

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 493 141**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/20** (2006.01)

**C07C 4/06** (2006.01)

**C07C 11/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2011 E 11730662 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 2601158**

54 Título: **Procedimiento de preparación olefinas a partir de isobutanol**

30 Prioridad:

**03.08.2010 EP 10171669**

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

**11.09.2014**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY  
(100.0%)  
Zone Industrielle C  
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**ADAM, CINDY;  
MINOUX, DELPHINE;  
NESTERENKO, NIKOLAI;  
VAN DONK, SANDER y  
DATH, JEAN-PIERRE**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 493 141 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

Procedimiento de preparación olefinas a partir de isobutanol

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la deshidratación simultánea y craqueo de isobutanol sobre un catalizador para producir una corriente de olefina que comprenda propileno. El suministro limitado y el coste creciente del petróleo crudo han favorecido la búsqueda de procedimientos alternativos para generar productos de hidrocarburos, tales como propileno. Se puede obtener i-butanol por medio de fermentación de carbohidratos procedentes de biomasa, por medio de la ruta de gas de síntesis o condensación de Guerbet catalizada por base. Formada por materia orgánica procedente de organismos vivos, la biomasa es la fuente de energía renovable líder en el mundo.

15 **Antecedentes de la invención**

El bio-etanol es la fuente actual de bio-carbono más importante. Esta molécula de plataforma disponible actualmente en función de su valor calorífico está abandonando su aplicación como combustible, usándose como precursor para sustancias químicas de base. Aunque el etileno se puede producir fácilmente por medio de deshidratación a partir de etanol, la conversión directa de etanol en propileno es problemática debido al bajo rendimiento.

Un procedimiento de una etapa proporciona una amplia diversidad de los productos formados obtenidos en cantidades menores cuya conversión en dinero no resulta muy evidente. El procedimiento de multi-etapa que incluye la deshidratación de etanol hasta etileno, ofrece una mejor selectividad global hasta propileno. No obstante, en primer lugar es preciso dimerizar el etileno obtenido hasta buteno u oligomerizarlo, para posteriormente hacerlo reaccionar por medio de metátesis o por medio de craqueo en un reactor de OCP (procedimiento de craqueo de olefinas). La complejidad del procedimiento de multi-etapa aumenta de manera significativa los costes de fabricación del bio-propileno.

El modo de producir bio-propileno se puede conseguir por medio del empleo de un concepto nuevo; usar isobutanol como molécula de plataforma. De las rutas descritas hacia isobutanol, la condensación de Guerbet, la conversión de gas de síntesis en alcoholes y el mecanismo de 2-ceto ácido a partir de carbohidratos son rutas que pueden usar biomasa como materia prima principal. La fermentación de azúcar así como también la conversión de gas de síntesis puede tener como resultado la formación directa de alcoholes pesados (C3+), en particular i-butanol, que con frecuencia es un producto abundante (Applied Catalysis A, general, 186, p. 407, 1999 y Chemiker Zeitung, 106, p. 249, 1982).

La gasificación de biomasa tiene como resultado un gas de síntesis que se puede convertir tras purificación en metanol, etanol, propanol o directamente en isobutanol. Además, el metanol y etanol o propanol obtenido a partir de biomasa se pueden condensar posteriormente hasta isobutanol. Esta condensación de Guerbet catalizada por base de metanol con etanol y/o propanol aumenta la concentración de i-butanol en la fracción de alcohol y, en particular, en la fracción de alcoholes pesados C3+ (J. of Molecular Catalysis A: Chemical 200, 137, 2003 y Applied Biochemistry and Biotechnology, 113-116, p. 913, 2004).

Isobutanol (2-metil-1-propanol) ha contado históricamente con aplicaciones limitadas y su uso se parece al de 1-butanol. Se ha usado como disolvente, diluyente, agente humectante, aditivo limpiador y como aditivos para tintas y polímeros. Recientemente, isobutanol ha ganado interés como combustible o componente de combustible ya que exhibe un elevado número de octanos (el Octanaje de Mezcla R+M/2 es de 102-103) y una baja presión de vapor (RVP es de 25,8 a 35,3 kPa).

Con frecuencia, se considera que isobutanol es un sub-producto de la producción industrial de 1-butanol (enciclopedia Ullmann de química industrial, 6ª edición, 2002). Se produce a partir de propileno por medio de hidroformilación en procedimientos-oxo (catalizador basado en Rh) o por medio de carbonilación en el procedimiento Reppe (catalizador basado en Co). La hidro-formilación o la carbonilación producen n-butanal e iso-butanal en proporciones que van desde 92/8 hasta 75/25. Para obtener isobutanol, se hidrogena iso-butanal sobre un catalizador metálico.

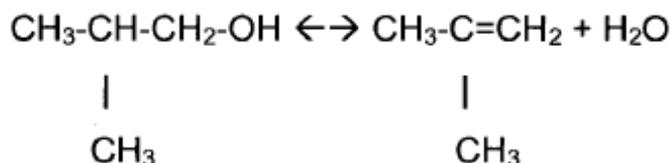
Recientemente, se han desarrollado nuevas rutas bioquímicas para producir selectivamente isobutanol a partir de carbohidratos. La nueva estrategia usa un mecanismo bio-sintético de amino ácidos altamente activos de microorganismos y separa sus intermedios de 2-ceto ácido de la síntesis de alcohol. Los 2-ceto ácidos son intermedios en los mecanismos de biosíntesis de amino ácidos. Estos metabolitos se pueden convertir en aldehídos por medio de las 2-ceto-acido descarboxilasas (KDCs) y posteriormente en alcoholes por medio de las alcohol deshidrogenasas (ADHs). Se requieren dos etapas no nativas para producir alcoholes por medio del envío de los intermedios de los mecanismos de biosíntesis de amino ácidos hasta la producción de alcohol (Nature, 451, p. 86, 2008 y la patente de Estados Unidos 2008/0261230). Se requieren los microorganismos recombinantes para mejorar el flujo de carbono hacia la síntesis de 2-ceto-ácidos. En la biosíntesis de valina, 2-cetoisovalerato es un intermedio. La glicólisis de carbohidratos tiene como resultado piruvato que se convierte en acetolactato por medio de

