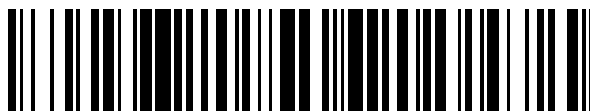


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 582 592**

51 Int. Cl.:

B01J 29/40 (2006.01)
C07C 6/04 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
C12P 7/16 (2006.01)
C12P 5/02 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)
C07C 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2011 E 11730958 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2601159**

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

30 Prioridad:

03.08.2010 EP 10171672

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

13.09.2016

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 2 582 592 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).

DESCRIPCION

Procedimiento de producción de olefinas a partir de isobutanol

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la deshidratación y craqueo simultáneos de isobutanol sobre un catalizador para producir una corriente de olefina que comprende propileno. El suministro limitado y el aumento del coste del petróleo crudo ha impulsado la búsqueda de procesos alternativos para la producción de productos hidrocarbonados tales como propileno. El i-butanol se puede obtener por fermentación de carbohidratos procedentes de la biomasa, a través de la ruta de gas de síntesis o la condensación Guerbet catalizada por una base. En la producción de materia orgánica a partir de organismos vivos, la biomasa es la fuente de energía renovable más importante del mundo.

15 **Antecedentes de la invención**

El bioetanol es una de las fuentes más relevantes de biocarbono hoy. Esta molécula plataforma disponible en la actualidad a un precio de su valor calórico se aventura fuera de la aplicación de los combustibles que se utiliza como precursor de los productos químicos básicos. Mientras que el etileno puede producirse fácilmente por deshidratación de etanol, la conversión directa de etanol a propileno es problemático debido a un rendimiento muy bajo.

Un proceso de una etapa proporciona una amplia diversidad en los productos formados obtenidos en cantidades menores cuya monetización no es muy obvia. Un proceso de múltiples etapas que incluye la deshidratación de etanol hasta etileno, ofrece una mejor selectividad global hasta propileno. Sin embargo, el etileno obtenido tiene que ser dimerizado primero hasta buteno o oligomerizado para que reaccione adicionalmente a través de metátesis o por medio de craqueo en un reactor de OCP (proceso de craqueo de olefinas). La complejidad del proceso de múltiples etapas aumenta significativamente los costes de fabricación de biopropileno.

La ruta para producir biopropileno se puede lograr mediante el empleo de un nuevo concepto: usando isobutanol como una molécula plataforma. De las rutas descritas hacia el isobutanol, la condensación de Guerbet, la conversión de gas de síntesis en alcoholes y la ruta del ácido 2-ceto a partir de carbohidratos son rutas que pueden utilizar biomasa como materia prima principal. La fermentación de azúcar, así como una conversión de gas de síntesis puede dar como resultado directamente en la formación de alcoholes pesados (C_3^+), en particular i-butanol, que es a menudo un producto abundante (Applied Catalysis A, General, 186, página 407, 1999 y Chemiker Zeitung, 106, página 249, 1982).

La gasificación de biomasa resulta en gas de síntesis que puede ser convertido después de purificación en metanol, etanol, propanol o directamente en isobutanol. Además, el metanol y el etanol o propanol recuperados de la biomasa pueden ser además condensados en isobutanol. La condensación 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 una fracción de alcoholes pesados de alcoholes (J. of Molecular Catalysis A: Chemical 200, 137, 2003 y Applied Biochemistry and Biotechnology, 113-116, página 913, 2004).

El isobutanol (2-metil-1-propanol) ha encontrado históricamente aplicaciones limitadas y su uso se parece al del 1-butanol. Se ha utilizado como disolvente, diluyente, agente humectante, aditivo limpiador y como aditivo para tintas y polímeros. Recientemente, el isobutanol ha ganado interés como combustible o componente de combustible, ya que presenta un alto índice de octano (Mezcla de octano $R^+M/2$ es 102 a 103) y una baja presión de vapor (RVP es 26,2 – 35,8 kPa).

El isobutanol es a menudo considerado como un subproducto de la producción industrial de 1-butanol (enciclopedia de química industrial de Ullmann, 6^a edición, 2002). Se produce a partir de propileno a través de hidroformilación en los procesos oxo (catalizador con base en Rh) o a través de carbonilación en el proceso de Reppe (catalizador con base en Co). La hidroformilación o carbonilación produce n-butanal e iso-butanal en proporciones que van desde 92/8 hasta 75/25. Para obtener isobutanol, se hidrogena el iso-butanal sobre un catalizador metálico.

