Al de 1/11/0,6 con 2,5 g de perlas de vidrio.

- 20 La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 14**. El producto primario es propileno al 59,1 % de selectividad del carbono. El 59,1 % de selectividad del carbono representa el 78,8 % del máximo teórico. Hay un 9,8 % de carbono convertido en isobutileno, 22,7 % de carbono convertido en etileno, 0,8 0,20 % de carbono convertido en acetona, 23,1 22,9 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano. Los resultados del presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia el propileno a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

- 25 **Tabla 14.** La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en propileno a concentración molar de etanol del 37 %

Propileno	CO ₂	Etileno	Isobutileno	Acetona	Metano
59,1 %	22,7 %	3,9 %	9,8 %	0,70 %	3,1 %

- 30 **Ejemplo 7: Conversión de etanol en propileno usando un catalizador de óxido mixto Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z coprecipitado**

Ejemplo 7A: Preparación de catalizador por coprecipitación y configuración del reactor

- 35 Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) en 70 g de agua DI (desionizada) para preparar las disoluciones madre de sal metálica para proporcionar la relación molar requerida de Zn/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Zr de 1/12 añadiendo 10 g de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y 1,2 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) a 70 g de agua DI. La disolución de sal resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. Las diversas relaciones molares de Zn a Zr (1:8, 1:12, 1:20, 1:25, 1:36) se prepararon todas a partir de estas disoluciones madre. A un matraz redondo de 0,5 l equipado con un agitador magnético, se añadió la disolución de sal metálica apropiada (Zn/Zr) seguido por la adición de la cantidad requerida de Al₂O₃ finamente molido (0,40 g), y SiO₂ (0,44 g). La mezcla heterogénea se agita durante 10 minutos para asegurar la humectación y dispersión completas del Al₂O₃ y SiO₂. Después de agitar, se añade la adición de 3 g de negro de carbón BP2000 (Cabot) y se agita durante 10 minutos adicionales para asegurar que el negro de carbón esté completamente humedecido. A la disolución en suspensión con agitación de sal ácida, negro de carbón, óxido de aluminio y dióxido de silicio (pH < 1), preferentemente a temperatura ambiente o entre 25-100 °C, se inició la adición gota a gota de una disolución al 20 % en peso de NaOH (tiempos de adición típicos son 10-15 minutos), preparada a partir de agua DI y lentejas de NaOH tal como se compraron de Aldrich Chemical, hasta que se obtiene el pH 7-8. Después de la adición de la disolución al 20 % en peso de NaOH (cantidades de adición típicas 11-12 g), y de obtener el pH objetivo, la disolución se agita a temperatura ambiente, o a la temperatura de precipitación objetivo, durante 60 minutos adicionales. El precipitado resultante se filtra y se lava con agua DI templada. La torta de filtración se seca a 140 °C durante 2-3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos se usaron directamente tal como se prepararon.

- 55 Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en propileno tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

60

Aguas abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

5 Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 7B: Resultados con 37 % de concentración molar de etanol

10 Se mezclaron etanol de calidad para combustible y agua en una relación 3:2 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,08 ml/min durante un periodo de 52 h. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen isobutileno, propileno, CO₂, acetona y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 37,0 %. La temperatura del catalizador se establece a 470 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con una mezcla de 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de
15 Zn-Zr-Al-Si preparado en el Ejemplo 1 para un catalizador coprecipitado preparado con una relación de Zn/Zr/Al/Si de 1/1/2/2 con 2,5 g de perlas de vidrio.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 15**. El producto primario es propileno al 59,1 % de selectividad del carbono. El 56,6 % de selectividad del carbono representa el 75,5 % del máximo teórico. Hay un 7,4 % de carbono convertido en isobutileno, 8,7 % de carbono convertido en etileno, 0,90 % de carbono convertido en acetona, 20,5 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano. Los resultados del presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia el propileno a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

25 **Tabla 15.** La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en propileno a concentración molar de etanol del 37 %

Propileno	CO ₂	Etileno	Isobutileno	Acetona	Metano
56,6 %	20,5 %	8,7 %	7,4 %	0,90 %	4,5 %

30 **Ejemplo 8: Conversión de etanol en acetona usando un catalizador de óxido mixto Zn_xMg_yZr_yO_z o Zn_xCu_vZr_yO_z coprecipitado**

Ejemplo 8A: Preparación de catalizador de Zn_xMg_yZr_yO_z por coprecipitación y configuración del reactor

