

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 235**

51 Int. Cl.:
C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08857347 .2**
96 Fecha de presentación: **05.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2162475**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2010**

54 Título: **PROCESO INTEGRADO PARA LA PRODUCCIÓN DE COPOLÍMERO DE ETILENO-BUTILENO, UN COPOLÍMERO DE ETILENO-BUTILENO Y EL USO DE ETILENO Y 1-BUTILENO, COMO COMONÓMERO, PROCEDENTE DE MATERIAS PRIMAS NATURALES RENOVABLES.**

30 Prioridad:
05.12.2007 BR PI0704605

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.01.2012

73 Titular/es:
**BRASKEM S.A.
RUA ETENO 1561 COMPLEXO PETROQUIMICO
DE CAMAÇARI
42810-000 CAMAÇARI, BA, BR**

72 Inventor/es:
**MORSCHBACKER, Antonio, Luiz, Ribeiro, de
Castro**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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).

ES 2 372 235 T3

DESCRIPCIÓN

Proceso integrado para la producción de copolímero de etileno-butileno, un copolímero de etileno-butileno y el uso de etileno y 1-butileno, como comonómero, procedente de materias primas naturales renovables.

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a procesos integrados para la producción de copolímeros de etileno-butileno a partir de al menos una materia prima natural renovable. De manera más específica, la presente invención se refiere a procesos en los que el monómero de etileno, usado en la polimerización para la producción de un copolímero de etileno y 1-butileno, como comonómero, se obtiene por medio de la reacción de deshidratación de etanol, etanol que se produce por medio de la fermentación de azúcares, y el 1-butileno se obtiene de acuerdo con al menos una de las siguientes reacciones: (i) reacción de deshidratación de 1-butanol directamente producido en la etapa de fermentación de azúcares, (ii) reacción de deshidratación de 1-butanol obtenido a partir de etanol por medio de una ruta química, etanol que se produce mediante la fermentación de azúcares; y/o (iii) reacción de dimerización de etileno producido por medio de la deshidratación de etanol obtenido a partir de la fermentación de azúcares, seguido de la reacción de isomerización de isómeros de 2-butileno formados de este modo.

10

15

El copolímero de etileno-butileno producido de este modo está basado completamente en átomos de carbono originados a partir de materias primas naturales renovables y, tras incineración produce CO₂ de origen no fósil.

20

Descripción de estado del arte

Los muchos tipos diferentes de polietilenos engloban las resinas termoplásticas más ampliamente producidas y usadas del mundo. Se obtienen a través de homo-polimerización de etileno o de copolimerización de etileno y al menos un comonómero, siendo los más usados 1-butileno, 1-hexeno y 1-octeno (LLDPE, Andrea Borruso, CEH-2007, Chemical Economics Handbook-SRI International).

25

Una de las calidades polietileno más importantes de es el polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). No obstante, otros son los copolímeros de elevada densidad, de media densidad y de muy baja densidad.

30

El LLDPE presenta un amplio intervalo de aplicaciones, especialmente en la producción de envases flexibles. Entre sus usos principales se encuentran la producción de películas de envase, bolsas industriales, pañales sanitarios, envases frigoríficos y una amplia colección de otros productos.

35

A su vez, como ejemplo, los polietilenos de alta densidad encuentran una amplia aplicación en la fabricación de películas y de partes preparadas por medio de inyección y procesos de moldeo por soplado; los polietilenos de media densidad se usan en procesos industriales de transformación termoplástica conocidos como "moldeo rotacional", mientras que los polietileno de muy baja densidad se usan en el revestimiento de envases de cartón y en capas de revestimiento adherentes.

40

El etileno es una olefina producida principalmente como sub-producto del refinado de petróleo, a través del reformado en fase de vapor de proceso de craqueo catalítico. Otra ruta usada para la producción de etileno es la recuperación y la deshidrogenación del etano presente en el gas natural.

45

El 1-butileno también es una olefina, cuya producción se basa igualmente en derivados de combustible, también.

Las rutas convencionales usadas para la producción de ambas olefinas se evalúan en los siguientes estudios: "Ethylene", Michael T. Devanney, CEH Marketing Research Report-2005, SRI International, and "Butylenes", Edward R. Sporcic, Masahiro Yoneyama, Koon-Ling Ring, CEH, Marketing Research Report-2005, SRI International.

50

De pleno derecho, el interés global de los productos orgánicos obtenidos a partir de fuentes renovables ha crecido en gran medida en los últimos años, especialmente en el caso de los plásticos. El uso de productos derivados de fuentes naturales, en contraposición a los obtenidos a partir de fuentes fósiles, como materia prima, ha constituido una alternativa cada vez más preferida, como medio eficaz para reducir el incremento de la concentración de dióxido de carbono atmosférico, y por tanto evitar de manera eficaz la expansión del denominado efecto invernadero.

55

Los productos obtenidos de este modo a partir de materias primas naturales presentan una diferencia con respecto a los productos de procedencia fósil, que radica en sus contenidos en carbono renovable. Este contenido en carbono renovable puede ser certificado por medio de la metodología descrita en la Norma técnica ASTM D 6866-06, "Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis".

60

Además de ello, los productos obtenidos a partir de materias primas naturales renovables presentan la propiedad adicional de ser aptos para incineración al final de su ciclo de vida, mientras que solo producen CO₂ de origen no fósil.

65

Los ejemplos más ampliamente conocidos de productos industriales, entre los obtenidos a partir de fuentes naturales, son los combustibles de origen natural, tales como el bioetanol y el biodiesel. Otras alternativas disponibles en el mercado son los biopolímeros, tales como poli-ácido láctico y poli-hidroxi-butirato, que se pueden obtener a partir de fuentes de azúcares. Los biopolímeros muestran un gran potencial de desarrollo, aun presentando todavía propiedades físicas limitantes y costes de producción más elevados, lo que da lugar a una aplicación más amplia. Se puede obtener más información en "Biodegradable Polymers", Gregory M. Bohlmann, CEH, Marketing Research Report-2004, SRI International.

El etanol de origen biológico, conocido como bio-etanol, se obtiene mediante la formulación de azúcares procedentes de cultivos tales como la caña de azúcar y la remolacha, o de almidón hidrolizado, que se encuentra, a su vez, asociado con otros cultivos tales como el maíz. Como alternativa, actualmente en desarrollo, se encuentra el uso de productos basados en hidrólisis de celulosa y hemi-celulosa, que se pueden encontrar en muchos sub-productos agrícolas, tales como paja y bagazo de caña de azúcar. Esta fermentación se lleva a cabo en presencia de microorganismos diversos, siendo el más importante de ellos la levadura *Saccharomyces cerevisiae*.

Se puede producir otro alcohol primario, 1-butano, directamente por medio de la fermentación de azúcares (incluyendo almidón y celulosa) usando bacterias *Clostridium* *gender*, tal como las especies de *Clostridium acetobutylicum*. El uso de estas bacterias en la fermentación de azúcares basada en procesos de producción de 1-butanol se conoce como proceso Weizmann, y se conoce desde hace casi 100 años.

Otras rutas conocidas de producción de 1-butanol se describen en las patentes de EE.UU. 4.539.293 y EE.UU. 5.753.474. En los procesos descritos en esos documentos de patente, se usan inicialmente los azúcares en la producción de ácido butírico, que posteriormente es convertido en 1-butanol. Otros productos obtenidos comercialmente por medio de procesos de fermentación son, por ejemplo, ácido láctico, acetona y incluso polímeros tales como poli-hidroxi-alcanoatos.

La producción de etileno a partir de la deshidratación de etanol es un proceso ampliamente conocido y se ha llevado a la práctica a escala comercial en unas pocas unidades industriales. En este proceso, el etanol se convierte en etileno por medio de la reacción catalítica a temperaturas normalmente por encima de 300 °C. Se puede usar una gran variedad de catalizadores para este fin, pero el tipo más comúnmente usado consisten en gamma-alúmina de elevado área superficial específica. Se pueden encontrar detalles de esta tecnología en el siguiente estudio: "Ethylene from Ethanol", Harold W., Scheeline and Ryoji Itoh, PEP Review 79-3-4, Enero 1980, SRI International y también en las patentes de EE.UU. 4.232.179, EE.UU. 4.234.752, EE.UU. 4.396.789 y EE.UU. 4.529.827, así como también en la solicitud de patente WO 2004/078336.