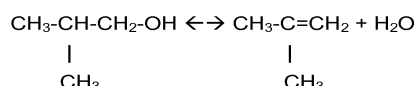
Recientemente, se han desarrollado nuevas rutas bioquímicas para producir selectivamente isobutanol a partir de carbohidratos. La nueva estrategia utiliza la ruta de biosintética de aminoácidos altamente activa de microorganismos y desvía sus compuestos intermedios de ácido 2-ceto para la síntesis de alcohol. Los ácidos 2-ceto son compuestos intermedios en las rutas de biosíntesis de aminoácidos. Estos metabolitos pueden ser convertidos en aldehídos mediante 2-ceto-ácido descarboxilasas (KDC) y luego en alcoholes mediante alcohol deshidrogenasas (ADH). Se requieren dos etapas no nativas para producir alcoholes mediante maniobras intermedias a partir de rutas de biosíntesis de aminoácidos para la producción de alcohol (Nature, 451, página 86, 2008, y la patente estadounidense No. 2008/0261230). Se requieren microorganismos recombinantes para mejorar el flujo de carbono hacia la síntesis de 2-ceto-ácidos. En la biosíntesis de valina, el 2-cetoisovalerato es un compuesto intermedio. La glicólisis de carbohidratos resulta en piruvato que se convierte en acetolactato por medio de acetolactato sintasa. Se forma 2,4-dihidroxiisovalerato a partir de acetolactato, catalizada por isomeroreductasa. Una deshidratasa convierte

al 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 una deshidrogenasa en isobutanol.

5 La ruta directa del 2-ceto ácido puede producir isobutanol a partir de carbohidratos que se aíslan de la biomasa. Los carbohidratos simples se pueden obtener a partir de plantas tales como la caña de azúcar, remolacha azucarera. Los carbohidratos más complejos pueden ser obtenidos a partir de plantas como el maíz, trigo y otras plantas de grano. Los carbohidratos incluso más complejos pueden ser aislados sustancialmente a partir de cualquier biomasa, a través del desbloqueo de celulosa y hemicelulosa de lignocelulosas.

10 El isobutanol puede ser deshidratado hasta la mezcla correspondiente de olefinas que contienen el mismo número de átomos. La deshidratación de butanoles se ha descrito en catalizadores de tipo alúmina (Applied Catalysis A, General, 214, páginas 251-257, 2001). Tanto el desplazamiento del doble enlace como la isomerización del esqueleto ha sido obtenida a una velocidad espacial muy baja (o un tiempo de reacción muy largo) correspondiente a una GHSV (velocidad espacial del gas por hora = relación de la velocidad de alimentación (gramo/h) con respecto al peso del catalizador (ml)) de menos de 1 gramo·ml⁻¹·h⁻¹. Las reacciones de deshidratación de alcoholes para producir alquenos con el mismo número de átomos de carbono se conocen desde hace mucho tiempo (J. Catal. 7, página 163, 1967 y J. Am. Chem. Soc. 83, página 2847, 1961). Se pueden utilizar muchos catalizadores ácidos sólidos disponibles para deshidratación de alcohol (Stud. Surf. Sci. Catal. 51, página 260, 1989), la patente europea EP0150832, Boletín de la Sociedad Química de Japón, vol 47 (2), 424-429 (1974). Sin embargo, las gamma-alúminas son más comúnmente utilizadas, especialmente para los alcoholes de cadena más larga (con tres o más átomos de carbono). Esto se debe a que los catalizadores con acidez más fuerte, tales como las sílice-alúminas, tamices moleculares, zeolitas o catalizadores de resina pueden promover el desplazamiento del doble enlace, isomerización de la cadena y otras reacciones de interconversión de olefina.

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



30 Por lo tanto, la deshidratación puede dar como resultado en una corriente sustancialmente pura de isobuteno o en una corriente olefínica mezclada rica en butenos, si ocurre una reacción secundaria en el catalizador.

35 La producción de olefinas ligeras (etileno y propileno) a partir de una materia prima mezclada de alcohol en un proceso de oxigenados en olefinas, ha sido descrita en la patente estadounidense No. 7.288.689. Dicha patente proporciona diversos procedimientos para producir alcoholes C1 a C4, opcionalmente en una corriente mezclada de alcohol, y, opcionalmente, convertir los alcoholes en olefinas ligeras. En una realización, incluye el direccionamiento de una primera porción de una corriente de gas de síntesis a una zona de síntesis de metanol en donde se sintetiza metanol. Una segunda porción de la corriente de gas de síntesis es dirigida a una zona de síntesis de alcohol combustible en donde se sintetiza alcohol combustible. El metanol y al menos una porción del alcohol combustible son dirigidos a un sistema de reacción de oxigenado en olefina para la conversión de la misma en etileno y propileno. En este estado de la técnica, "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 líneas 14+ se menciona "...Adicional o alternativamente, la corriente que contiene alcohol combustible comprende uno o más alcoholes C4, preferiblemente del orden de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20% en peso de alcoholes C4, preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10% en peso de alcoholes C4, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 5% en peso de alcoholes C4, con base en el peso total de la corriente que contiene alcohol combustible. La corriente que contiene alcohol combustible que comprende preferiblemente al menos aproximadamente 5% en peso de alcoholes C3-C4, más preferiblemente al menos aproximadamente 10% en peso de alcoholes C3-C4, y lo más preferible al menos aproximadamente 15% en peso de alcoholes C3-C4...". Preferiblemente, la composición del catalizador de tamiz molecular comprende una zeolita de poro pequeño o un tamiz molecular seleccionado del grupo que consiste de: 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, SAPO-41, SAPO-42, SAPO-44, SAPO-47, SAPO-56, intercrecimientos AEI/CHA, formas que contienen metales de los mismos, formas de intercrecimiento de los mismos, y mezclas de los mismos.