35 Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de ZrO(NO₃)₂ (99 %) y Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) y Mg(OAc)₂·4H₂O en 70 g de agua DI para preparar las disoluciones madre de sal metálica para administrar la relación molar requerida de Zn/Mg/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Mg/Zr de 1/1/25 añadiendo 10 g de ZrO(NO₃)₂ (99 %), 0,51 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) y 0,37 g de Mg(OAc)₂·4H₂O a 70 g de agua DI. La disolución de sal ternaria resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. A un matraz redondo de 0,5 l equipado con un agitador magnético, se añadió la disolución de sal metálica apropiada. A la disolución con agitación de sal ácida (pH < 1), a
40 temperatura ambiente, se inició la adición gota a gota de una disolución al 20 % en peso de NaOH (tiempos de adición típicos son 10-15 minutos), preparada a partir de agua DI y lentejas de NaOH tal como se compraron de Aldrich Chemical, hasta que se obtiene un pH 7,0-9,0. Después de la adición de la disolución al 20 % en peso de NaOH (cantidades de adición típicas 11-12 g), y de obtener el pH objetivo, la disolución se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. El precipitado resultante se filtra y se lava con agua DI templada. La torta de filtración se seca a 140 °C durante 3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos ternarios así preparados se usaron directamente tal como se prepararon.

50 Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en acetona tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

55 Aguas abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

60 Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 8B: Preparación de catalizador de $Zn_xCu_yZr_vO_z$ por coprecipitación y configuración del reactor

Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de $ZrO(NO_3)_2$ (99 %) y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99,8 %) y $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ en 70 g de agua DI para preparar las disoluciones madre de sal metálica para administrar la relación molar requerida de Zn/Cu/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Cu/Zr de 1/1/25 añadiendo 10 g de $ZrO(NO_3)_2$ (99 %), 0,51 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99,8 %) y 0,35 g de $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$ a 70 g de agua DI. La disolución de sal ternaria resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. A un matraz redondo de 0,5 l equipado con un agitador magnético, se añadió la disolución de sal metálica apropiada. A la disolución con agitación de sal ácida ($pH < 1$), a temperatura ambiente, se inició la adición gota a gota de una disolución al 20 % en peso de NaOH (tiempos de adición típicos son 10-15 minutos), preparada a partir de agua DI y lentejas de NaOH tal como se compraron de Aldrich Chemical, hasta que se obtiene un pH 7,0-9,0. Después de la adición de la disolución al 20 % en peso de NaOH (cantidades de adición típicas 11-12 g), y de obtener el pH objetivo, la disolución se agita a temperatura ambiente durante 60 minutos adicionales. El precipitado resultante se filtra y se lava con agua DI templada. La torta de filtración se seca a 140 °C durante 3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos ternarios así preparados se usaron directamente tal como se prepararon.

Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en acetona tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

Aguas abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

Ejemplo 8C: Resultados con 25,4 % de concentración molar de etanol

Se mezclaron etanol y agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen acetona, isobutileno, propileno, CO_2 y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 25,4 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Mg-Zr preparado en el Ejemplo 8A para un catalizador coprecipitado preparado con una relación de Zn/Mg/Zr de 1/1/25.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 16**. El producto primario es acetona al 65,2 % de selectividad del carbono. El 65,2 % de selectividad del carbono representa el 87 % del máximo teórico. Hay un 2,1 % de carbono convertido en propileno, 8,5 % de carbono convertido en isobutileno, 20,6 % de carbono convertido en CO_2 , y el resto del carbono se convierte en metano con niveles no detectables de etileno. Los resultados del presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia la acetona a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

Tabla 16. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 %

CO_2	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
20,6 %	0 %	2,1 %	8,5 %	65,2 %	3,5 %

Ejemplo 8D: Resultados con 25,4 % de concentración molar de etanol

Se mezclaron etanol y agua en una relación 1:1 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,1 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen acetona, isobutileno, propileno, CO_2 y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 25,4 %. La temperatura del catalizador se establece a 460 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador de óxido mixto Zn-Cu-Zr preparado en el Ejemplo 8B para un catalizador coprecipitado preparado con una relación de Zn/Cu/Zr de 1/1/25.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 17**. El producto primario es acetona al 54 % de selectividad del carbono. El 54 %

de selectividad del carbono representa el 72 % del máximo teórico. Hay un 5 % de carbono convertido en propileno, 11,2 % de carbono convertido en isobutileno, 22,0 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano con bajos niveles de etileno. Los resultados para el presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia la acetona a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

5 **Tabla 17.** La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 25,4 %

CO ₂	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
22,0 %	3,6 %	5,0 %	11,2 %	54,0 %	4,2 %

10 **Ejemplo 9: Conversión de etanol en acetona usando catalizador de óxido mixto Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z o Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z impregnado**

Ejemplo 9A: Preparación de catalizador de Zn_xMg_vMn_wZr_yO_z impregnado y configuración del reactor

15 Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) y Mg(OAc)₂·4H₂O en agua DI para preparar las disoluciones madre de sal metálica para administrar la relación molar requerida de Zn/Mg/Mn/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Mg/Mn/Zr de 1/1/4/12 añadiendo 0,60 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) y 0,43 g de Mg(OAc)₂·4H₂O a 7,8 g de agua DI. La disolución de sales de Zn/Mg binaria resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. Después, a 6,0 g de un sedimento granulado de óxido de Mn/Zr (tal como se proporciona por Clariant Corporation), a una relación de átomos de Mn/Zr de 1/3, se añade en modo de gota a gota la disolución salina de Zn/Mg previamente formada según la técnica de humectación incipiente en la que los sólidos se humedecen completamente con acumulación mínima de líquido. El sólido impregnado resultante se seca a 140 °C durante 3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos cuaternarios así preparados se usaron directamente tal como se prepararon.