acetolactato sintasa. Se forma 2,4-dihidroxiisovalerato a partir de acetolactato, catalizado por isomeroeductasa. Una deshidratada convierte el 2,4-dihidroxiisovalerato en 2-ceto-isovalerato. En la siguiente etapa, una ceto ácido descarboxilasa produce isobutiraldehído a partir de 2-ceto-isovalerato. La última etapa es la hidrogenación de isobutiraldehído por medio de deshidrogenasa para dar isobutanol.

5 El mecanismo directo de 2-ceto ácido puede producir isobutanol a partir de carbohidratos que se aíslan a partir de biomasa. Los carbohidratos simples se pueden obtener a partir de plantas tales como caña de azúcar, remolacha azucarera. Los carbohidratos más complejos se pueden obtener a partir de plantas tales como maíz, trigo u otras plantas con grano. Los carbohidratos incluso más complejos se pueden aislar a partir de sustancialmente cualquier biomasa, a través de la liberación de celulosa y hemicelulosa procedente de lignocelulosas.

15 Se puede deshidratar isobutanol hasta la mezcla correspondiente de olefinas que contienen el mismo número de átomos. Se ha descrito la deshidratación de butanoles sobre catalizadores de tipo alúmina (Applied Catalysis A, General, 214, p. 251-257, 2001). Se ha obtenido por un lado un desplazamiento de enlace doble y por otro isomerización del esqueleto a una velocidad espacial muy baja (o durante un tiempo de reacción muy largo) lo que corresponde a una GHSV (Velocidad Espacial Horaria de Gas = proporción de tasa de alimentación (gramos/h) con respecto al peso de catalizador (ml)) de menos de 1 gramo-ml<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. Las reacciones de deshidratación de alcoholes para producir alquenos con el mismo número de carbonos se han conocido durante mucho tiempo (J. Catal. 7, p. 163, y J. Am. Chem. Soc. 83, p. 2847, 1961). Se pueden usar muchos catalizadores ácidos sólidos disponibles para la deshidratación de alcoholes (Stud. Surf. Sci. Catal. 51, p. 260, 1989), la patente europea EP0150832, Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol 47(2),424-429 (1974). No obstante, las γ-alúminas son las más usadas comúnmente, especialmente para los alcoholes de cadena más larga (con tres y más átomos de carbono). Esto es debido a que los catalizadores con acidez más intensa, tales como las sílice-alúminas, tamices moleculares, zeolitas o catalizadores de resina pueden favorecer el desplazamiento del doble enlace, la isomerización del esqueleto y otras reacciones de inter-conversión de olefinas.

El producto principal de la deshidratación catalizada por ácido de isobutanol es isobuteno y agua:



30 De este modo, la deshidratación puede tener como resultado que una corriente de isobuteno sustancialmente puro o una corriente de olefinas mezcladas alcance los butenos si tiene lugar una reacción secundaria sobre el catalizador.

35 La producción de olefinas ligeras (etileno y propileno) a partir de una materia prima de alcohol mixto en un procedimiento de fracciones oxigenadas hasta olefinas, se ha descrito en la patente de Estados Unidos 7.288.689. Dicha patente proporciona varios procedimientos para producir alcoholes de C1 a C4, opcionalmente en una corriente de alcoholes mixtos, y opcionalmente convertir los alcoholes en olefinas ligeras. En una realización, se incluye dirigir una primera parte de una corriente de gas de síntesis a una zona de síntesis de metanol en la que se sintetiza metanol. El metanol y al menos una parte del alcohol de combustible se dirigen a una fracción oxigenada, hasta un sistema de reacción de olefinas, para su conversión en etileno y propileno. En su técnica anterior, "alcohol combustible" significa una composición que contiene alcohol que comprende etanol, uno o más alcoholes C3, uno o más alcoholes C4 y opcionalmente uno o más alcoholes C5+. En la columna 21, renglones 14 y siguientes, se menciona "... Adicionalmente o alternativamente, la corriente que contiene alcohol de combustible comprende uno o más alcoholes C4, preferentemente en el orden de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20 por ciento en peso de alcoholes C4, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de alcoholes C4, y del modo más preferido de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 por ciento en peso de alcoholes C4, basado en el peso total de la corriente que contiene el alcohol de combustible. Preferentemente, la corriente que contiene alcohol de combustible comprende al menos aproximadamente 5 por ciento en peso de alcoholes C3-C4, más preferentemente al menos aproximadamente 10 por ciento en peso de alcoholes C3-C4 y del modo más preferido al menos aproximadamente 15 por ciento en peso de alcoholes C4-C4...". Preferentemente, la composición de catalizador de tamiz molecular comprende una zeolita de poro pequeño o un tamiz molecular seleccionado entre el grupo que consiste en: MeAPSO, SAPO-5, SAPO-8, SAPO-11, SAPO-16, SAPO-17, SAPO-18, SAPO-20, SAPO-031, SAPO-34, SAPO-35, SAPO-36, SAPO-37, SAPO-40, SAP-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, inter-desarrollos AEI/CHA, sus formas que contienen metales, sus formas de inter-desarrollo y sus mezclas.