La producción de butilenos a partir de 1-butanol no se está usando comercialmente hasta el momento. El documento de EE.UU. 2008/0015395A1 y EE.UU. 2008/0045754A1 describe la producción de mezcla de butilenos en presencia de catalizadores ácidos, pero no se proporcionan información sobre los isómeros de butileno producidos. Además de eso, los procesos descritos en esos documentos presentan rendimientos de butileno bajos, debido a la baja conversión y/o la baja selectividad, no obstante no se describen los sub-productos formados de este modo.

Los artículos de Macho, V. et al. (Dehydration of C4 alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerization of the formed C4 Alkenes. Applied Catalysis A: General 214; 2001; 251-254. Elsevier) y Ashour, S. (Factors affecting the activity and selectivity of alumina catalysts in the dehydration of 1-butanol. Adsorption Science and Technology Vol. 22, Nº. 6, 2004) describe la deshidratación de 1-butanol anhidro en condiciones isotermas, en presencia de catalizadores basados en alúmina. El artículo de Ceckiewicz, S. et al. (Catalytic Reactivity of Phosphates with 1-butanol, pure and in a mixture with acetone, ethanol, acetic acid and water. Bull Soc. Chim. Belg.; Vol. 96; nº 4; 1997) describe la deshidratación de 1-butanol anhidro y en presencia de agua, en condiciones isotermas, en presencia de algunos catalizadores, tales como gamma-alúmina. De acuerdo con los artículos citados, se obtienen mezclas de productos. Las temperaturas alrededor de 200 °C a 250 °C muestran bajas conversiones y favorecen la formación de éter dibutílico, mientras que temperaturas alrededor de 400 °C a 470 °C favorecen la formación de isobutileno. Las reacciones descritas en los citados artículos dan lugar a una baja conversión y/o baja selectividad frente a n-butilenos.

Otros ejemplos de deshidratación de alcoholes se describen en la patente de EE.UU. 4.234.752 y en los documentos WO 2004/078336A2 y GB 576480A.

No obstante, a pesar de los muchos avances en el campo de los biopolímeros, hasta la fecha, no existe documento alguno que describa la producción de un copolímero de etileno-butileno por medio de polimerización de etileno y 1-butileno preparado completamente a partir de al menos una materia prima natural renovable. Los bio-polietilenos producidos de este modo exhiben bajos costes de producción y propiedades que se ha comprobado resultan apropiadas para una amplia gama de aplicaciones.

Objetivos de la invención

Teniendo en mente la perspectiva anteriormente mencionada, es un objetivo de la invención proporcionar procesos integrados para la producción de copolímeros de etileno-butileno, en los que ambos monómeros se encuentran basados por completo en al menos una materia prima natura renovable.

Otro objetivo de la invención es proporcionar procesos para la producción de un copolímero de etileno-butileno que usan 1-butileno como comonómero, en los que el etileno se obtiene a partir de la reacción de deshidratación de etanol, produciéndose el etanol mediante la fermentación de azúcares, y obteniéndose el 1-butileno de acuerdo con al menos uno de las siguientes reacciones; (i) reacción de deshidratación de 1-butanol producido directamente mediante la fermentación de azúcares, (ii) reacción de deshidratación de 1-butanol obtenido a partir de etanol por medio una ruta química, produciéndose el etanol mediante la fermentación de azúcares; y/o (iii) reacción de dimerización de etileno producido mediante la deshidratación de etanol obtenido a partir de la fermentación de azúcares, seguido de la reacción de isomerización de isómeros de 2-butileno formados de este modo.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar procesos para la producción de copolímeros de etileno-butileno, en los que el producto de cualquiera de las reacciones anteriormente mencionadas i, ii, iii se trata para separar el 1-butileno de los isómeros de 2-butileno, isobutileno, éter dibutílico, CO, CO₂ y otras posibles impurezas, seguido de otra reacción de isomerización selectiva de isómeros de cis-2-butileno y trans-2-butileno para dar 1-butileno.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar procesos para la producción de copolímeros de etileno-butileno, en los que las unidades de dichos procesos se integran completamente, y de este modo los procesos son de bajo coste, de operación simple y versátil debido a las alternativas e interconexiones dentro de sus etapas. Los nuevos procesos integrados son altamente eficientes en cuanto a energía y materiales, y como tal, dan lugar a productividades elevadas.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar copolímeros de etileno-butileno, el 1-butileno como comonómero, producido enteramente a partir de materias primas naturales renovables, que comprenden carbono, que es 100 % de origen renovable, de acuerdo con la certificación proporcionada por el método de ensayo descrito en la Norma técnica ASTM D 6866-06.

También es un objetivo de la presente invención el uso de etileno y 1-butileno, procedente exclusivamente de materias primas de carbono renovables naturales, para la producción de copolímeros de etileno. Como consecuencia de ello, el copolímero de etileno-butileno de la presente invención presenta la propiedad adicional de generar CO₂ de origen no fósil tras incineración.

Los productos obtenidos de este modo a partir de la presente invención, en el curso de su ciclo de vida, favorecen la reducción de la emisión de gases responsables del denominado "efecto invernadero", que normalmente se generan por medio de incineración de materiales poliméricos de origen fósil.

Descripción resumida de la invención

La presente invención se refiere a procesos integrados para la producción de copolímeros de etileno-butileno, que usan 1-butileno como comonómero, en los que el etileno y el 1-butileno se obtienen a partir de materias primas renovables.

Los procesos de la presente invención para producir biocopolímeros de etileno-butileno son simples y de bajo coste, y manera ventajosa se pueden instalar en puntos en los que existe gran disponibilidad de materias primas naturales renovables ricas en almidón, tales como maíz, o ricas en celulosa o hemicelulosa, presentes en materiales lignocelulósicos y/o preferentemente, materiales ricos en azúcares, tales como caña de azúcar.

El etileno usado en la presente invención se obtiene por medio de deshidratación de su respectivo alcohol, el etanol, obtenido por medio de fermentación. El comonómero de 1-butileno se puede obtener de acuerdo con al menos una de las siguientes etapas: (i) deshidratación de 1-butanol directamente producido por medio de la fermentación de azúcares; (ii) deshidratación de 1-butanol obtenido a partir de etanol por vía de ruta química, siendo producido el etanol por medio de la fermentación de azúcares, y/o (iii) dimerización de etileno producido a partir de la etapa de deshidratación de etanol, obteniéndose el etanol a partir de la fermentación de azúcares, seguido de isomerización de isómeros de 2-butileno formados de este modo.

Los procesos integrados de la presente invención también se caracterizan por mostrar un elevado grado de eficacia en cuanto a energía y materiales a nivel de global, así como también elevada productividad.

Los productos orgánicos preparados a partir de materias primas renovables tales como, por ejemplo, los copolímeros de la presente invención, son un modo eficaz de contribuir a la reducción de la cantidad de CO₂ atmosférico, en el caso de estos productos poliméricos se incineren al final de sus ciclos de vida.

El copolímero de etileno-butileno de la presente invención se obtiene por medio de la polimerización de los monómeros mencionados, en presencia de un catalizador de tipo Ziegler-Natta o de metaloceno, entre otros.

5 Los procesos de producción de copolímero procedentes de fuentes renovables de la presente invención engloban etapas de producción de etileno y 1-butileno de bajo coste, a partir de materias primas renovables. El uso de estos monómeros en la producción de copolímeros de etileno-butileno, de acuerdo con la presente invención, conduce a la producción de un bio-copolímero, para el cual se certificó de acuerdo con el método de ensayo de la Norma Técnica ASTM D 6866-06 un contenido de carbono de fuentes renovables de 100 %.

10 Descripción de las figuras

Las ventajas y características de la presente invención se hacen más evidentes por medio de la descripción de las realizaciones preferidas, aportadas en el presente documento a modo de ejemplo y no limitando en ningún caso, y por medio de las figuras a las cuales están referidas:

15 La Figura 1 muestra una planta integrada simplificada de uno de los procesos para la producción de un biocopolímero de etileno-butileno de la presente solicitud de patente, por ejemplo, basada en caña de azúcar, en la que el etanol y 1-butanol se deshidratan en etapas separadas.