25 **Ejemplo 9B: Preparación de catalizador de Zn_xCu_vMn_wZr_yO_z impregnado y configuración del reactor**

30 Por separado, se disolvieron la cantidad requerida de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) y Cu(OAc)₂·4H₂O en agua DI para preparar las disoluciones madre de sal metálica para administrar la relación molar requerida de Zn/Cu/Mn/Zr. Por ejemplo, se preparó una relación de Zn/Cu/Mn/Zr de 1/1/4/12 añadiendo 0,60 g de Zn(NO₃)₂·6H₂O (99,8 %) y 0,40 g de Cu(OAc)₂·4H₂O a 7,1 g de agua DI. La disolución de sales de Zn/Cu binaria resultante se calienta hasta que las sales se disuelven completamente. Después, a 6,0 g de un sedimento granulado de óxido de Mn/Zr (tal como se proporciona por Clariant Corporation), a una relación de átomos de Mn/Zr de 1/3, se añade en modo de gota a gota la disolución de sales de Zn/Cu previamente formada según la técnica de humedad incipiente en la que los sólidos se humedecen completamente con acumulación mínima de líquido. El sólido impregnado resultante se seca a 140 °C durante 3 horas, y se calcina a 500 °C durante 4 h en un horno de mufla. Los óxidos metálicos cuaternarios así preparados se usaron directamente tal como se prepararon.

40 Las reacciones heterogéneamente catalizadas de etanol en acetona tienen lugar en un lecho de catalizador relleno ubicado en el interior de un tubo de reacción de acero inoxidable de 9,525 mm (3/8") de DO. Los reactivos gaseosos se suministran en controladores de flujo másico y los reactantes líquidos se suministran por bomba de jeringa. Los reactantes líquidos son mezclas de etanol y agua. Un coflujo de nitrógeno proporciona un patrón interno para cuantificar productos gaseosos. Antes de entrar en el reactor la mezcla de nitrógeno/etanol/agua se vaporiza eficazmente por precalentamiento hasta 320 °C. El reactor de flujo se encierra en un horno de calentamiento capaz de calentar el lecho relleno hasta 550 °C.

Aguas abajo del reactor de flujo, los productos gaseosos se separan de los productos líquidos por una trampa fría y ambas corrientes son enviadas a la instrumentación en línea para el análisis de composición.

50 Las corrientes de producto se analizan por cromatografía de gases (CG). Las muestras líquidas se recogen en una trampa fría para el análisis fuera de línea. Las muestras gaseosas se dirigen a un bucle de muestras de CG equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

55 **Ejemplo 9C: Resultados con 36,6 % de concentración molar de etanol**

60 Se mezclaron etanol y agua en una relación 3:2 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,08 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen acetona, isobutileno, propileno, CO₂ y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 36,6 %. La temperatura del catalizador se establece a 450 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador de óxido mixto de metal mixto de Zn-Mg-Mn-Zr preparado en el Ejemplo 8A para el catalizador impregnado preparado con una relación de Zn/Mg/Mn/Zr de 1/1/4/12.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 18**. El producto primario es acetona al 65,2 % de selectividad del carbono. El 62,2 % de selectividad del carbono representa el 83 % del máximo teórico. Hay un 1,4 % de carbono convertido en propileno, 10,1 % de carbono convertido en isobutileno, 20,2 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano con niveles no detectables de etileno. Los resultados para el presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia la acetona a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

Tabla 18. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 36,6 %

CO ₂	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
20,2 %	1,1 %	1,4 %	10,1 %	62,2 %	2,4 %

Ejemplo 9D: Resultados con 36.6 % de concentración molar de etanol

Se mezclaron etanol y agua en una relación 3:2 en masa. La mezcla de etanol-agua se alimentó al reactor a una tasa de 0,08 ml/min. Una coalimentación de nitrógeno permite la cuantificación de productos gaseosos que incluyen acetona, isobutileno, propileno, CO₂ y metano. La concentración de entrada total en moles de etanol para la condición basal es del 36,6 %. La temperatura del catalizador se establece a 450 °C. El reactor de acero inoxidable se carga con 2,5 g de catalizador de óxido metálico mixto de Zn-Cu-Mn-Zr preparado en el Ejemplo 8D para el catalizador impregnado preparado con una relación de Zn/Cu/Mn/Zr de 1/1/4/12.