El documento EP 2070896 A1 describe la deshidratación de 1-butanol sobre una aluminosilicato cristalino poroso (tipo TON) en forma de hidrógeno. A 500 °C los productos son en % en peso:

propileno	10,76
trans-buteno-2	16,99
buteno-1	13,49
isobuteno	31,30
cis-buteno-2	13,33

5 El documento US 6768037 describe un procedimiento para la actualización de un producto de Fischer-Tropsch que comprende parafinas, fracciones oxigenadas (alcoholes) y olefinas C6+. El procedimiento incluye poner en contacto el producto de Fischer-Tropsch con un catalizador ácido de craqueo de olefinas (ZSM-5) para convertir las fracciones oxigenadas en las olefinas C6+ con el fin de formar olefinas ligeras. Las condiciones del contacto incluyen una temperatura dentro del intervalo de aproximadamente 260 °C a 454 °C, una presión por debajo de 6.800 kPa, y una velocidad espacial horaria líquida dentro del intervalo de aproximadamente 1 a 20 h<sup>-1</sup>. El procedimiento además incluye recuperar el producto de Fischer-Tropsch que comprende parafinas que no han reaccionado, y recuperar las olefinas ligeras. En las columna 16 y siguientes se menciona "...El producto de un procedimiento de Fischer-Tropsch contiene predominantemente parafinas; no obstante, también puede contener olefinas C6+, fracciones oxigenadas, e impurezas de heteroátomos. Las fracciones oxigenadas más abundantes de los productos de Fischer-Tropsch son alcoholes, y alcoholes lineales fundamentalmente primarios. Los tipos menos abundantes de fracciones oxigenadas de los productos de Fischer-Tropsch incluyen otros tipos de alcoholes tales como alcoholes secundarios, ácidos, ésteres, aldehídos y cetonas...".

20 El documento US 4698452 se refiere a un nuevo procedimiento para la conversión de etanol o sus mezclas con alcoholes ligeros y opcionalmente agua en hidrocarburos con selectividad específica e inusual frente a etileno. Más particularmente, se refiere al uso de catalizadores basados en zeolita ZSM-05 en los que se incorporan Zn solo o Zn y Mn. Las condiciones de reacción preferidas usadas en los experimentos son las siguientes: temperatura = 300-450 °C (la más preferida son 400 °C); peso de catalizador = 4 g; presión total = 1 atm; presión de etanol acuoso o alcohol = 0,9 atm; gas inerte (gas de separación) = nitrógeno; velocidad espacial horaria en peso (W.H.S.V) = 2,4 h<sup>-1</sup>; duración de un experimento = 4 horas. En la Tabla 3, la deshidratación de isobutanol se lleva a cabo sobre ZSM-5 (Zn-Mn) y produce parafinas C1-C4, etileno, propileno, butenos, productos aromáticos y productos alifáticos.

30 Ahora se ha descubierto que isobutanol o una mezcla de isobutanol y otros alcoholes que contienen tres y más átomos de carbono se pueden deshidratar de forma simultánea y se pueden someter a craqueo hasta propileno en reactor de un recipiente para producir una materia prima rica en propileno.

### **Breve resumen de la invención**

35 La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de una mezcla de alcoholes (A) que comprende de aproximadamente 20 % en peso a 100 % en peso de isobutanol para preparar esencialmente propileno, que comprende:

- a) introducir en un reactor (A) una corriente que comprende la mezcla (A), mezclada con una corriente (D1) que comprende olefinas que tienen 4 átomos de carbono o más (olefinas C4+), opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte,
- 40 b) poner en contacto dicha corriente con un catalizador (A1) a una temperatura por encima de 500 °C en dicho reactor (A) en condiciones eficaces para deshidratar al menos una parte del isobutanol y otros alcoholes, si los hubiera, y realizar un craqueo,
- c) recuperar de dicho reactor (A) un efluente que comprende:
  - 45 etileno, propileno, agua, opcionalmente alcoholes no convertidos de la mezcla (A), varios hidrocarburos, y el componente inerte opcional de la etapa a),
  - d) fraccionar dicho efluente de la etapa c) para producir al menos una corriente de etileno, una corriente de propileno, una fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más, agua y el componente inerte opcional de la etapa a),

50 opcionalmente reciclar etileno en su totalidad o en parte en la entrada del reactor (A),

55 opcionalmente reciclar la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más en la entrada del reactor (A).

De manera ventajosa, antes de reciclar dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más en la entrada del reactor (A), se envían dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más a un segundo dispositivo de separación para purgar los componentes pesados, agua y opcionalmente las fracciones oxigenadas.

60

En una realización, se somete la corriente de alimentación de alcohol a purificación para reducir el contenido de iones metálicos, más particularmente en Na, Fe, K, Ca y Al.

En una realización específica, la mezcla de alcoholes (A) comprende de 40 a 100 % en peso de isobutanol.

5

En una realización específica, la mezcla de alcoholes (A) comprende de 60 a 100 % en peso de isobutanol.

En una realización específica, la mezcla de alcoholes (A) comprende de 80 a 100 % en peso de isobutanol.

10 En una realización específica, la mezcla de alcoholes (A) comprende esencialmente isobutanol.

### **Descripción detallada de la invención**

**Por lo que respecta a la corriente introducida en la etapa a)** el componente inerte es cualquier componente con la condición de que no presente efectos adversos sobre el catalizador. Debido a que la deshidratación es endotérmica, se puede usar el componente inerte para proporcionar energía. A modo de ejemplos, el componente inerte está seleccionado entre hidrocarburos saturados que tienen hasta 10 átomos de carbono, naftenos, nitrógeno y CO<sub>2</sub>. Un ejemplo de componente inerte puede ser cualquier compuesto saturado individual, una mezcla sintética de los compuestos saturados individuales, así como también ciertas corrientes de refinería equilibradas como nafta directa, butanos, etc. De manera ventajosa, es un hidrocarburo saturado o una mezcla de hidrocarburos saturados que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, de manera más ventajosa que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y es preferentemente pentano. Las proporciones en peso de los respectivos alcoholes, agua y componente inerte son, por ejemplo, de 5-100/0-95/0-95 (siendo 100 el total). La corriente que comprende la mezcla de alcoholes (A) puede ser líquida o gaseosa.