20 La Figura 2 muestra una planta integrada simplificada de otro proceso para la producción de un biocopolímero de etileno-butileno de la presente solicitud de patente, por ejemplo, basada en caña de azúcar, en la que el etanol y 1-butanol se deshidratan de forma simultánea.

25 La Figura 3 muestra el espectrógrafo de infrarrojos de una muestra de copolímero obtenido a partir del Ejemplo de la Presente Invención.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención describe procesos integrados para la producción de copolímeros de etileno-butileno, en los que el monómero de etileno se obtiene por medio de la reacción de deshidratación de su respectivo alcohol, etanol, que a su vez se obtiene mediante la fermentación de azúcares; y el comonómero de 1-butileno se obtiene de acuerdo con al menos una de las siguientes reacciones: (i) deshidratación de 1-butanol directamente producido en la fermentación de azúcares, (ii) deshidratación de 1-butanol obtenido a partir de etanol por medio de una ruta química, etanol que se produce mediante la fermentación de azúcares; y/o (iii) reacción de dimerización de etileno producido por medio de la deshidratación de etanol obtenido a partir de la fermentación de azúcares, seguido de la reacción de isomerización de isómeros de 2-butileno formados de este modo.

40 A lo largo del presente texto, debe entenderse por el término "azúcares", los azúcares disueltos procedentes de, por ejemplo, zumo de caña de azúcar (que contiene sacarosa, glucosa y fructosa) o un producto de almidón hidrolizado (que contiene glucosa) o componentes lignocelulósicos hidrolizados (que contienen principalmente glucosa y, en menor medida, xilosa y galactosa, entre otras).

45 La caña de azúcar, la remolacha, maíz, tapioca, celulosa y hemicelulosa son ejemplos no limitantes de materias primas renovables para su uso en la presente invención.

50 El copolímero de etileno-butileno de la presente invención consiste en un copolímero de etileno y un comonómero de 1-butileno, en el que el contenido en porcentaje en masa de comonómero se encuentra dentro del intervalo de 0,5 % a 30 %, preferentemente de 2 % a 20 %, de tal manera que este concepto no solo aplica a polietileno lineal de baja densidad, sino también a copolímeros de etileno-1-butileno de densidad muy baja, media y elevada, que muestran densidades entre 0,900 y 0,960 g/cm³.

55 Los procesos de producción de los copolímeros de etileno-butileno de la presente invención son simples y de bajo coste, y de manera ventajosa se pueden instalar en puntos en los que existe una gran disponibilidad de materias primas renovables naturales ricas en almidón, tales como maíz, o ricas en celulosa o hemicelulosa, presentes en los materiales lignocelulósicos y/o preferentemente ricas en azúcares, tales como caña de azúcar. De manera opcional, se pueden usar otras materias primas naturales renovables como fuentes de azúcares, tales como remolacha y fuentes de almidón, tales como tapioca, entre otras.

60 En Brasil, los procesos de producción de etanol como corriente principal usan caña de azúcar como materia prima. Tras ser recolectada, la caña de azúcar es transportada en soportes planos, en forma de manojos, siendo remolcada de este modo hasta la planta de azúcar y/o alcohol para el posterior procesado.

65 En los procesos de la presente invención, la caña de azúcar (1a), por ejemplo, es transportada hasta la unidad de molienda o difusión y filtración (1), para la extracción del zumo de caña de azúcar (2a) con agua (1b) y la producción de bagazo de caña de azúcar (12a) como sub-producto. El zumo de caña de azúcar (2a) obtenido de este modo, tras experimentar el tratamiento de purificación apropiado, es enviado a la producción de etanol y/o 1-butanol, yendo

una parte del zumo de caña de azúcar posiblemente a la planta de producción de azúcar y otra parte a la producción de otros derivados. La fermentación del zumo de caña de azúcar en cubas (2,3) es precedida por la etapa de ajuste de la concentración de azúcares, así como la etapa de ajuste del pH del medio, y para añadir nutrientes.

5 Cuando se usa maíz como materia prima, se trata adoptando un modo de procesado similar al de la caña de azúcar. El grano de maíz rico en almidón es molido y posteriormente sometido a una etapa de hidrólisis, produciendo de este modo un medio rico en glucosa, sobre el cual se añaden nutrientes. Posteriormente, se encuentra listo para la producción de etanol y/o otros productos de fermentación.

10 El uso de materiales lignocelulósicos tales como, por ejemplo, bagazo y hojas de caña de azúcar, requiere una etapa de hidrólisis más rigurosa, llevándose a cabo la fermentación posterior por medio de microorganismos capaces de fermentar otros tipos de azúcares además de glucosa.

15 Una alternativa relacionada con el presente proceso integrado es el uso de bagazos de caña de azúcar para el suministro de la energía empleada en los procesos posteriores, de tal manera que se produzca la integración desde el punto de vista energético, haciendo posible obtener un producto final que usa materias primas renovables así como también fuentes de energía renovables, presentando por tanto un valor superior.

20 En una realización preferida de la invención, la materia comprende azúcares ricos en materiales, y se usa la levadura *Saccharomyces cerevisiae* como agente de fermentación, produciendo etanol, como producto final, y dióxido de carbono (CO₂) como sub-producto principal. Se pueden usar de manera alternativa otros tipos de microorganismos en el proceso de fermentación.

25 En el caso de la producción de etanol, el mosto fermentado (3a), procedente de la etapa de fermentación (Figuras 1 y 2) se trata posteriormente en un proceso de destilación en un destilador (4), para la producción de etanol hidratado (4a). Las partes inferiores de la destilación, denominadas *vinhoto* (12b), son ricas en nutrientes y se pueden enviar a la unidad de tratamiento de residuos (19) o, preferentemente se pueden usar en la irrigación de los campos de producción de caña de azúcar. Debe entenderse por "destilador" el conjunto de una o más columnas de destilación configuradas de tal modo para purificar las corrientes del proceso.

30 Preferentemente, los procesos de la presente invención se pueden ajustar de tal modo que la proporción molar de agua con respecto a etanol sea igual que la requerida en la entrada del reactor de deshidratación (6), en la que se produce la corriente de etileno (6a), como se muestra en la Figura 1, o en el reactor de deshidratación (20) para la producción de la corriente de etileno y 1-butileno (17a), como se muestra en la Figura 2. De manera opcional, este etanol (4a) se puede tratar por medio de cualesquiera de los procesos de secado conocidos en la técnica, de manera que se puede obtener un alcohol anhidro.

35 Con respecto a 1-butanol, se puede obtener bien mediante la fermentación de azúcares en cubas (3), o por medio de una ruta química que comienza con etanol (4a), a través de condensación aldólica, en el reactor de condensación (12), del acetaldehído producido por medio de oxidación controlada (deshidrogenación) de etanol (5b) en el reactor (7), o mediante síntesis directa de 1-butanol a partir de etanol (5c), en el reactor de síntesis directa (8), cuyo único sub-producto es agua, de acuerdo con el método descrito en la solicitud de patente EP 1829851.

45 La producción de 1-butanol directamente a partir de la fermentación de azúcares es similar a la de etanol, como se ha mencionada previamente, usando diferentes especies del género *Clostridium*, tales como *C. acetobutylicum*, *C. butylicum*, *C. beijerinckii*, *C. aurantibutyricum*, *C. pasteurianum*, *C. sporogenes*, *C. cadaveris*.

50 El 1-butanol es el producto principal a partir de dicha fermentación, pero también se pueden obtener como sub-productos cantidades importantes de otros productos tales como acetona, iso-propanol, etanol y dióxido de carbono (CO₂). Estos productos se separan y se purifican por medio de técnicas de destilación normales.