La distribución de productos basada en la selectividad del carbono para las condiciones basales descritas anteriormente se muestra en la **Tabla 19**. El producto primario es acetona al 54 % de selectividad del carbono. El 61 % de selectividad del carbono representa el 78 % del máximo teórico. Hay un 1,4 % de carbono convertido en propileno, 9,5 % de carbono convertido en isobutileno, 19,7 % de carbono convertido en CO₂, y el resto del carbono se convierte en metano con bajos niveles de etileno. Los resultados del presente ejemplo indican una selectividad mejorada hacia la acetona a altas concentraciones de etanol en la alimentación del reactor.

Tabla 19. La selectividad del carbono en el producto para los experimentos de etanol en isobutileno a concentración molar de etanol del 36,6 %

CO ₂	Etileno	Propileno	Isobutileno	Acetona	Metano
19,7 %	1,4 %	1,4 %	9,5 %	61,1 %	2,4 %

Ejemplo 10: Conversión de etanol en olefina inferior usando un catalizador bifuncional

Ejemplo 10A: Preparación de catalizadores de Ba_xZr_yO_z

El fin de este ejemplo es ilustrar la preparación de un catalizador heterogéneo bifuncional que comprende funcionalidad ácida y base.

Se machacó y tamizó óxido de circonio comercial para producir un tamaño nominal de partículas de < 1 mm y > 0,625 mm. La cantidad calculada (1,0 g) de acetato de bario (Sigma Aldrich, superior al 99 % de pureza) se disolvió en 3,5 gramos de agua desionizada, y se añadió en modo de gota a gota por la técnica de humectación incipiente a 6 gramos de las partículas de óxido de circonio previamente clasificadas para producir una partícula humedecida de óxido de circonio impregnada con acetato de bario en una relación molar elemental de 1:12 con respecto a bario y circonio. El material humedecido resultante se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente, seguido por calcinación a 400 °C durante 2 horas y 3 horas a 600 °C para obtener un catalizador de Ba_xZr_yO_z.

Ejemplo 10B: Preparación de catalizadores de Rb_xZr_yO_z

El fin de este ejemplo es ilustrar la preparación de otro catalizador heterogéneo bifuncional que comprende funcionalidad ácida y base.

Se machacó y tamizó óxido de circonio comercial para producir un tamaño nominal de partículas de < 1 mm y > 0,625 mm. La cantidad calculada (0,60 g) de acetato de rubidio (Sigma Aldrich, superior al 99 % de pureza) se disolvió en 3,5 gramos de agua desionizada, y se añadió en modo de gota a gota por la técnica de humectación incipiente a 6 gramos de las partículas de óxido de circonio previamente clasificadas para producir una partícula humedecida de óxido de circonio impregnada con acetato de bario en una relación molar elemental de 1:12 con respecto a bario y circonio. El material humedecido resultante se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente, seguido por calcinación a 400 °C durante 2 horas y 3 horas a 600 °C para obtener un catalizador de Rb_xZr_yO_z.

Ejemplo 10C: Preparación de catalizadores de $Sc_wBa_xZr_yO_z$

El fin de este ejemplo es ilustrar la preparación de otro catalizador heterogéneo bifuncional más que comprende funcionalidad ácida y base.