15

20

25

Se puede producir la corriente que contiene isobutanol por medio de condensación de Guerbet, la ruta de gas de síntesis y las rutas bioquímicas. Se puede someter la materia prima antes de su alimentación al reactor de craqueo a un procedimiento de actualización diferente que incluye, pero sin limitarse a, purificación a partir de metales, separación/extracciones de los compuestos individuales, inter-conversión de alcoholes, deshidratación parcial hasta éteres, secado, etc. La materia prima está esencialmente libre de alcoholes ligeros e hidrocarburos. El contenido en peso de estos compuestos de la mezcla está por debajo de 10 % en peso.

30

**Por lo que respecta a la corriente (D1)**, puede comprender cualquier tipo de corriente de hidrocarburos que contiene olefinas. (D1) puede normalmente comprender de 10 a 100 % en peso de olefinas y además puede alimentarse de forma diluida o no diluida por medio de un diluyente, incluyendo opcionalmente el diluyente un hidrocarburo no específico. En particular, (D1) puede ser una mezcla de hidrocarburos que contiene olefinas normales y ramificadas en el intervalo de carbono de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>, más preferentemente en el intervalo de carbonos de C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub>, opcionalmente en una mezcla con parafinas normales y ramificadas y/o productos aromáticos en el intervalo de carbono de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>. Normalmente, la corriente que contiene olefinas tiene un punto de ebullición de alrededor de -15 a alrededor de 180 °C.

35

40

En realizaciones particularmente preferidas de la presente invención, (D1) comprende mezclas C<sub>4</sub> procedentes de refinerías y unidades de craqueo de vapor. Dichas unidades de craqueo de vapor producen el craqueo de una amplia variedad de materias primas, incluyendo etano, propano, butano, nafta, gasóleo, fuelóleo, etc. Del modo más particular, (D1) puede comprender un corte C<sub>4</sub> procedente de una unidad de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC) en una refinería de crudo de petróleo que se emplea para convertir el aceite pesado en gasolina y productos ligeros. Normalmente, dicho corte C<sub>4</sub> procedente de una unidad de FCC comprende alrededor de 30-70 % en peso de olefina. Alternativamente, (D1) puede comprender un corte C<sub>4</sub> procedente de una unidad dentro de una refinería de crudo de petróleo para producir éter metílico y terc-butílico (MTBE) o éter etílico y terc-butílico (ETBE) que se prepara a partir de metanol o etanol e isobuteno. De nuevo, dicho corte C<sub>4</sub> procedente de la unidad de MTBE/ETBE normalmente comprende alrededor de un 50 % en peso de olefinas. Estos cortes C<sub>4</sub> se separan en la salida de la respectiva unidad de FCC o MTBE/ETBE. (D1) puede además comprender un corte C<sub>4</sub> procedente de una unidad de craqueo de vapor de nafta de una planta petroquímica en la cual se somete nafta, que comprende especies C<sub>5</sub> a C<sub>9</sub> que tienen un intervalo de punto de ebullición de aproximadamente 15 a 180 °C, a craqueo de vapor para producir, en otros, un corte C<sub>4</sub>. Normalmente, dicho corte C<sub>4</sub> comprende, en peso, de 40 a 50 % de 1,3-butadieno, alrededor de 25 % de isobutileno, alrededor de 15 % de buteno (en forma de but-1-eno y/o but-2-eno) y alrededor de 10 % de n-butano y/o isobutano. (D1) también puede comprender un corte C<sub>4</sub> procedente de una unidad de craqueo de vapor después de la extracción de butadieno (fracción de refinado 1), o después de la hidrogenación de butadieno.

45

50

55

(D1) además puede comprender alternativamente un corte C<sub>4</sub> rico en butadieno hidrogenado, que normalmente contiene más de 50 % en peso de C<sub>4</sub> en forma de olefina. Alternativamente, (D1) podría comprender una materia prima pura que se ha producido en una planta petroquímica.

60

(D1) puede además comprender alternativamente una nafta ligera craqueada (LCN) (conocida como líquido craqueado catalítico ligero (LCCS)) o un corte C<sub>5</sub> procedente de un dispositivo de craqueo de vapor o una nafta craqueada ligera, separándose la nafta craqueada ligera del efluente de la unidad de FCC, comentada

65

anteriormente, en una refinería de crudo de petróleo. Ambas materias primas contienen olefinas. (D1) puede además comprender alternativamente nafta craqueada media procedente de una unidad de FCC o nafta sometida a reducción de viscosidad obtenida a partir de una unidad de reducción de viscosidad para el tratamiento de un residuo de una unidad de destilación a vacío de una refinería de crudo de petróleo.

5 De manera ventajosa, el vapor mezclado en la entrada del reactor OCP contiene al menos 1 % en peso de la mezcla de alcohol (A).

10 **Por lo que respecta al reactor (A)**, puede ser un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidizado. Un reactor de lecho fijo típico es uno de tipo FCC usado para el craqueo catalítico de lecho fluidizado de la refinería de petróleo. Un reactor de lecho móvil típico es el de tipo de reformado catalítico continuo. La deshidratación se puede llevar a cabo de forma continua en una configuración de reactor de lecho fijo usando un para de reactores "oscilantes" paralelos. Los diferentes catalizadores preferidos de la presente invención se ha comprobado que exhiben elevada estabilidad. Esto permite que el procedimiento de deshidratación se lleve a cabo de forma continua en dos reactores "oscilantes" paralelos en los cuales cuando un reactor se encuentra en operación, el otro reactor está experimentando la regeneración del catalizador. El catalizador de la presente invención también se puede regenerar varias veces.