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

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

El documento US 6.768.037 describe un procedimiento para la actualización de un producto de Fischer-Tropsch que comprende parafinas, oxigenados (alcoholes), y olefinas C6+. El proceso incluye poner en contacto al producto de Fischer-Tropsch con un catalizador ácido (para craqueo de olefina (ZSM-5) para convertir los oxigenados y las olefinas C6+ para formar olefinas ligeras. Las condiciones de contacto incluyen una temperatura en el intervalo de aproximadamente 260°C a 454°C, a una presión inferior a 6,9 MPa, y una velocidad espacial de líquido por hora en el intervalo de aproximadamente 1 a 20 h⁻¹. El procedimiento incluye además la recuperación del producto de Fischer-Tropsch que comprende parafinas que no han reaccionado, y la recuperación de las olefinas ligeras. En la columna 6 líneas 16+ se menciona ". . . El producto de un procedimiento de Fischer-Tropsch contiene predominantemente parafinas; sin embargo, también puede contener olefinas C6+, oxigenados, e impurezas de heteroátomos. Los oxigenados más abundantes en los productos de Fischer-Tropsch son alcoholes, y principalmente alcoholes lineales primarios. Los tipos menos abundantes de oxigenados en productos de Fischer-Tropsch incluyen otros tipos de alcohol tales como alcoholes secundarios, ácidos, ésteres, aldehídos y cetonas. . .".

El documento US 4.698.452 se refiere a un nuevo procedimiento para la conversión de etanol o sus mezclas con alcoholes ligeros y opcionalmente agua en hidrocarburos con una selectividad específica e inusual hacia etileno. Más particularmente, se refiere a la utilización de catalizadores con base en zeolita ZSM-5 en los cuales se incorporan Zn solo o Zn y Mn. Las condiciones de reacción preferidas utilizadas en los experimentos son las siguientes: temperatura = 300°C-450°C (la más preferida 400°C); peso de catalizador = 4 g; presión total = 101,3 kPa; alcohol o presión de etanol acuoso = 91,2 kPa; gas inerte (gas de arrastre) = nitrógeno; velocidad espacial horaria en peso (W.H.S.V.) = 2,4 h⁻¹; duración de una corrida = 4 horas. En la tabla 3 se ha hecho la deshidratación de isobutanol sobre ZSM-5 (Zn-Mn) y produce parafinas C1-C4, etileno, propileno, butenos, aromáticos y alifáticos.

Ahora se ha descubierto que isobutanol o una mezcla de isobutanol y otros alcoholes que contienen dos y más átomos de carbono pueden ser simultáneamente deshidratados y craqueados hasta propileno en un reactor de un solo recipiente para producir materia prima rica en propileno sobre un catalizador hidrotérmicamente estable.

Breve resumen de la invención

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

- a) introducir en un reactor (A) una corriente que comprende la mezcla (A), opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte,
- b) poner en contacto dicha corriente con un catalizador (A1) a una temperatura por encima de 450°C en dicho reactor (A) en condiciones eficaces para deshidratar al menos una parte del isobutanol y otros alcoholes, si es el caso, y realizar un craqueo,
- c) recuperar de dicho reactor (A) un efluente que comprende: etileno, propileno, agua, opcionalmente alcoholes no convertidos de la mezcla (A), diversos 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 de hidrocarburos con 4 átomos de carbono o más, agua y el componente inerte opcional de la etapa a),

opcionalmente reciclar totalmente o en parte el etileno a la entrada del reactor (A), opcionalmente reciclar la fracción que consiste esencialmente de hidrocarburos con 4 átomos de carbono o más a la entrada del reactor (A), en donde la presión parcial de los alcoholes en las etapas a) y b) es menor a 0,4 MPa.