5

10

Se machacó y tamizó óxido de circonio comercial para producir un tamaño nominal de partículas de < 1 mm y $> 0,625$ mm. La cantidad calculada (1,0 g) de acetato de bario (Sigma Aldrich, superior al 99 % de pureza), y acetato de escandio (0,05 g) como promotor (Sigma Aldrich, superior al 99 % de pureza), se disolvió en 3,5 gramos de agua desionizada, y se añadió en modo de gota a gota por la técnica de humectación incipiente a 6 gramos de las partículas de óxido de circonio previamente clasificadas para producir una partícula humedecida de óxido de circonio impregnada con acetato de bario y 2000 ppm de acetato de escandio en una relación molar elemental de 1:12 con respecto a bario y circonio. El material humedecido resultante se dejó secar durante la noche a temperatura ambiente, seguido por calcinación a 400 °C durante 2 horas y 3 horas a 600 °C para obtener un catalizador de $Sc_wBa_xZr_yO_z$.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de preparación de un hidrocarburo inferior funcionalizado, que comprende:
 - (a) alimentar a un reactor una alimentación de reactor que comprende etanol a una concentración de al menos el 14 % en moles; y
 - (b) poner en contacto el etanol con un catalizador de óxido mixto en el reactor, teniendo el catalizador de óxido mixto la fórmula $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$, por el cual el etanol se convierte en al menos un hidrocarburo inferior funcionalizado con un rendimiento de al menos el 30 % del rendimiento molar teórico máximo, en donde X es 1 a 10, en donde Y es 1 a 100, en donde A es Al, Si, Mg, o Cu, y V es 0 a 100, en donde Q es Al, Si, Mg, o Cu, y S es 0 a 100, en donde W es 0 a 30, en donde Z es 5 a 250, y
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el hidrocarburo inferior funcionalizado es isobutileno, propileno y/o acetona.
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, que comprende además la etapa (c) de recuperar al menos uno de los hidrocarburos inferiores funcionalizados.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el hidrocarburo inferior funcionalizado recuperado en la etapa (c) es propileno.
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el etanol se pone en contacto con el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ a una temperatura de 400 °C a 500 °C.
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vQ_sMn_wO_z$ se prepara usando un método de plantilla dura, un método de coprecipitación o un método impregnado.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde A es Al y V es mayor que o igual a 1, S es 0 y W es 0.
8. El proceso de la reivindicación 7, en donde la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ es desde 1:8:8 hasta 1:20:20.
9. El proceso de la reivindicación 7, en donde la relación de Zn/Zr/Al (x:y:v) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vO_z$ es 1:12:1.
10. El proceso de la reivindicación 9, en donde el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno.
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde A es Al, y V es mayor que o igual a 1, Q es Si y S es mayor que o igual a 1, y W es 0.
12. El proceso de la reivindicación 11, en donde la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$ es desde 1:8:8:8 hasta 1:20:20:20.
13. El proceso de la reivindicación 11, en donde la relación de Zn/Zr/Al/Si (x:y:v:s) en el catalizador de óxido mixto $Zn_xZr_yAl_vSi_sO_z$ es 1:12:2:2.
14. El proceso de la reivindicación 13, en donde el hidrocarburo inferior funcionalizado es propileno.