15 **Por lo que se refiere al catalizador (A1) de la etapa b)**, puede ser un catalizador ácido capaz de provocar la deshidratación simultánea y el craqueo de alcoholes en las condiciones citadas. Se puede citar, tamices moleculares, zeolitas modificadas (incluyendo zeolitas modificadas-P), una zeolita lamelar tal como ITQ-2, metal-aluminofosfatos. Por ejemplo, se puede usar un catalizador conocido tal como un catalizador ácido sólido de por ejemplo, arcilla mineral tal como caolín, tal como Al-MCM41, tal como un fosfato de aluminio.

20 El catalizador se emplea en condiciones de reacción particulares en las cuales transcurre el craqueo catalítico de olefinas  $C_4^+$  de forma sencilla. Pueden tener lugar mecanismos de reacción diferentes sobre el catalizador. Se entiende que el craqueo catalítico olefínico comprende un procedimiento que da lugar a moléculas más cortas por medio de ruptura de enlaces.

25 Las condiciones de procedimiento se escogen con el fin de proporcionar elevada selectividad frente a propileno o etileno, según se desee, una conversión de olefinas estable en el tiempo, y una distribución de producto olefínico estable en el efluente. Dichos objetivos se ven favorecidos por una presión baja, una temperatura de entrada elevada y un tiempo de contacto reducido, todos ellos parámetros de procedimiento inter-relacionados y que proporcionan un efecto acumulativo global. Las condiciones de procedimiento están seleccionadas para 30 desfavorecer las reacciones de transferencia de hidrógeno que conducen a la formación de parafinas, sustancias aromáticas y precursores de coque.

35 **Por lo que respecta a una realización del catalizador (A1)** es un aluminofosfato poroso cristalino que contiene de manera ventajosa al menos un anillo de 10 y/o 12 miembros en la estructura.

40 El aluminofosfato cristalino poroso puede ser uno que esté formado por aluminio y fósforo que estén parcialmente sustituidos por silicio, boro, Ni, Zn, Mg, Mn tal como un metalaluminofosfato cristalino poroso. La estructura de dichos aluminofosfatos porosos cristalinos puede ser, por ejemplo, la que se identifica por medio de los códigos de las zeolitas descritas anteriormente AEL, AFI, AFO o FAU.

45 Preferentemente, el aluminofosfato cristalino poroso anterior es un silicoaluminofosfato cristalino poroso. Específicamente, se pueden mencionar SAPO5, y similares que tienen una estructura AFI, SAPO41, y similares que tienen una estructura AFO, SAPO11, y similares que tienen una estructura AEL, estructura o SAPO37 y similares que tienen una estructura FAU.

50 De acuerdo con otra realización específica, los catalizadores apropiados para el presente procedimiento son tamices moleculares de silicoaluminofosfato, en particular del grupo AEL con un ejemplo típico del tamiz molecular de SAPO-11. El tamiz molecular SAPO-11 está basado en ALPO-11, que tiene esencialmente una proporción de Al/P de 1 átomo/átomo. Durante la síntesis se añade un precursor de silicio y la inserción de silicio en la estructura de ALPO 55 tiene como resultado un sitio ácido en la superficie de los microporos del tamiz de anillo de 10 miembros. El contenido de silicio varía de 0,1 a 10 % en átomos (Al + P + Si es 100).

60 Se pueden usar varios productos comerciales de zeolita, o es posible usar zeolitas que se han sintetizado por medio de un método conocido divulgados en, por ejemplo, "Verified Synthesis of Zeolitic Materials" (2ª Edición Revisada 2001 Elsevier), publicado por medio de IZA anterior.

65 **De acuerdo con una realización del catalizador (A1)** es un silicato cristalino que contiene de manera ventajosa al menos un anillo de 10 miembros en la estructura. A modo de ejemplo, es de la familia de MFI (ZSM-5, silicato-1, boralita C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicato-2, boralita D, TS-2, SSZ-46), FER (ferrierita, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-3), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), CON (CIT-1) y ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro.

De manera ventajosa, en dicha primera realización el catalizador (A1) es un silicato cristalino, un metal que contiene un silicato cristalino o un silicato cristalino des-aluminado.

5 El silicato cristalino puede tener una proporción de Si/Al de al menos aproximadamente 100 y de manera ventajosa está seleccionado entre MFI y MEL y modificado con los metales Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu. El contenido de metal es de al menos 0,1 % en peso.

10 De manera ventajosa, el silicato cristalino des-aluminado es tal que aproximadamente se retira 10 % en peso del aluminio. De manera ventajosa, dicha desaluminación se lleva a cabo por medio de formación de vapor opcionalmente seguida de lixiviado.

15 En otra realización específica se mezcla el catalizador de silicato cristalino con un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico, y se conforma con la forma deseada, por ejemplo, pellas. El aglutinante está seleccionado para que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento de deshidratación de la invención. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado entre arcillas, sílice, silicato metálico, boratos metálicos, óxidos metálicos tales como  $ZrO_2$  y/o metales, o geles incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos.

20 **De acuerdo con una realización el catalizador (A1)** es una zeolita modificada-P (zeolita modificada con fósforo). Dichos tamices moleculares modificados con fósforo se pueden preparar en base a la familia MFI, MOR, MEL, clinoptilolita o FER, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 de tamices moleculares microporosos que tienen una proporción de Si/Al inicial ventajosamente entre 4 y 500. Las zeolitas modificadas con P de esta receta se pueden obtener en base a silicatos cristalinos baratos con una proporción de Si/Al baja (por debajo de 30).