55 Un proceso preferido para la producción de 1-butanol se lleva a cabo en dos etapas, siendo la primera la fermentación de azúcares, principalmente poli-sacáridos, que se convierten principalmente en ácido butírico, y otros ácidos, mediante la actividad de microorganismos, en cubas (3). En la etapa siguiente, estos ácidos son transferidos a una segunda etapa, que opera en condiciones diferentes, incluyendo el uso de microorganismos diferentes de los usados en la primera etapa, con la única función de convertir el ácido en un disolvente (solvatogénesis), produciendo de este modo 1-butanol de forma continua, en un proceso estable, y logrando rendimientos elevados, como se describe en la patente de EE.UU. 5.753.474. Detalles adicionales se describen en los siguientes estudios: "acetone, isopropanol and butanol production by *Clostridium beijerinckii* (syn, *Clostridium butylicum*) and *Clostridium aurantibutylicum*", George et al.; Applied and Environmental Microbiology, American Society for Microbiology; 1983, "Acetone-Butanol Fermentation Revisited", D. T. Jones et al., Microbiological Reviews, American Society for Microbiology; 1986 and Encyclopedia of Bioprocess Technology – Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation, Flickinger, Michael C.; Drew, Stephen W., 1999 John Wiley & Sons.

65 Se puede también obtener 1-butanol a partir de etanol por medio de una ruta química, bien directamente desde etanol (5c) a través de la puesta en contacto de catalizadores en el reactor (8), tal como, por ejemplo, catalizadores

5 basados en fosfato de calcio (como se describe en la solicitud de patente EP 1829851), o indirectamente, en una secuencia de etapas en reactores (7, 12, 13, 14): deshidrogenación de etanol dando lugar a la formación de acetaldehído, condensación aldólica de dicho acetaldehído formando 3-hidroxi-butanal, en presencia de catalizadores, tales como hidrotalcitas de MgAl calcinadas, seguido de deshidratación con la formación de crotonaldehído e hidrogenación posterior con la formación de 1-butanol como se muestra en la Figura 1.

10 El proceso para la preparación de etileno a partir de etanol producidos a partir de una fuente natural renovable se lleva a cabo por medio de la deshidratación de etanol en un reactor (6), en presencia de catalizadores, tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolitas y otros óxidos metálicos, a temperaturas que varían de 180 °C a 600 °C, preferentemente que varían de 300 °C a 500 °C, como se menciona en la patente de EE.UU. 4.232.179. La reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo adiabático o isoterma, fluidizado o fijo.

15 Los contaminantes generados en el proceso se retiran por medio de un tren de columnas de purificación, tradicionalmente usado para este tipo de reacción (no mostrado en las figuras de la presente invención). A continuación, el etileno pasa a través de columnas de lavado y lechos para la retirada de ácidos, tales como ácido acético, retirada de agua y compuestos polares, así como monóxido de carbono y dióxido.

20 Se puede producir etileno, como en la presente invención, por medio de procesos conocidos, tales como los descritos en el artículo titulado "Ethylene from Ethanol", Harold W. Scheeline and Ryoji Itoh, PEP Review 79-3-4, Enero de 1980, SRI International y en las patentes de EE.UU. 4.234.752, EE.UU. 4.396.789 y EE.UU. 4.529.827; y en la solicitud de patente de WO 2004/078336 A2.

25 Inicialmente la deshidratación de 1-butanol produce 1-butileno. No obstante, dado que los catalizadores y las condiciones de operación normalmente adoptadas para la reacción de deshidratación son capaces de incluir la isomerización de 1-butileno que se forma en el interior de los dos isómeros geométricos de 2-butileno, se encontró que la corriente de salida (10a) del reactor de deshidratación (15), como se muestra en la Figura 1, se forma por medio de una mezcla de 1-butileno, cis-2-butileno y trans-2-butileno. La composición de esta mezcla depende de las condiciones de proceso escogidas, tales como la temperatura, la proporción de alimentación en el reactor de 1-butanol:agua, el tiempo de residencia y el tipo de catalizador usado.

30 La reacción de deshidratación se lleva a cabo en presencia de catalizadores, tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolitas y otros óxidos metálicos, siendo llevada a cabo en un reactor adiabático o isoterma, fluidizado o de lecho fijo.

35 En el presente proceso, se optimiza la etapa de deshidratación del alcohol de 1-butanol (9g) para la producción de q-butileno por medio de la operación con tiempos de residencia que varían de 0,1 a 60 segundos, preferentemente de 1 a 30 segundos y temperaturas que varían de 150 °C a 380 °C, preferentemente de 250 °C a 370 °C, recuperándose el 1-butanol (9g) sin reaccionar y reciclándose al interior de la corriente de alimentación del reactor de deshidratación (15), como se muestra en la Figura 1.

40 De manera opcional, la reacción de deshidratación del alcohol 1-butanol en el reactor (15) se puede llevar a cabo en las condiciones ya mencionadas. La corriente de salida del reactor (10a) del reactor (15), que contiene isómeros de 2-butileno contaminados con 1-butileno, se somete posteriormente a un proceso de purificación, tal como, por ejemplo, destilación, seguida de un etapa de isomerización de 2-butilenos (7b) para dar lugar a 1-butileno.

45 La etapa de purificación del producto de deshidratación, para obtener el 1-butileno puro, cuando se adopta, ocurre alimentando la corriente de salida (10a) del reactor de deshidratación (15) en la zona de destilación, en el destilador (16), conectado a una etapa de isomerización, en el reactor (17), en presencia de hidrógeno, como se describe en la patente de EE.UU. 6.242.662, o en presencia de catalizadores básicos o zeolitas, como se describe en el punto g) de la solicitud de patente EE.UU. 2207/0055088.

50 Los contaminantes producidos en la etapa de deshidratación de 1-butanol se eliminan por medio de un tren de columnas de purificación similar al usado en la producción de etileno a partir de etanol. Posteriormente, el 1-butileno pasa a través de lechos para la eliminación de ácidos, tales como ácido butírico, agua y compuestos polares, así como también monóxido y dióxido de carbono (no mostrado en las figuras de la presente invención).

55 Una característica común relacionada con los procesos de deshidratación es la generación de agua como subproducto (corrientes 15a, 15b, 18a). El agua es un recurso natural escaso. Su disponibilidad en determinadas zonas del planeta, incluso en zonas en las que se usa en la producción de determinadas materias primas agrícolas renovables, resulta incluso más valiosa, y se uso debe gestionarse de tal modo que se eviten pérdidas, así como para reciclar los volúmenes que se encuentran presentes en las corrientes de efluente. El agua generada en el proceso y eliminada en las corrientes 15a, 15b y 18a se puede reciclar en el proceso, por ejemplo, en la etapa de extracción de la caña de azúcar que comprende las etapas de molienda y difusión.

65 En otra realización de la presente invención, como se muestra en la Figura 2, las deshidrataciones de los alcoholes de etanol y 1-butanol obtenidos a partir de materias primas renovables, se lleva a cabo de forma simultánea. En el

proceso descrito en la presente invención, los alcoholes se pueden alimentar juntos al reactor (20) que contienen catalizadores, tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolitas y óxidos metálicos, a temperaturas que varían entre 150 °C y 380 °C, y preferentemente de 250 °C a 370 °C, y tiempos de residencia que varían de 0,1 a 60 segundos, y preferentemente de 1 a 30 segundos. La reacción se lleva a cabo en reactores adiabáticos o isotermos, de lecho fluidizado o fijo, preferentemente en reactores isotermos de lecho fluidizado. La proporción de etanol/butanol se puede ajustar de acuerdo con la proporción de etileno/1-butileno requerida en la reacción de polimerización del copolímero de etileno-1-butileno.

En los procesos de producción de olefinas previamente descritos, así como en los presentes procesos, se pueden alimentar los alcoholes en los reactores en presencia de agua o de forma anhidra, el agua presente en la corriente de alimentación del reactor de deshidratación favorece el mantenimiento del calor en el interior del reactor, mejorando la selectividad de la reacción frente a monómeros de etileno y 1-butileno, y reduciendo la formación de coque. Las proporciones de agua/etanol y agua/butanol, en los procesos de la presente invención, pueden variar de 0,1 a 20:1, preferentemente de 0,2:1 a 10:1.

De manera alternativa, se sintetiza 1-butileno a partir de materias primas renovables, en reactores de dimerización e isomerización (10, 11), por medio de la dimerización de etileno (6d), obtenido a partir de etanol (5a), en presencia de complejos de níquel, como se describe en la patente de GB 1204863, principalmente formando una mezcla de isómeros geométricos de 2-butileno (7a), seguido de la isomerización de estos isómeros de 2-butileno para dar lugar a 1-butileno, en presencia de hidrógeno, como se describe en la patente de EE.UU. 6.242.662, o en presencia de catalizadores básicos o zeolitas, como se describe en el punto g de la solicitud de patente de EE.UU. 2007/0055088.