Ventajosamente, antes de reciclar dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más a la entrada del reactor (A), se envían dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más a un segundo fraccionador para purgar los compuestos pesados, agua y opcionalmente oxigenados.

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

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

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

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

En una realización específica la mezcla de alcohol (A) comprende esencialmente isobutanol.

Opcionalmente, la mezcla de alcohol (A) puede ser alimentada al catalizador en presencia de vapor (al menos 10% en peso de i-butanol).

i-Butanol pueda tener origen fósil, pero en una realización preferida al menos una parte de la materia prima utilizada se deriva de biomasa.

Ventajosamente, los alcoholes de la mezcla (A) son derivados de la biomasa y por lo tanto brinda la oportunidad para introducir una parte de carbono renovable en el producto de olefina ligera.

5 Ventajosamente, se obtiene isobutanol por fermentación de carbohidratos procedentes de la biomasa, o de la ruta de gas de síntesis o de la condensación de Guerbet catalizada por una base.

En una realización se produce isobutanol mediante la ruta directa de 2-ceto ácido a partir de carbohidratos de carbono que se aíslan a partir de biomasa.

10 Un experto en la técnica también apreciará que los productos de olefina producidos mediante la presente invención pueden ser polimerizados, opcionalmente con comonomeros, para formar poliolefinas, particularmente polietilenos y polipropilenos.

15 Descripción detallada de la invención

En cuanto a la corriente introducida en la etapa a) y los alcoholes en la mezcla (A) además del isobutanol, se pueden citar etanol, propanol, isopropanol, 1-butanol y 2-butanol y los alcoholes superiores.

20 El componente inerte es cualquier componente siempre que no tenga efectos adversos sobre el catalizador. Debido a que la deshidratación es endotérmica se puede utilizar el componente inerte para llevar energía. A manera de ejemplos, el componente inerte se selecciona entre los hidrocarburos saturados que tienen hasta 10 átomos de carbono, naftenos, nitrógeno y CO₂. Un ejemplo de un componente inerte puede ser cualquier compuesto saturado individual, una mezcla sintética de los compuestos saturados individuales, así como algunas corrientes de refinería equilibradas tales como nafta lineal, butanos etc. Ventajosamente, es un hidrocarburo saturado o una mezcla de hidrocarburos saturados que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, más ventajosamente que tienen de 4 a 6 átomos de carbono y es preferiblemente pentano. Las proporciones en peso respectivamente de alcoholes, agua y el componente inerte son, por ejemplo, 5-100 /0-95/0-95 (siendo 100 el total). La corriente que comprende la mezcla de alcohol (A) puede ser líquida o gaseosa.

30 La alimentación que contiene isobutanol puede ser producido mediante la condensación de Guerbet, la ruta de gas de síntesis y las rutas bioquímicas. La materia prima antes de la alimentación al reactor de craqueo puede ser sometida a un procedimiento de actualización diferente que incluye, pero no se limita a, purificación a partir de los metales, separación/extracciones de los compuestos individuales, interconversión de los 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 en la mezcla es inferior a 10% en peso.

35 **Con respecto 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 fluidizado típico es uno del tipo FCC utilizado para el craqueo catalítico de lecho fluidizado en la refinería de petróleo. Un reactor típico de lecho móvil es del tipo reformado catalítico continuo. La deshidratación/craqueo puede ser realizado continuamente en una configuración de reactor de lecho fijo utilizando un par de reactores paralelos "oscilantes". Se ha encontrado que los diversos catalizadores preferidos de la presente invención exhiben una alta estabilidad. Esto permite realizar el procedimiento de deshidratación/craqueo en forma continua en dos reactores paralelos "oscilantes" en donde un reactor está operando, el otro reactor está experimentando regeneración del catalizador. El catalizador de la presente invención también se puede regenerar varias veces.

40 **Con relación al catalizador (A1) de la etapa b)**, puede ser cualquier catalizador ácido capaz de causar la deshidratación y craqueo simultáneos de los alcoholes bajo las condiciones anteriormente mencionadas. A manera de ejemplo, pueden ser: zeolitas, zeolitas P, Mezeolitas, alúmina, sílice-alúmina, arcillas.

50 El catalizador se emplea bajo condiciones de reacción particulares por lo cual, además de la deshidratación del isobutanol, se produce fácilmente el craqueo catalítico de las olefinas C₄⁺. Pueden presentarse diferentes rutas de reacción sobre el catalizador. El craqueo catalítico olefinico puede entenderse que comprende un proceso que produce moléculas más cortas a través del rompimiento del enlace.