25 A modo de ejemplo, dicha zeolita modificada con P está formada por medio de un procedimiento que comprende en ese orden:

- seleccionar una zeolita (ventajosamente con una proporción de Si/Al entre 4 y 500) entre la forma de  $H^+$  o  $NH_4^+$  de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48.
- introducir P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos 0,05 % de P;
- 30 -separación del sólido a partir del líquido si lo hubiera;
- una etapa opcional de lavado o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación;

35 Se ha preparado previamente la zeolita con baja proporción de Si/Al con o sin adición directa de una matriz orgánica.

40 Opcionalmente, el procedimiento de preparación dicha zeolita modificada con P comprende las etapas de formación de vapor y lixiviado. El método consiste en la formación de vapor seguida de lixiviado. Generalmente, las personas expertas en la técnica conocen que el tratamiento de vapor de las zeolitas tiene como resultado aluminio que abandona la estructura de la zeolita y reside en forma de óxidos de aluminio dentro y fuera de los poros de la zeolita. Esta transformación es conocida como des-aluminación de zeolitas y este término se usa a lo largo de todo el texto. El tratamiento de la zeolita sometida a formación de vapor con una disolución ácida tiene como resultado la disolución de la estructura extra de los óxidos de aluminio. Esta transformación es conocida como lixiviado y este término se usa a lo largo de todo el texto. Posteriormente, se separa la zeolita, ventajosamente por medio de filtración y opcionalmente se lava. Se puede prever una etapa de secado entre las etapas de filtración y lavado. La disolución, después del lavado, se puede bien separar, a modo de ejemplo, por medio de filtración a partir del sólido o se puede evaporar.

50 Se puede introducir P por cualquier medio o, por ejemplo, de acuerdo con la receta que se describe en los documentos US 3.911.041, US 5.573.990 y US 6.797.851.

55 El catalizador formado por una zeolita modificada con P puede ser la propia zeolita modificada con P o puede ser una zeolita modificada con P formulada en un catalizador por medio de combinación con otros materiales que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al producto de catalizador terminado. Ventajosamente, se introduce al menos parte del fósforo en la zeolita antes de la conformación. En una realización específica, se puede modificar de manera adicional el precursor de P formado con los metales seleccionados entre Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu de acuerdo con la receta descrita en el documento WO 09092779 y en el documento WO 09092781.

60 Ventajosamente, la separación de líquido a partir del sólido se lleva a cabo por medio de filtración a una temperatura entre 0-90 °C, centrifugación a una temperatura entre 0-90 °C, evaporación o equivalente.

65 Opcionalmente, la zeolita se puede secar tras la separación antes del lavado. Ventajosamente, dicho secado se lleva a cabo a una temperatura entre 40-600 °C, ventajosamente durante 1-10 h. Este secado se puede procesar bien en una condición estática o bien un flujo de gas. Se puede usar aire, nitrógeno o cualesquiera gases inertes.

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

5 Ventajosamente, se lleva a cabo la etapa de equilibrio final a la temperatura de 400-800 °C en presencia de vapor durante 0,01-48 h. Ventajosamente, la presión parcial de vapor es de al menos 0,1 bar. Se puede alimentar aire, nitrógeno o cualesquiera gases inertes junto con vapor. **De acuerdo con una realización específica la zeolita modificada con fósforo se prepara por medio de un procedimiento que comprende en este orden:**

- 10 -seleccionar una zeolita (ventajosamente con una proporción de Si/Al entre 4 y 500, de 4 a 30 en una realización específica) entre la forma de H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48;
- formar vapor a una temperatura que varía de 400 a 870 °C durante 0,01-200 h;
- 15 -lixiviar con una disolución acuosa ácida en condiciones eficaces para retirar una parte sustancial de Al de la zeolita;
- introducir P con una disolución acuosa que contiene la fuente de P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos 0,05 % de P;
- separación del sólido a partir del líquido;
- 20 -una etapa opcional de lavado o una etapa de secado opcional o una etapa de secado opcional seguida de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación;

Opcionalmente, entre la etapa de formación de vapor y la etapa de lixiviado existe una etapa intermedia tal como, por ejemplo, el contacto con polvo de sílice y secado.

25 Opcionalmente, el lixiviado y la introducción de P se llevan a cabo de forma simultánea por medio del uso de una mezcla ácida que comprende fósforo para realizar el lixiviado.

30 Ventajosamente, el MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 (o la forma de H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48) tiene una proporción atómica inicial de Si/Al de 100 o menor y de 4 a 30 en una realización específica. La conversión en la forma de H<sup>+</sup> o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> se conoce de por sí y se describe en los documentos US 3911041 y US 5573990.

35 Ventajosamente, el contenido de P final es de al menos 0,05 % en peso y preferentemente entre 0,3 y 7 % en peso. Ventajosamente, al menos 10 % de Al, con respecto a la zeolita parental de MFI, MEL, FER, MOR y clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48, se ha extraído y retirado de la zeolita por medio del lixiviado.

40 Posteriormente, la zeolita bien se separa de la disolución de lavado o bien se seca sin separación de la disolución de lavado. Ventajosamente, dicha separación se lleva a cabo por medio de filtración. Posteriormente, se calcina la zeolita, por ejemplo, a 400 °C durante 2-10 horas.

45 En la etapa de tratamiento de vapor, preferentemente la temperatura es de 420 a 870 °C, más preferentemente de 480 a 760 °C. Preferentemente, la presión es presión atmosférica y la presión parcial de agua puede variar de 13 a 100 kPa. Preferentemente, la atmósfera de vapor contiene de 5 a 100 % en volumen de vapor con una cantidad de 0 a 95 % en volumen de un gas inerte, preferentemente nitrógeno. Preferentemente, el tratamiento de vapor se lleva a cabo durante un período de 0,01 a 200 horas, ventajosamente de 0,05 a 200 horas, más preferentemente de 0,05 a 50 horas. El tratamiento de vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura de silicato cristalino por medio de la formación de alúmina.