Otro aspecto relevante de la presente invención reside en el hecho de que en los procesos presentes para la producción de copolímeros de etileno-butileno, los monómeros de etileno y 1-butileno, previamente descritos, proceden enteramente de fuentes naturales renovables.

La producción de los copolímeros de etileno-butileno (11a) de la presente invención se lleva a cabo en un reactor (18) y se puede llevar a cabo en un proceso de polimerización en disolución, a temperaturas dentro del intervalo de 105 °C a 300 °C; en un proceso de polimerización en suspensión, a temperaturas que varían entre 50 °C y 100 °C; o un proceso de polimerización en fase gas, a temperaturas que varían entre 60 °C y 80 °C, en presencia de catalizadores, preferentemente de catalizadores de tipo Ziegler-Natta o de metaloceno.

Los copolímeros de etileno-butileno producidos de acuerdo con los procesos de la presente invención y, como tal, siendo de origen natural renovable 100 %, contribuyen de manera eficaz al equilibrio de CO₂ atmosférico, ya que no provocan emisiones de dióxido de carbono fósil e incluso estos polímeros se incineran al final de su ciclo de vida. El contenido de carbono de las fuentes naturales renovables presentes en los copolímeros de la presente invención es de 100 % y se puede certificar por medio del método de ensayo de la norma técnica ASTM D. 6966-06.

De manera más específica, en una visión más integradora del proceso de la presente invención para la producción de copolímeros de etileno-butileno, en el que etanol y 1-butanol son las materias primas, las materias primas de origen vegetal (1a) se procesan previamente en una unidad de molienda o de difusión y filtración (1), para la extracción de azúcares (2a), que posteriormente se fermentan, produciendo de este modo etanol y butanol. Se alimenta una parte (2b) de la corriente de azúcares (2a) en la cuba (2), en condiciones de fermentación de mosto para la producción de etanol. La corriente de mosto fermentado que contiene etanol (3a) se procesa posteriormente en un destilador (4), para separar el etanol (4a) a usar en la producción de etileno y/o 1-butanol a partir de *vinhoto* (12b). La corriente de *vinhoto* (12b) se alimenta en la unidad de tratamiento de residuos (19) y se reutiliza el residuo tratado (13a).

Se deshidrata el etanol procedente de la corriente de etanol hidratado (4a ó 5a) en el reactor de deshidratación catalítico (6) para producir una corriente de etileno purificada (6a), que, a su vez, se purifica en destiladores (9), o en otro equipamiento opcional, dando lugar a etileno (6b o 6c) listo para ser alimentado en el reactor de polimerización (18). Una parte (5b) de la corriente de etanol (4a) se puede deshidrogenar, en el reactor de deshidrogenación (7), para producir una corriente intermedia de acetaldehído (9a), y/o de manera opcional, una parte (5c) de la corriente de etanol (4a) se puede alimentar en un reactor de síntesis directa (8), para producir directamente la corriente de 1-butanol (9e) a usar en la síntesis de 1-butileno.

La corriente intermedia de acetaldehído (9a) del reactor de deshidrogenación (7) experimenta una condensación aldólica, en el reactor de condensación (12), produciendo de este modo la corriente (9b) de salida intermedia de 3-hidroxi-butanal. Posteriormente, se deshidrata el 3-hidroxi-butanal (9b), en un reactor de deshidratación (13), formando de este modo la corriente (9c) de salida intermedia de crotonaldehído. Se hidrogena el crotonaldehído (9c), en el reactor de hidrogenación (14), formando finalmente 1-butanol (9d) a usar en la síntesis de 1-butileno.

De manera opcional, la parte (2c) de la corriente de azúcares (2a) se puede alimentar en las cubas (3), en condiciones de fermentación de mosto para la producción de 1-butanol. La corriente de mosto fermentado que contiene 1-butanol (3b) se destila para separar 1-butanol (9g) a usar en la síntesis de 1-butileno, a partir de acetona y sub-productos de etanol (15c) y *vinhoto* (12b).

A continuación, se deshidrata 1-butanol a partir de la corriente de 1-butanol (9g), en el reactor de deshidratación (15), para la producción de isómeros de butileno (10a).

5 Las corrientes de 1-butanol (9d y/o 9e) de las síntesis químicas, o cualquier mezcla (9f) de los mismas, también se deshidratan en el reactor de deshidratación (15).

10 La corriente de isómeros de butileno (10a), a partir del reactor de deshidratación (15), se trata en el destilador (16) que separa una corriente purificada de 1-butileno (8c), una corriente de reciclaje de 1-butanol sin reaccionar (9h), que posteriormente se retorna al reactor de deshidratación (15) y una corriente de isómeros de 2-butileno (7b). Las dos corrientes de sub-productos (7c y 7d) abandonan el destilador (16).

La corriente de isómeros de 2-butileno (7b) se alimenta en el reactor de isomerización (17), produciendo una corriente de mezcla de isómeros de 1-butileno y 2-butileno (8b).

15 El monómero de etileno procedente de la corriente de etileno (6b ó 6c) y el comonómero de 1-butileno procedente de la corriente de 1-butileno (8c) se polimerizan en el reactor de polimerización (18), que se carga con el catalizador, produciendo de este modo el copolímero de etileno-butileno (11a), que presenta 100 % de carbono procedentes de fuentes naturales renovables.

20 En otra alternativa del proceso integrado de la presente invención para la producción de copolímeros de etileno-butileno, con 1-butileno como comonómero, que usa etanol como materia prima, y obteniéndose el etanol a partir de fuentes renovables vegetales (1a), los azúcares se fermentan para obtener etanol, sin necesidad de la producción de 1-butanol intermedio por medio de fermentación o síntesis química. El 1-butileno se obtiene a partir de etileno por medio de una reacción de dimerización.

25 Las materias primas de origen vegetal (1a) se procesan en una unidad de molienda o difusión y filtración para la producción de azúcares (2a), que se alimentan a una cuba (2), en condiciones de mosto para la producción de etanol.

30 La corriente de mosto fermentada que contiene etanol (3a) se alimenta en el destilador (4) para separar el *vinhoto* (12b) del etanol (4a), a usar en la producción de etileno, que a su vez se usa en la producción de 1-butileno. La corriente de *vinhoto* (12b) se alimenta en la unidad de tratamiento de residuos (19) en se reutiliza el residuo tratado (13a).

35 Se alimenta el etanol procedente de la corriente de etanol (4a o 5a) en el reactor de deshidratación (6) para producir una corriente de etanol contaminada (6a), que, a su vez, se purifica en un destilado (9) y/o otro equipamiento, para formar etileno (6b o 6c), listo para ser alimentado en el reactor (18).

40 Una parte (6d) de la corriente de etileno (6b) se alimenta en el reactor de dimerización (10), formando una mezcla de principalmente isómeros de 2-butileno (7a). La mayoría de la corriente de isómeros de 2-butileno (7a) se alimenta en el reactor de isomerización (11) para producir 1-butileno (8a).

45 El monómero de etileno de la otra parte (6c) de la corriente de etileno (6b) y el comonómero de 1-butileno de la corriente de 1-butileno (8a) se alimentan y se polimerizan en el reactor de polimerización (18), que se encuentra cargado con el catalizador, produciendo de este modo el copolímero de etileno-butileno (11a) que tiene 100 % de carbono procedente de una fuente natural renovable.

50 En una realización preferida del proceso integrado de la presente invención, para la producción del copolímero de etileno-butileno, el etanol y el 1-butanol, ambos obtenidos a partir de la fermentación en cubas (2, 3) y purificados en destiladores (4,5) forman una mezcla de alcohol (16a), a partir de corrientes de etanol (4a) y 1-butanol (9g), y ambos alcoholes se deshidratan de forma simultánea, en un reactor de deshidratación (20), para la producción de una mezcla de etileno y 1-butileno (17a), eliminándose el agua en la corriente de salida (18a). La corriente de mezcla de etileno y 1-butileno (17a) se trata en el destilador (21), que arroja una primera mezcla de etileno/1-butileno (21c), una segunda corriente de isómeros de 2-butileno (21a) y etanol sin reaccionar y una corriente de reciclaje de 1-butanol (16b), que vuelve al reactor de deshidratación (20).