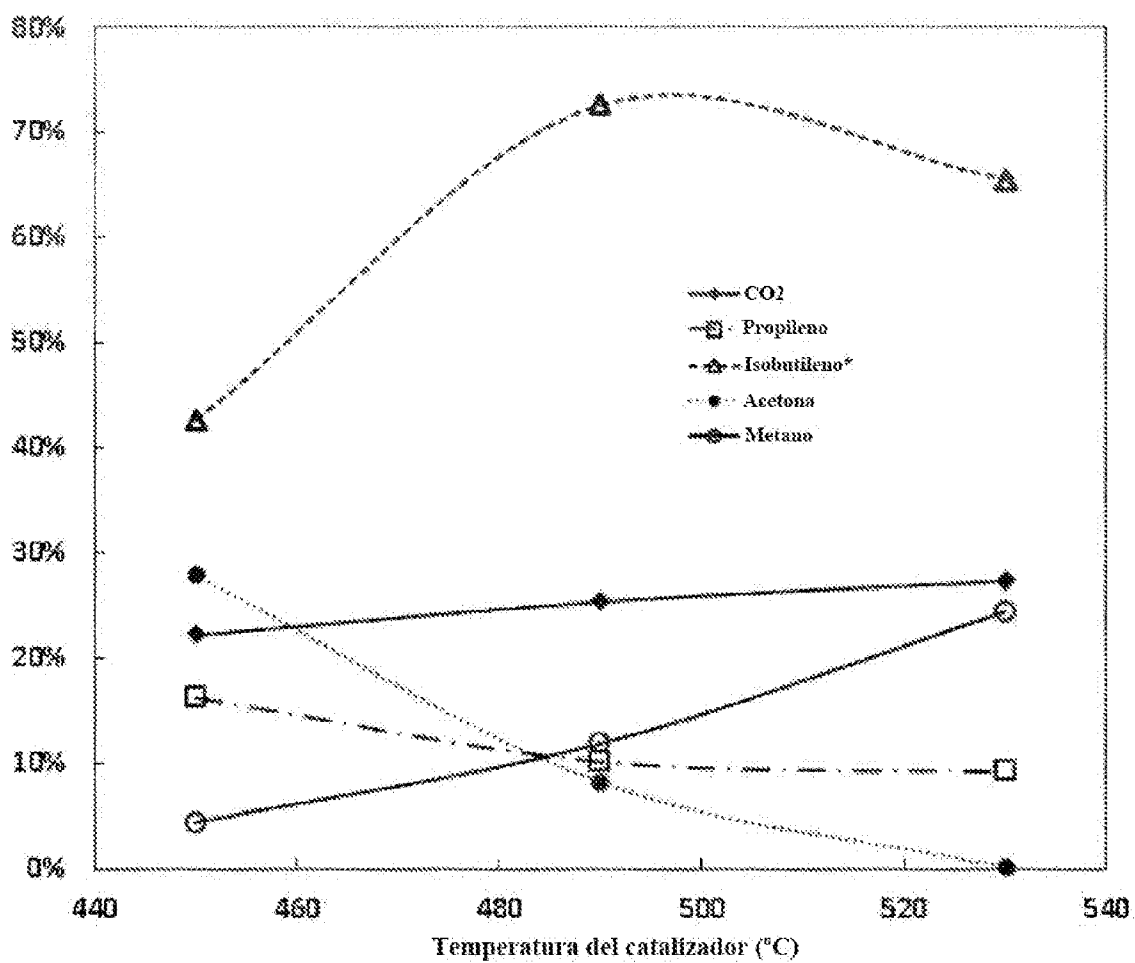


FIGURA 2

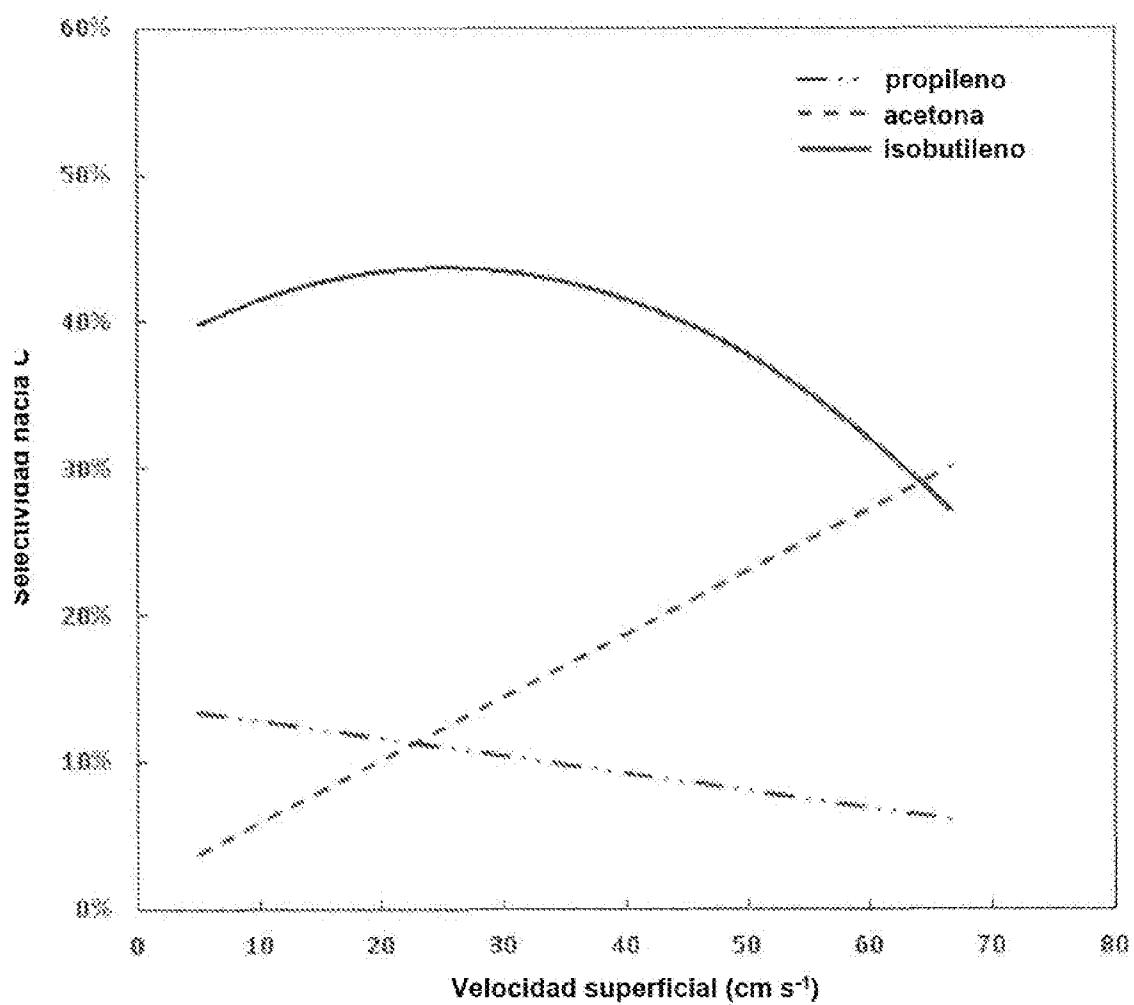