50 El lixiviado se puede llevar a cabo con un ácido orgánico tal como ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido nitriloacético, ácido hidroxietilendiaminotetracético, ácido etilendiaminotetracético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético o una sal de dicho ácido (por ejemplo, la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales. Los otros ácidos inorgánicos pueden comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido metanosulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o una sal de dicho ácido (por ejemplo, sales de sodio o amonio) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales.

60 Se ajusta el contenido de P residual por medio de concentración de P en la disolución acuosa ácida que contiene la fuente de P, las condiciones de secado y el procedimiento de lavado si lo hubiera. Se puede prever una etapa de secado entre las etapas de filtración y lavado.

65 Se puede usar dicha zeolita modificada con P por sí misma como catalizador. En otra realización, se puede formular para dar lugar a un catalizador por medio de combinación con otros materiales que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al producto de catalizador terminado. Los materiales que se pueden mezclar con la zeolita modificada con P pueden ser varios materiales inertes o catalíticamente activos, o varios materiales de aglutinante. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, varias formas de metales de las tierras

raras, fosfatos, alúmina o sol de alúmina, titanía, circonia, cuarzo, sílice o sol de sílice, y sus mezclas. Estos componentes son eficaces en la densificación del catalizador y para aumentar la resistencia del catalizador formulado. El catalizador se puede formular en pellas, esferas, se puede someter a extrusión con otras formas, o se puede conformar para dar lugar a partículas secadas por pulverización. La cantidad de zeolita modificada con P que se encuentra presente en el producto final de catalizador varía de 30 a 90 por ciento en peso del catalizador total, preferentemente de 20 a 70 por ciento en peso del catalizador total.

Ventajosamente, se lleva a cabo una etapa de equilibrio final a la temperatura de 400-800 °C en presencia de vapor durante 0,01-48 h. Ventajosamente, la presión parcial de vapor es de al menos 0,1 bar. Se puede alimentar aire, nitrógeno o cualesquiera gases inertes junto con el vapor.

Un catalizador ha sido ya descrito en el documento WO 2009098262.

**Por lo que respecta a la presión de las etapas a) y b)**, el uso de una presión parcial de alcohol baja que conduce a una presión parcial de olefina baja, por ejemplo presión atmosférica, tiende a rebajar la incidencia de las reacciones de transferencia de hidrógeno en el procedimiento de craqueo, lo que a su vez reduce el potencial de formación de coque que tiende a reducir la estabilidad del catalizador. Ventajosamente, la presión parcial de los alcoholes es menor de 4 bar absolutos (0,4 MPa) y más ventajosamente de 0,5 a 4 bar absolutos (de 0,05 MPa a 0,4 MPa), preferentemente menor de 3,5 bar absolutos (0,35 MPa) y más preferentemente menor de 2 bar absolutos (0,2 MPa). La presión del reactor en la etapa b) puede ser cualquier presión pero resulta más rentable operar a presión moderada. A modo de ejemplo, la presión del reactor varía de 1 a 30 bar absolutos (de 0,1 MPa a 3 MPa), ventajosamente de 1 a 20 bar absolutos (de 0,1 MPa a 2 MPa).

**Por lo que respecta a la temperatura de la etapa b)**, preferentemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entrada de la materia prima de 500 a 650 °C, más preferentemente de 520 a 600 °C, incluso más preferentemente de 540 °C a 590 °C.

**Por lo que respecta a WHSV de los alcoholes y olefinas opcionales de D1 en la etapa b)**, varía de manera ventajosa de 0,1 a 50h<sup>-1</sup>, más ventajosamente de 10 a 20h<sup>-1</sup>, preferentemente de 50 a 20h<sup>-1</sup>, y más preferentemente de 5 a 15 h<sup>-1</sup>.

Con el fin de maximizar la cantidad de etileno y propileno y para minimizar la producción de metano, sustancias aromáticas y coque, resulta deseable minimizar la presencia de diolefinas en la alimentación. La conversión de diolefinas en hidrocarburos de mono-olefina se puede lograr con un procedimiento de hidrogenación selectiva convencional tal y como se divulga en la patente de Estados Unidos N<sup>o</sup>. 4.695.560 incorporada por referencia en el presente documento.

**Por lo que respecta a la etapa d), la separación de dicho efluente de la etapa c)**, dicha separación se lleva a cabo por cualquier medio, se conocen de por sí.

Un experto en la técnica también apreciará que los productos de olefinas preparados por medio de la presente invención se pueden polimerizar, opcionalmente con monómeros, para formar poli-olefinas, en particular polietilenos y polipropilenos.

## Ejemplos

Parte experimental:

El tubo de reactor de acero inoxidable tiene un diámetro interno de 10 mm. Se introducen 10 ml de catalizador, en forma de pellas de 35-45 de tamaño de malla en el reactor tubular. Se llenan los espacios de los huecos antes y después del catalizador con granulados de SiC de 2 mm. Se controla el perfil de temperatura con la ayuda de un termopar bien colocado en el interior del reactor. Se aumenta la temperatura del reactor a una tasa de 60 °C/h hasta 550 °C bajo aire, se mantiene 2 horas a 550 °C y posteriormente se purga por medio de nitrógeno. A continuación, se sustituye el nitrógeno por la alimentación en las condiciones de operación indicadas.

Se llevan a cabo los ensayos catalíticos con flujo descendente, con una presión de aproximadamente 1,5 bar, con una temperatura de aproximadamente 575 °C y con una velocidad espacial horaria en peso (WHSV) de aproximadamente 7 h<sup>-1</sup>.