55 Se seleccionan las condiciones del proceso se seleccionan con el fin de proporcionar una alta selectividad hacia el propileno o etileno, según se desee, una conversión de olefina estable con el tiempo, y una distribución estable del producto olefinico en el efluente. Tales objetivos se ven favorecidos con una presión baja, una alta temperatura de entrada y un tiempo de contacto corto, donde todos los parámetros del procedimiento están interrelacionados y proporcionan un efecto acumulativo general. Se seleccionan las condiciones del procedimiento para desfavorecer las reacciones de transferencia de hidrógeno que conducen a la formación precursores de parafina, aromáticos y coque.

60 **De acuerdo con una realización, el catalizador (A1)** es un aluminofosfato poroso cristalino que contiene ventajosamente al menos un anillo de 10 y/o 12 miembros en la estructura.

65

El aluminofosfato cristalino poroso puede ser uno que se compone de aluminio y fósforo que están parcialmente sustituido por silicio, boro, Ni, Zn, Mg, Mn, tal como un metalaluminofosfato cristalino poroso. La estructura de tales aluminofosfatos porosos cristalinos pueden, por ejemplo, ser aquella que se identifica por los códigos para zeolitas descritas anteriormente como AEL, AFI, AFO o FAU.

El aluminofosfato cristalino poroso anterior es preferiblemente un silicioaluminofosfato cristalino poroso. Específicamente, se pueden mencionar SAPO5, y similares que tienen una estructura AFI, SAPO41, y similares que tiene una estructura AFO, SAPO11, y similares que tiene una estructura AEL, estructura o SAPO37, y similares que tiene una estructura FAU.

En una realización, se pueden seleccionar los tamices moleculares de poro pequeño del grupo de CHA (SAPO 34, 44), AEI (SAPO 18), LEV (SAPO 35), ERI (SAPO 17) o una mezcla de los mismos, que incluyen fases intercrecimiento.

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

Se pueden utilizar diversos productos de zeolita comerciales, o es posible utilizar zeolitas que han sido sintetizadas mediante un método conocido descrito, por ejemplo, en "Verified Synthesis of Zeolitic Materials" (2ª Edición revisada 2001, Elsevier) publicada por la IZA anterior.

De acuerdo con una realización, el catalizador (A1) es un silicato cristalino que contiene ventajosamente al menos un anillo de 10 miembros en la estructura. A manera de ejemplo del MFI (ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierita, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Teta-1, NU 10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), CON (CIT-1) y la familia ZSM-48 de materiales microporosos que consiste de silicio, aluminio, oxígeno y opcionalmente boro. Ventajosamente en dicha primera realización, el catalizador (A1) es un silicato cristalino, que contiene metal o un silicato cristalino desaluminado.

El silicato cristalino puede tener una relación de Si/Al de al menos aproximadamente 100 y se selecciona ventajosamente entre el IMF y el 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.

El silicato cristalino desaluminado es removido ventajosamente tal como aproximadamente 10% en peso del aluminio. Tal desaluminación se realiza ventajosamente mediante un calentamiento con vapor opcionalmente seguido por una lixiviación.

En otra realización específica, el catalizador de silicato cristalino se mezcla con un aglutinante, preferiblemente un aglutinante inorgánico, y se le da una forma deseada, por ejemplo, gránulos. El aglutinante se selecciona de manera que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento de deshidratación/craqueo de la invención. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado de arcillas, sílice, silicato de metal, boratos metálicos, óxidos metálicos tales como ZrO_2 y/o metales, o geles incluyendo mezclas de sílice y óxidos metálicos.

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

A manera de ejemplo, dicha zeolita modificada con P se produce mediante un procedimiento que comprende en ese orden:

- la selección de una zeolita (ventajosamente con una relación Si/Al entre 4 y 500) entre la forma H^+ o NH_4^+ de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48;
- la introducción de P en condiciones eficaces para introducir ventajosamente al menos 0,05% en peso de P;
- la separación del sólido del líquido si es del caso;
- una etapa opcional de lavado o una etapa opcional de secado o una etapa opcional de secado seguido de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación.

La zeolita con una baja relación Si/Al ha sido realizada previamente con o sin la adición directa de una plantilla orgánica.

Opcionalmente, el proceso para hacer dicha zeolita modificada con P comprende las etapas de calentamiento con vapor y lixiviación. El método consiste en calentamiento con vapor seguido de lixiviación. Es generalmente conocido por las personas en la técnica que el tratamiento con vapor de las zeolitas, resulta en aluminio que sale de la estructura de la zeolita y reside en los óxidos de aluminio dentro y fuera de los poros de la zeolita. Esta transformación es conocida como desaluminación de las zeolitas y este término se utiliza en todo el texto. El tratamiento de la zeolita calentada con vapor con una solución ácida resulta en la disolución de los óxidos de aluminio de la estructura exterior. Esta transformación es conocida como lixiviación y este término se utiliza en todo el texto. A continuación, la zeolita se separa, ventajosamente por filtración, y opcionalmente se lava. Puede preverse una etapa de secado entre las etapas de filtración y lavado. La solución después del lavado puede ser ya sea separada, a modo de ejemplo, mediante la filtración del sólido o evaporada.