FIGURA 3

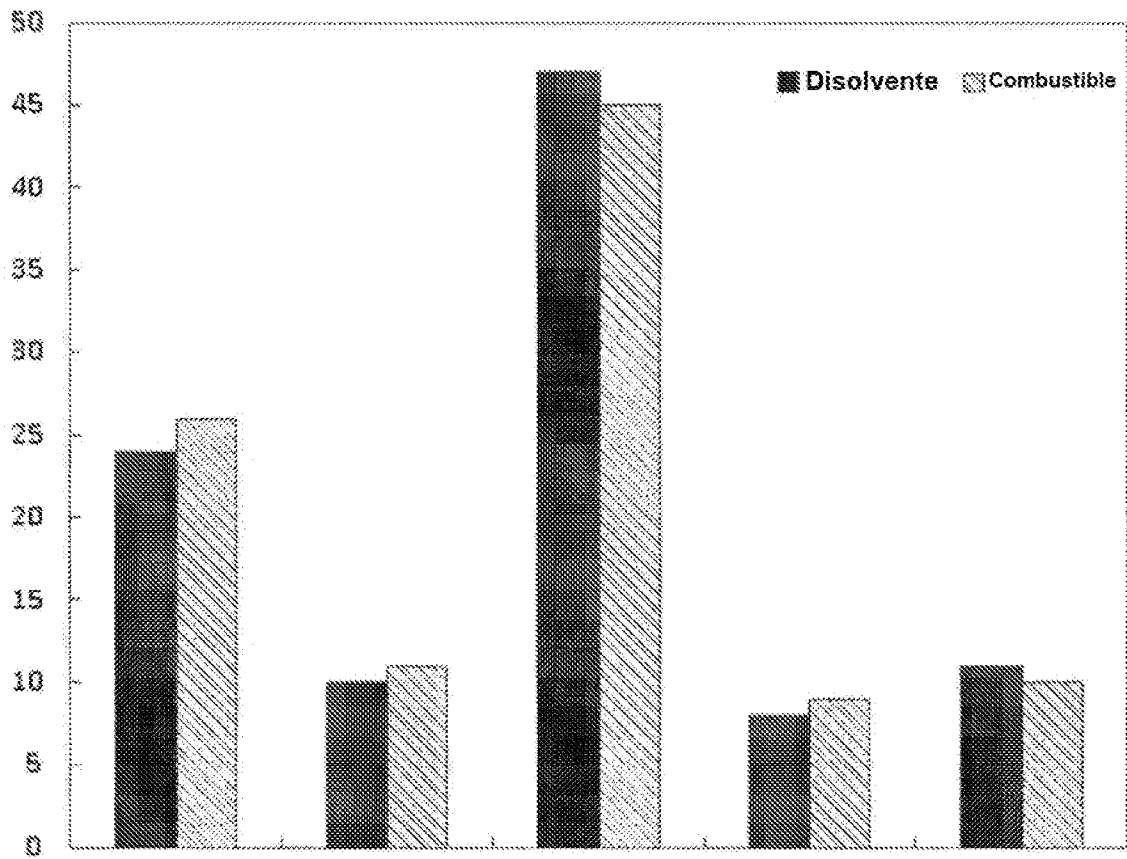


FIGURA 4