La corriente de isómero de 2-butileno (21a) se alimenta en el reactor de isomerización (22), formando de este modo una corriente de isómeros de 1-butileno/2-butileno (21b) que vuelve al destilador (21).

60 Los monómeros de etileno y 1-butileno de la corriente (21c) se alimentan y se polimerizan en un reactor de polimerización (18), que se encuentra cargado con el catalizador (14a), produciendo de este modo el copolímero de etileno-butileno (11a) que tiene 100 % de carbono procedentes de fuentes naturales renovables.

Ejemplo de la presente invención

65 Para permitir una mejor comprensión de la presente invención, y para demostrar las mejoras técnicas obtenidas de

este modo, se presenta un ejemplo relativo al proceso para obtener los alcoholes, etanol y 1-butanol, a partir del tratamiento con caña de azúcar y posteriormente la deshidratación de dichos alcoholes para la producción de monómeros. Todos los porcentajes indicados en los ejemplos son porcentajes basados en masa.

5 **Etapa A: Producción de etileno**

Se alimentó el zumo de caña de azúcar obtenido previamente, tras experimentar filtración, lavado de la torta y ajuste de pH, en cubas de fermentación, en una configuración discontinua, junto con un inóculo de *Saccharomyces cerevisiae*. Después del final de la fermentación, se produjo un mosto fermentado que contenía etanol con un contenido de 7 % en peso de etanol. Tras la destilación de dicho mosto, se obtuvo etanol que presentaba una concentración de 92,8 % en peso.

Se alimentó posteriormente el etanol producido de este modo en un sistema de deshidratación que comprendía reactores adiabáticos de 15 litros en serie, cada uno cargado con un lecho fijo de catalizador de gamma-alúmina. Con el fin de lograr la temperatura deseada de 470 °C en la entrada del reactor, se calentó previamente el etanol hidratado con una proporción de agua:etanol de 3:1. Tras la reacción, se purificó la corriente de salida mediante procesos de destilación y secado, obteniéndose un etileno de calidad polimérica con un rendimiento de 96 % de etanol.

20 **Etapa B: Producción de 1-butileno**

Se alimentó el mismo zumo de caña de azúcar obtenido previamente, después de las etapas de filtración, lavado de la torta y ajuste de pH, en cubas de fermentación, en una configuración discontinua, junto con un inóculo de *Clostridium acetobutylicum*. Después del final de la fermentación, se produjo un mosto fermentado que contenía 1,2 % de 1-butanol, 0,6 % de acetona y 0,2 % de etanol, en peso, que se destiló para obtener 1-butanol de 99 % en peso.

Se alimentó el 1-butanol producido de este modo, con un caudal de 2 kg/h, en un sistema de deshidratación que comprendía reactores adiabáticos de 15 litros en serie, alimentado cada uno de ellos con un catalizador de lecho fijo de gamma-alúmina. Se calentó previamente la corriente de 1-butanol, para conseguir la temperatura deseada de 360 °C a la entrada del reactor. Tras la reacción, la corriente de salida comprendía una mezcla de isómeros geométricos 77,5 % molar de 1-butileno y 20 % molar de 2-butileno (con inertes hasta equilibrio), que se purificó por medio de procesos de destilación y secado, obteniéndose 1-butileno de calidad polimérica. La mezcla de isómeros de 2-butileno, obtenido como sub-producto, se puede reciclar y se puede alimentar en el interior del reactor de isomerización para obtener 1-butileno.

Etapa C: Producción de copolímero lineal de etileno-butileno de baja densidad con catalizador Ziegler-Natta

Se transfirió una suspensión formado por n-hexano y 40 mg de catalizador Ziegler-Natta, trietil-aluminio (TEAL), con una proporción molar Al/Ti de 400, y 600 ml de propano, a un reactor de 4 litros de acero inoxidable. Después, se incrementó la temperatura hasta 60 °C y se alimentó una cantidad adicional de 1000 ml de propano. Poco después, se ajustó la temperatura hasta 75 °C y a continuación se alimentó el reactor con etileno de la Etapa A, a 700 kPa (7 bares); 300 ml de 1-butileno de la Etapa B y 300 kPa (3 bares) de hidrógeno. Se llevó a cabo la polimerización durante 3 horas, durante la cual se mantuvo constante la presión parcial de etileno. El copolímero obtenido de este modo se secó en un horno a 60 °C, y posteriormente se analizó y se certificó de acuerdo con la Norma técnica ASTM D 6866-06, con un contenido de carbono que es 100 % de una fuente de carbono renovable. El copolímero obtenido de este modo se analizó en cuanto al índice de fluidez (FI) y densidad, de acuerdo con las normas técnicas ASTM D-1238 y ASTM D-1505, respectivamente. Se determinó el contenido de butileno incorporado por medio de espectroscopia infrarroja, como se muestra en la Figura 3, a través de la banda de butileno característica a una longitud de onda de 770 cm⁻¹.

La Tabla 1 siguiente muestra los resultados obtenidos con el ejemplo de la presente invención y las propiedades del copolímero producido de este modo.

Tabla

	Actividad (kg Pol./g de cat.)	Densidad (g/cm ³)	FI 2,16 (g/10 min)	Contenido de butileno (C4)
Ejemplo de la presente invención	2,1	0,925	0,15	5,9%

5

Lista de signos de referencia**Equipamiento**

- 1- Unidad de molienda o difusión y filtración
- 2- Cuba
- 3- Cubas
- 4- Destilador
- 5- Destilador
- 6- Reactor de deshidratación
- 7- Reactor de deshidrogenación
- 8- Reactor de síntesis directa
- 9- Destilador
- 10- Reactor de dimerización
- 11- Reactor de isomerización
- 12- Reactor de condensación aldólica
- 13- Reactor de deshidratación
- 14- Reactor de hidrogenación
- 15- Reactor de deshidratación
- 16- Destilador
- 17- Reactor de isomerización
- 18- Reactor de polimerización
- 19- Unidad de tratamiento de residuos
- 20- Reactor de deshidratación
- 21- Destilador
- 22- Reactor de isomerización
- 23- Destilador

10

Diagrama de flujo de las corrientes de entrada y salida de los procesos de copolimerización

- 1a Caña de azúcar
- 1b Agua
- 2a Zumo de caña de azúcar
- 2b Corriente de zumo de caña de azúcar
- 2c Corriente de zumo de caña de azúcar
- 3a Mosto fermentado
- 3b Mosto fermentado
- 3b Mosto fermentado
- 4a Corriente de etanol
- 5a Corriente de etanol
- 5b Corriente de etanol
- 5c Corriente de etanol
- 6a Corriente de etileno
- 6b Corriente de etileno
- 6c Corriente de etileno
- 6d Corriente de etileno
- 6e Otros productos
- 6f Otros productos
- 6g Corriente de etanol sin reaccionar
- 7a Corriente de isómeros de 2-butileno (mayoritariamente)
- 7b Corriente de isómeros de 2-butileno
- 7c Otros productos
- 7d Otros productos

ES 2 372 235 T3

8a	Corriente de 1-butileno
8b	Corriente de mezcla de isómeros de 1-butileno y 2-butileno
8c	Corriente de 1-butileno
8e	Corriente de isómeros de 2-butileno
8f	Corriente de mezcla de isómeros de 1-butileno y 2-butileno
9a	Corriente de acetaldehído
9b	Corriente de 3-hidroxi-butanal
9c	Corriente de crotonaldehído
9d	Corriente de 1-butanol
9e	Corriente de 1-butanol
9f	Corriente de 1-butanol
9g	Corriente de 1-butanol
9h	Corriente de 1-butanol sin reaccionar
10a	Corriente de mezcla de 1-butileno, cis-2-butileno y trans-2-butileno
11a	Copolímero de etileno-1-butileno
12a	Bagazo de caña de azúcar
12b	Vinhoto
13a	Residuo tratado
14a	Catalizador
15a	Agua
15b	Agua
15c	Corriente de etanol y acetona
16a	Corriente de mezcla de etanol y 1-butanol
16b	Corriente de mezcla sin reaccionar de etanol y 1-butanol
17a	Corriente de mezcla de isómeros de etileno y butileno
18a	Agua
21a	Corriente de isómeros de 2-butileno
21b	Corriente de mezcla de isómeros de 1-butileno y 2-butileno
21c	Corriente de mezcla de etileno y 1-butileno