P puede ser introducido por cualquier medio o, a modo de ejemplo, de acuerdo con la receta descrita en los documentos US 3.911.041, US 5.573.990 y US 6.797.851.

El catalizador producido a partir de una zeolita modificada con P puede ser la misma zeolita modificada con P o puede ser la zeolita modificada con P formulada en un catalizador mediante la combinación con otros materiales que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al producto catalizador terminado. Ventajosamente, se introduce al menos una parte del fósforo en la zeolita antes de la conformación. En una realización específica, el precursor de P puede ser modificado adicionalmente con los metales seleccionados a partir de Mg, Ca, La, Ni, Ce, Zn, Co, Ag, Fe, Cu de acuerdo con la receta descrita en los documentos WO 09092779 y WO 09092781.

La separación del líquido del sólido se hace ventajosamente mediante el filtrado a una temperatura entre 0-90°C, centrifugación a una temperatura entre 0-90°C, evaporación o equivalente.

Opcionalmente, la zeolita se puede secar después de la separación antes del lavado. Ventajosamente, dicho secado se realiza a una temperatura entre 40-600°C, ventajosamente durante 1-10 h. Este secado se puede procesar ya sea en una condición estática o en un flujo de gas. Se puede utilizar aire, nitrógeno o cualquier gas inerte.

La etapa de lavado se puede realizar ya sea durante la filtración (etapa de separación) con una porción de agua fría (<40°C) o agua caliente (>40 pero <90°C) o se puede someter al sólido a una solución acuosa (1 kg de sólido/4L de solución acuosa) y tratar bajo condiciones de reflujo durante 0,5-10 h seguido por evaporación o filtración.

La etapa final de equilibrio final se realiza ventajosamente a la temperatura de 400-800°C, ya sea en una condición estática o en un flujo de gas. Se puede usar aire, nitrógeno o cualquier gas inerte.

De acuerdo con una realización específica, la zeolita modificada con fósforo se produce mediante un proceso que comprende en ese orden:

- la selección de una zeolita (ventajosamente con una relación de Si/Al entre 4 y 500, de 4 a 30 en una realización específica) entre una forma H⁺ o NH₄⁺ de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48;
- calentar con vapor a una temperatura en el intervalo de 400 a 870°C durante 0,01-200 h;
- lixiviación con una solución ácida acuosa en condiciones efectivas para remover una parte sustancial del Al de la zeolita;
- la introducción de P con una solución acuosa que contiene la fuente de P en condiciones efectivas para introducir ventajosamente al menos 0,05% en peso de P;
- separación del sólido del líquido;
- una etapa opcional de lavado o una etapa opcional de secado o una etapa opcional de secado seguido de una etapa de lavado;
- una etapa de calcinación.

Opcionalmente, entre la etapa de calentamiento con vapor y la etapa de lixiviación hay una etapa intermedia, tal como, a manera de ejemplo, el contacto con polvo de sílice y secado.

Opcionalmente, la lixiviación y la introducción de P se realizan simultáneamente mediante el uso de una solución ácida que comprende fósforo para realizar la lixiviación.

Ventajosamente, el MFI MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48 seleccionado (o una forma H⁺ o NH₄⁺ de MFI, MEL, FER, MOR, clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48) tiene una relación atómica inicial de Si/Al de 100 o inferior y de 4 a 30 en una realización específica. La conversión a la forma H⁺ o NH₄⁺ es ya conocida y se describe en los documentos US 3.911.041 y US 5.573.990.

Ventajosamente, el contenido final de P es de al menos 0,05% en peso y preferiblemente entre 0,3 y 7%. Ventajosamente, al menos 10% de Al, con respecto a la zeolita original MFI, MEL, FER, MOR y clinoptilolita, MWW, TON, EUO, MFS y ZSM-48, ha sido extraída y removida de la zeolita mediante la lixiviación.

A continuación, o bien se separa la zeolita de la solución de lavado o se seca sin la separación de la solución de lavado. Dicha separación se realiza ventajosamente por filtración. A continuación, la zeolita se calcina, a modo de ejemplo, a 400°C durante 2-10 horas.