Se lleva a cabo el análisis de los productos por medio del uso de cromatografía de gases en continuo:

### Ejemplo 1

El catalizador es una zeolita modificada con fósforo (P-ZSM5), preparado de acuerdo con la siguiente receta. Se sometió a formación de vapor una muestra de la zeolita ZSM-5 (Si/Al = 13) en forma-H a 550 °C durante 6 h en 100 % de H<sub>2</sub>O. Posteriormente, se sometieron 1270 g del sólido sometido a formación de vapor a contacto con 241,3 g

de una disolución acuosa de  $H_3PO_4$  (85 % en peso) durante 2 h en condición de reflujo (4 ml/1 g de zeolita) seguido de la adición de 69,9 g de  $CaCO_3$ . Se secó posteriormente la disolución por medio de evaporación bajo agitación intensa durante 3 días a 80 °C. Se sometieron a extrusión 750 g de la muestra seca con 401,5 g de sol de sílice Bindzil (34 % de  $SiO_2$ ) y 3 % en peso de aditivos de extrusión. La muestra conformada contenía aproximadamente 80 % en peso de zeolita. Se secó el sólido sometido a extrusión a 110 °C durante 16 h y se sometió a formación de vapor a 600 °C durante 2 horas.

Se sometió a ensayo la co-alimentación de isobutanol en la alimentación exFCC de  $C_4$  con varias mezclas de isobutanol/exFCC  $C_4$ : 80/20, 50/50 y 0/100 % en peso. Se mantuvieron constantes la temperatura, la presión y WHSV (presentado para isobutanol): 1,5 bara,  $T_{dentro} = 575$  °C y velocidad espacial de isobutanol de aproximadamente 7 h<sup>-1</sup>. Para la mezcla de isobutanol/exFCC  $C_4$  100/0, se diluye isobutanol con agua en la proporción de 95/5 % en peso.

Para el cálculo de selectividad presentado para el contenido de olefinas en la alimentación, se llevaron a cabo las siguientes suposiciones:

- la alimentación de ex-FCC  $C_4$  contiene 61,3 % en peso de olefinas no cíclicas y 37,5 % en peso de parafinas.
- la proporción de isobutanol en la alimentación se asimila a la de olefinas (base- $CH_2$ ).

La Tabla 1 proporciona el rendimiento medio de catalizador para un corriente de 40 horas proporcionada en base de  $CH_2$  y base libre de coque.

Tabla 1

ALIMENTACIÓN	C4/i-BuOH 80/20	C4/i-BuOH 50/50	exFCC C4
<b>P (bar)</b>	1,5	1,5	1,5
<b>T (°C)</b>	575	575	575
<b>WHSV (H-1)</b>	7,1	7,1	6,8
<b>Conversión (% de <math>CH_2</math> en peso)</b>	100	100	100
<b>C2=</b>	12,0	10,0	7,7
<b>C3=</b>	32,8	33,1	33,0

Los ejemplos ilustran la conversión sustancialmente completa de isobutanol. La selectividad de propileno presentada en base de olefinas en los experimentos de co-alimentación está próxima al valor que normalmente se observa para el craqueo de las materias primas convencionales que contienen olefinas tal como FCC  $C_4$  etc.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento de conversión de una mezcla de alcoholes (A) que comprende aproximadamente 20 % a 100 % de isobutanol para preparar esencialmente propileno, que comprende:
- 5 a) introducir en un reactor (A) una corriente que comprende la mezcla (A), mezclada con una corriente (D1) que comprende olefinas que tienen 4 átomos de carbono o más (olefinas C4+), opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte,
- 10 b) poner en contacto dicha corriente con un catalizador (A1) a una temperatura por encima de 500 °C en dicho reactor (A) en condiciones eficaces para deshidratar al menos una parte del isobutanol y otros alcoholes, si los hubiera, y realizar un craqueo,
- c) recuperar de dicho reactor (A) un efluente que comprende:
- 15 etileno, propileno, agua, opcionalmente alcoholes no convertidos de la mezcla (A), varios hidrocarburos, y el componente inerte opcional de la etapa a),
- d) fraccionar dicho efluente de la etapa c) para producir al menos una corriente de etileno, una corriente de propileno, una fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más, agua y el componente inerte opcional de la etapa a),
- 20 opcionalmente reciclar etileno en su totalidad o en parte en la entrada del reactor (A), opcionalmente reciclar la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más en la entrada del reactor (A).
- 25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que, antes de reciclar dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más en la entrada del reactor (A), se envían dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más a un segundo dispositivo de separación para purgar los compuestos pesados.
- 30 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se somete la alimentación de alcohol a purificación para reducir el contenido de los iones metálicos, más en particular Na, Fe, K, Ca y Al.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura del reactor de la etapa a) y b) varía de 500 a 650 °C.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la temperatura varía de 520° a 600 °C.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la temperatura varía de 540 °C a 590 °C.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de alcoholes (A) comprende de 40 a 100 % en peso de isobutanol.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la mezcla de alcoholes (A) comprende de 60 a 100 % en peso de isobutanol.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la mezcla de alcoholes (A) comprende de 80 a 100 % en peso de isobutanol.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la mezcla de alcoholes (A) comprende esencialmente isobutanol.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el catalizador (A1) es un silicato cristalino que contiene al menos un anillo de 10 miembros en la estructura.
- 55 12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, en el que el catalizador (A1) es una zeolita modificada con P.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se obtiene isobutanol por medio de fermentación de carbohidratos procedentes de biomasa, o procedentes de la ruta de gas de síntesis o procedentes de la condensación de Guerbet catalizada por base.
- 60 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que se produce isobutanol por medio del mecanismo directo 2-ceto ácido a partir de carbohidratos que se aíslan a partir de biomasa.
- 65 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que etileno además se polimeriza opcionalmente con uno o más co-monomeros, o en el que propileno además se polimeriza opcionalmente

con uno o más co-monomeros.