REIVINDICACIONES

1. Un proceso integrado para la producción de copolímeros de etileno-butileno, siendo 1-butileno el comonómero, siendo etanol y butanol las materias primas, que se obtienen a partir de materiales de origen vegetal por medio de la fermentación de azúcares extraídos de ellos, que comprende las etapas de:

a) producir azúcares (2a) por medio de extracción y procesado de materias primas de origen vegetal (1a);
b) alimentar una corriente de azúcares (2b) a una cuba (2) en condiciones de fermentación de mosto para la producción de etanol;

c) destilación de la corriente de mosto fermentada que contiene etanol (3a) en un destilador (4) para la separación de etanol (4a);

d) deshidratación del etanol de la corriente de etanol (4a ó 5a) en un reactor de deshidratación (6), para obtener una corriente de etileno (6a), a purificar en un destilador (9), para producir etileno (6b ó 6c) a alimentar en el reactor (18);

en el que dicho proceso además incluye, de forma integrada, las siguientes etapas:

e) deshidrogenación de una parte (5b) de la corriente de etanol (4a) en un reactor de deshidrogenación (7), para obtener una corriente de acetaldehído (9a) y/o alimentar de manera opcional una parte (5c) de la corriente de etanol (4a) al reactor de síntesis directo (8), para obtener de forma directa la corriente de 1-butanol (9e);

f) condensación aldólica de la corriente de acetaldehído (9a) del reactor de deshidrogenación (7), en un reactor de condensación (12) para obtener la corriente de salida de 3-hidroxi-butanol (9b);

g) deshidratación de 3-hidroxi-butanol (9b), del reactor de condensación (12) en el reactor de deshidratación (13), para obtener la corriente de salida de crotonaldehído (9c);

h) hidrogenación de crotonaldehído (9c), del reactor de deshidratación (13), en el reactor de hidrogenación (14), para obtener 1-butanol (9d);

i) de manera opcional alimentar la corriente de azúcares (2c) en cubas (3), en condiciones de fermentación de mosto para la producción de 1-butanol;

j) destilación de la corriente de mosto fermentado que contiene 1-butanol (3b), en un destilador (5), para separar 1-butanol (9g);

k) deshidratación de 1-butanol de la corriente de 1-butanol (9e), de la etapa e), y/o de la corriente de 1-butanol (9d), de la etapa h), y/o de sus mezclas (9f) y/o de la corriente de reciclado de butanol en el reactor de deshidratación y/o de la fermentación de azúcares en las etapas i) y j), en presencia de alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolitas y otros catalizadores de óxidos metálicos, con un tiempo de residencia que varía de 0,1 a 60 segundos, y con temperaturas que varían de 150 °C a 380 °C, en un reactor de deshidratación adiabático o isotermo, de lecho fluidizado o de lecho fijo (15), para obtener una mezcla de isómeros de butileno (10a);

l) destilación de la corriente de mezcla de isómeros de butileno (10a), del reactor de deshidratación (15), en el destilador (16), que libera una corriente de 1-butileno (8c), corriente de reciclaje de 1-butanol sin reaccionar (9h), que vuelve al reactor de deshidratación (15) y la corriente de isómeros de 2-butileno (7b);

m) isomerización de la corriente de isómeros de 2-butileno (7b) en un reactor de isomerización (17) para obtener una corriente de mezcla de isómeros de 1-butileno y 2-butileno (8b) que vuelve al destilador (16); y

n) polimerización de etileno, de la corriente de etileno (6b ó 6c) y 1-butileno de la corriente de 1-butileno (8c), en el reactor de polimerización (18), para obtener el copolímero de etileno-butileno (11a) que presenta 100 % de carbono de origen natural renovable.

2. En proceso integrado para la producción de copolímeros de etileno-butileno, siendo 1-butileno el comonómero, y siendo etanol y butanol las materias primas, que se obtienen a partir de materiales procedentes de fuentes vegetales por medio de fermentación de los azúcares extraídos de ellos, **en el que** comprende las etapas (a), (b), (c), (i) y (j), de acuerdo con la reivindicación 1, seguido de las etapas:

k) deshidratación simultánea de etanol y 1-butanol de la mezcla de alcoholes (16a), de las corrientes de etanol (4a) y de 1-butanol (9g), en presencia de catalizadores, tales como alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolitas y óxidos metálicos, a temperaturas que varían de 150 °C a 380 °C, y preferentemente de 250 °C a 370 °C, y tiempos de residencia que varían de 0,1 a 60 segundos, y preferentemente de 1 a 30 segundos, en un reactor de deshidratación adiabático o isotermo, de lecho fluidizado o de lecho fijo (20), para obtener la mezcla de etileno y butilenos (17a);

l) destilación de la mezcla de isómeros de etileno, 1-butileno y 2-butileno (17a), de la etapa k), en el destilador (21) que suministra una primera corriente de mezcla de etileno y 1-butileno (21c) y una segunda corriente de isómeros de 2-butileno (21a) y una tercera corriente de reciclaje de etanol corregido y 1-butano (16b), que vuelve al reactor de deshidratación (20);

m) isomerización de la corriente de isómeros de 2-butileno (21a), en el reactor de isomerización (22), para obtener una corriente de isómeros de 1-butileno y 2-butileno (21b) que vuelve al destilador (21); y

n) polimerización de la corriente de etileno y 1-butileno (21c), en el reactor de polimerización (18), para obtener el copolímero de etileno-butileno (11a) que presenta un 100 % de carbono de origen natural renovable.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, **en el que** dichos azúcares (2a) son azúcares disueltos, almidón hidrolizado o componentes lignocelulósicos hidrolizados y sus mezclas, y/o **en el que** se usa la levadura de *Saccharomyces cerevisiae* en la fermentación de azúcares (2b), para obtener etanol (4a),
- 5 y/o **en el que** las etapas de obtención de etanol (4a), que comprenden la fermentación de azúcares (2b) en la cuba (2), y la posterior destilación del mosto fermentado (3a) en el destilador (4) se ajustan de modo que la proporción molar de agua:etanol, en dichas etapas, sea equivalente a la de la corriente de alimentación requerida para el reactor de deshidratación (6),
- 10 y/o **en el que** la etapa de deshidratación de etanol (4a ó 5a) o la mezcla de etanol y 1-butanol (16a, 16b) se lleva a cabo en presencia de alúmina, sílice, sílice-alúmina, zeolitas y otros catalizadores de óxidos metálicos, a temperaturas que varían de 180 °C a 600 °C, preferentemente de 300 °C a 500 °C, en un lecho fluidizado o fijo, adiabático o isoterma,
- 15 y/o **en el que** la etapa de isomerización de 2-butileno de la corriente (8e, 7b ó 21a), en un reactor de isomerización (11, 17 ó 22) se lleva a cabo en presencia de hidrógeno o de catalizadores básicos o zeolitas.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **en el que** se usan especies del género de bacterias *Clostridium* en la fermentación de azúcares (2c) para obtener butanol (9d).
- 20 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, **en el que** la etapa de deshidratación de 1-butanol (9f, 9g, 9h) se lleva a cabo con tiempos de residencia de 1 a 30 segundos, y a temperaturas que varían entre 250 °C y 370 °C.
- 25 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **en el que** la polimerización de etileno y 1-butileno, con 1-butileno como comonomero, se lleva a cabo en disolución, en un reactor de polimerización (18), a temperaturas que varían de 105 °C a 300 °C, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta o de metaloceno,
- 30 o de manera alternativa, **en el que** la polimerización de etileno y 1-butileno, con 1-butileno como comonomero, se lleva a cabo en suspensión, en un reactor de polimerización (18), a temperaturas que varían de 50 °C a 100 °C, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta o de metaloceno,
- o de manera alternativa, **en el que** la polimerización de etileno y 1-butileno, con 1-butileno como comonomero, se lleva a cabo en fase gas, en un reactor de polimerización (18), a temperaturas que varían de 60 °C a 80 °C, en presencia de un catalizador Ziegler-Natta o de metaloceno.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 a 6, **en el que** el etanol, butanol, etileno y 1-butileno usados en las etapas de dichos procesos integrados son materiales procedentes de fuentes vegetales.
- 35 8. Un copolímero de etileno-butileno, que se obtiene de acuerdo con el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **que** presenta un contenido de 100 % de carbono procedente de materias primas naturales renovables, como de determina por medio del método de ensayo de acuerdo con la Norma Técnica ASTM D 6866-06.
- 40 9. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 8, **en el que** el contenido de porcentaje en masa del comonomero de 1-butileno se encuentra dentro del intervalo de 0,5 % a 30 %, preferentemente, **en el que** el contenido de porcentaje en masa se encuentra dentro del intervalo de 2 % a 20 %.
- 45 10. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, **que** presenta una densidad que varía de 0,900 a 0,960 g/cm³.
- 50 11. El uso de etileno y 1-butileno en la producción de copolímeros de etileno-1-butileno que comprenden un contenido de 100 % de carbono procedente de materias primas naturales renovables, obteniéndose dichos monómeros de etileno y de 1-butileno de acuerdo con las etapas a) a n) del proceso de la reivindicación 1, o de acuerdo con las etapas a), b) c), i) y j) del proceso de la reivindicación 1, seguido de las etapas k) a n) del proceso de la reivindicación 2.