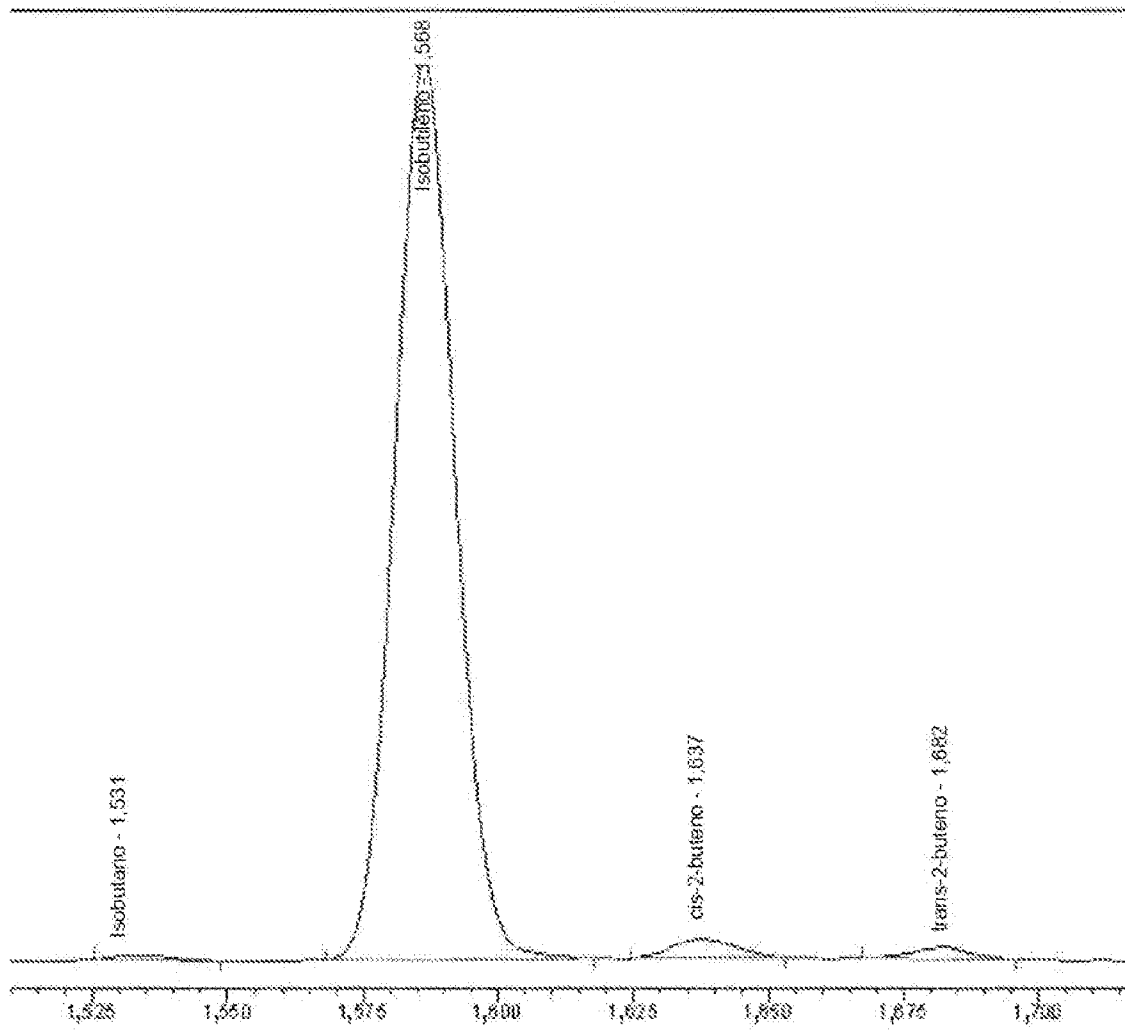


FIGURA 5

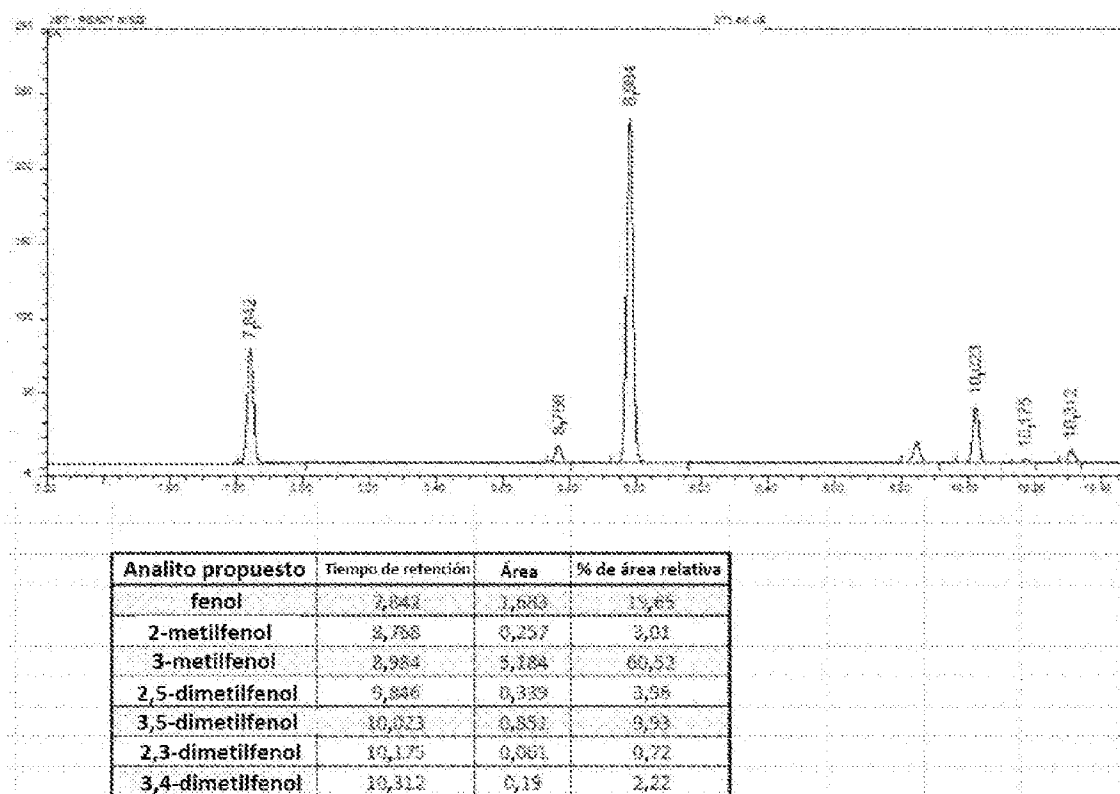


FIGURA 6