5 En la etapa de tratamiento de vapor, la temperatura es preferiblemente 420 a 870°C, más preferiblemente 480 a 760°C. La presión es preferiblemente la presión atmosférica y la presión parcial de agua puede variar desde 13 hasta 100 kPa. La atmósfera de vapor contiene preferiblemente de 5 a 100% en volumen de vapor con de 0 a 95% en volumen de un gas inerte, preferiblemente nitrógeno. El tratamiento con vapor se realiza preferiblemente durante un período de 0,01 a 200 horas, ventajosamente de 0,05 a 200 horas, más preferiblemente de 0,05 a 50 horas. El tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura cristalina de silicato, mediante la formación de alúmina.

15 La lixiviación se puede realizar 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 nitrilotriacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tricloroacético ácido trifluoroacético o una sal de dicho ácido (por ejemplo, la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales. Los otros ácidos inorgánicos pueden comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido metano sulfúrico, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o una sal de dicho ácido (por ejemplo, las sales de sodio o de amonio) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales.

20 El contenido de residual P se ajusta mediante la concentración de P en la solución acuosa de ácido que contiene la fuente de P, condiciones de secado y un procedimiento de lavado si procede. Puede preverse una etapa de secado entre las etapas de filtración y lavado.

25 Dicha zeolita modificada con P se puede usar por sí misma como un catalizador. En otra forma de realización, se puede formular en un catalizador mediante la combinación con otros materiales que proporcionan dureza adicional o actividad catalítica al producto catalizador terminado. Los materiales que pueden ser mezclados con la zeolita modificada con P pueden ser diversos materiales inertes o catalíticamente activos, o diversos materiales aglutinantes. Estos materiales incluyen composiciones tales como caolín y otras arcillas, diversas formas de metales de tierras raras, fosfatos, alúmina o sol de alúmina, titanía, zirconia, cuarzo, sílice o sílice sol y mezclas de los mismos. Estos componentes son efectivos en densificar al catalizador y aumentar la resistencia del catalizador formulado. El catalizador se puede formular en forma de gránulos, esferas, extruidas en otras formas, o formadas en partículas secadas por atomización. La cantidad de zeolita modificada con P que está contenida en el producto catalizador final oscila entre 10 a 90 por ciento en peso del catalizador total, preferiblemente 20 a 70 por ciento en peso del catalizador total.

35 El catalizador (A1), que no son las zeolitas modificado con P puede ser formulado con un aglutinante tal como se explicó anteriormente para las zeolitas modificadas con P.

40 Los otros componentes del catalizador del catalizador (A1) pueden ser aglutinantes, rellenos u otros materiales catalíticamente activos. Se pueden implementar arcillas, arcillas modificadas, compuestos básicos, compuestos que contienen metales de transición, así como pequeñas zeolitas de poro pequeño y aluminofosfatos de silicio como otros materiales catalíticamente activos.

45 Ya se ha descrito un catalizador en el documento WO2009098262.

50 **Con relación a la presión en las etapas a) y b)**, el uso de una baja presión parcial de alcohol que conduce a una baja presión parcial de olefina, por ejemplo presión atmosférica, tiende a disminuir la incidencia de reacciones de transferencia de hidrógeno en el proceso de craqueo, que a su vez reduce el potencial para la formación de coque, que tiende a reducir la estabilidad del catalizador. La presión parcial de los alcoholes es ventajosamente inferior a 0,4 MPa y más ventajosamente de 0,05 MPa a 0,4 MPa, preferiblemente inferior a 0,35 MPa y más preferiblemente menor a 0,2 MPa. La presión del reactor de la etapa b) puede ser cualquier presión, pero es más económico operar a una presión moderada. A manera de ejemplo, la presión del reactor oscila entre 0,1 MPa a 3 MPa, ventajosamente de 0,1 MPa a 2 MPa.

55 **Con relación a la temperatura en la etapa b)**, la reacción se realiza preferiblemente a una temperatura de entrada de la materia prima desde 450° a 650°C, más preferiblemente de 500° a 650°C, más preferiblemente de 520° a 600° C, incluso más preferiblemente de 540°C. a 590°C.

60 **Con respecto a la WHSV de alcoholes en la etapa b)**, oscila ventajosamente de 0,1 a 50 h⁻¹, más ventajosamente de 1 a 20 h⁻¹, preferiblemente de 5 a 20 h⁻¹, y más preferiblemente de 5 a 15 h⁻¹.

65 Con el fin de maximizar la cantidad de etileno y propileno y minimizar la producción de metano, compuestos aromáticos y de coque, se desea reducir al mínimo la presencia de diolefinas en la alimentación. La conversión de diolefina en hidrocarburos monoolefina se puede realizar con un proceso de hidrogenación selectiva convencional tal como se describe en la patente estadounidense No. 4.695.560.

Con relación a la etapa d), el fraccionamiento de dicho efluente de la etapa c) dicho fraccionamiento se lleva a cabo por cualquier medio, ya conocido.