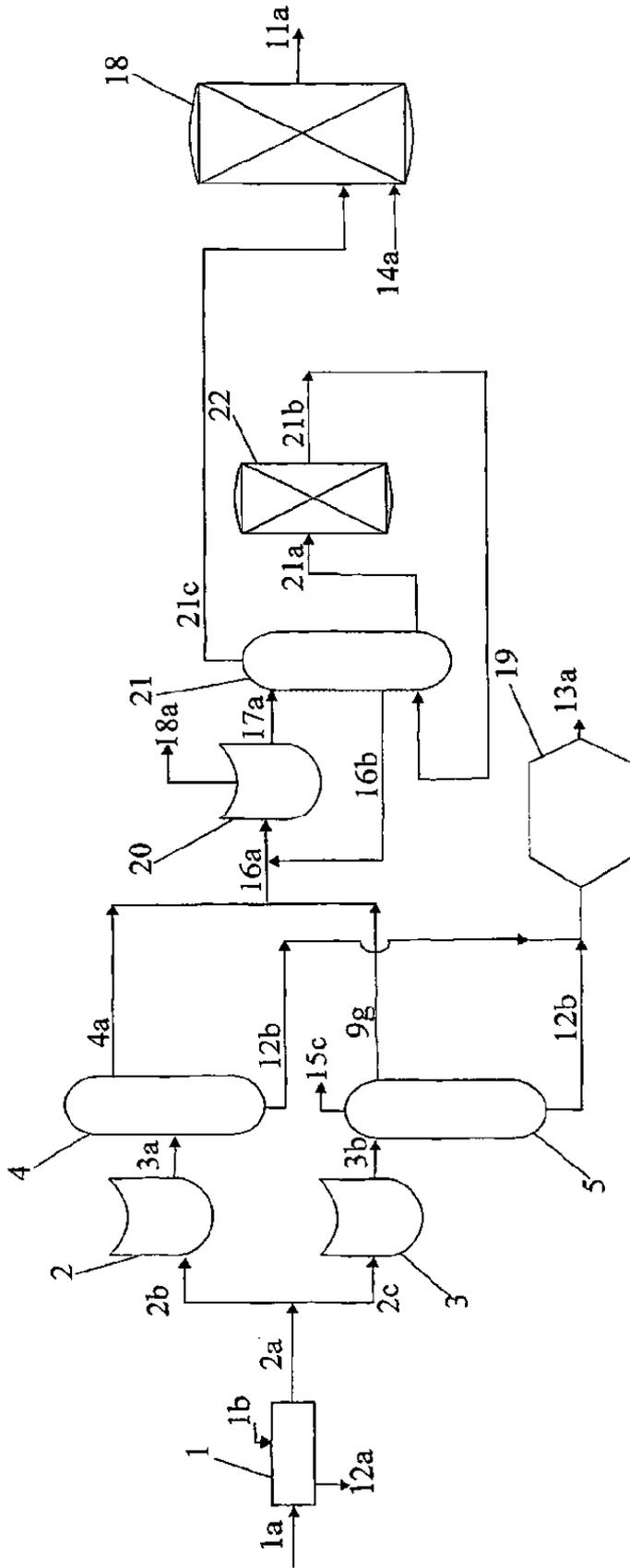


FIGURA 2

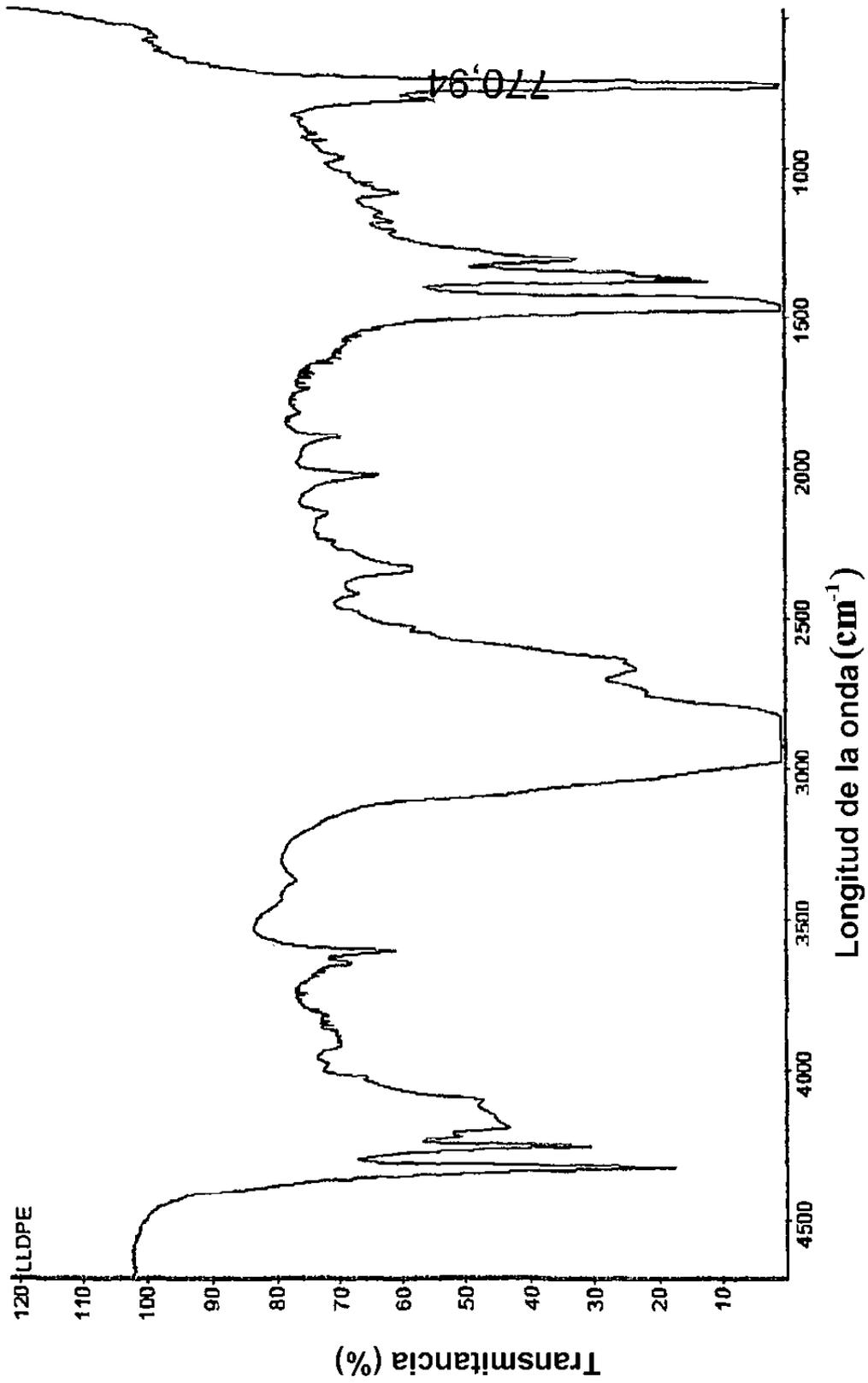


FIGURA 3