5 **En una realización**, la presente invención comprende una etapa adicional en la cual el etileno se hace reaccionar con 2-buteno de la fracción que consiste esencialmente de hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más recuperados en la etapa d). Dicha reacción conocida como metátesis produce propileno.

10 **Con relación a la preparación de la materia prima de metátesis**, se prefiere remover el isobuteno antes metátesis. Esto puede realizarse mediante transformación química selectiva de isobuteno o mediante destilación. Las transformaciones químicas selectivas son: (i) oligomerización, (ii) eterificación o (iii) hidratación o combinaciones de los mismos. Los productos resultantes son, respectivamente: (i) isoóctenos para uso en gasolina, tri, tetra o pentámeros de sustancialmente isobuteno para uso en combustible para Jets o queroseno; (ii) metil-t-butil-éter o etil-t-butil-éter; (iii) t-butanol. Los oligómeros son eventualmente hidrogenados hasta las parafinas correspondientes. El t-butanol, puede eventualmente, ser reciclado nuevamente en el reactor (A).

15 Un método de destilación preferido es la destilación catalítica durante la cual el 1-buteno es continuamente transformado en 2-butenos a fin de optimizar el rendimiento de 2-butenos y minimizar el arrastre de 1-buteno con la sobrecarga de isobuteno. La sobrecarga rica en isobuteno puede ser reciclada de nuevo al reactor (A).

20 **En relación con el catalizador de metátesis**, pueden ser adecuados tres tipos de catalizadores que contienen metal para llevar a cabo la reacción de desproporción. La reacción de metátesis conjunta del etileno con el buteno-2 o la autometátesis de una mezcla de 1-buteno y 2-buteno puede ser catalizada por tres óxidos metálicos que se dispersan en los soportes: por óxidos de molibdeno (eventualmente en combinación con cobalto y renio), tungsteno o renio.

25 Una primera clase de catalizador es renio soportado sobre un soporte que contiene alúmina. El contenido de renio puede ser de 0,5 a 15% en peso.

30 La reacción de metátesis, a manera de ejemplo, sobre catalizadores de heptóxido de renio se lleva a cabo preferiblemente en una fase líquida, en ausencia de compuestos que contienen oxígeno y humedad, y a una temperatura de 0 a 150°C, preferiblemente de 20 a 100°C, bajo una presión al menos para mantener la mezcla de reacción a la temperatura de reacción en estado líquido.

35 Un segundo tipo de catalizador es tungsteno soportado sobre un soporte de sílice. El contenido de tungsteno puede ser de 1 a 15% en peso. Los catalizadores a base de tungsteno se utilizan ventajosamente en combinación con un co-catalizador. Se prefieren litio, sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, lantano e itrio.

40 Un tercer tipo de catalizador es el molibdeno soportado sobre alúmina o soporte de sílice. Los catalizadores adecuados a base de óxido de molibdeno se describen en los documentos US3658927 y US4568788.

45 La actividad del catalizador de metátesis generalmente disminuye por compuestos polares tales como humedad, dióxido de carbono, compuestos de monóxido de carbono, compuestos dieno, de azufre y nitrógeno, alcoholes, aldehídos y compuestos carboxílicos. En consecuencia, las olefinas utilizadas como materia prima pueden ser preferiblemente purificadas de impurezas. Tales impurezas se remueven mediante destilación, adsorción, extracción o lavado. Otros materiales utilizados durante el proceso tales como nitrógeno gaseoso e hidrógeno gaseoso que se introducen en el reactor también necesitan una purificación extensiva. A menudo se necesita nitrógeno para purgar los reactores de humedad, agentes reductores (monóxido de carbono, etileno o hidrógeno) y los residuos resultantes de esta reducción.

50 Además, la actividad del catalizador de metátesis puede ser además aumentada o estabilizada por la presencia de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la materia prima combinada de olefinas (butenos y etileno) está ventajosamente en el intervalo de 0,1 a 10% en volumen y preferiblemente 0,2 a 5% en volumen.

55 La reacción de metátesis se puede llevar a cabo en fase líquida, fase gaseosa, y en fase mixta gas-líquido, que se determina por la temperatura y presión de la reacción. El catalizador a base de renio actúa preferiblemente entre 0 y 150°C a una presión para mantener la materia prima en estado líquido. El catalizador a base de molibdeno actúa preferiblemente de 100 a 250°C en la fase de gaseosa a una presión de 0,1 a 3 MPa. Los catalizadores a base de tungsteno actúan preferiblemente de 150 a 400°C en una presión de 0,5 a 3,5 MPa. La metátesis se puede realizar continuamente en una configuración de reactor de lecho fijo utilizando un par de reactores paralelos "oscilantes", siempre que el catalizador exhiba suficiente estabilidad durante al menos 2 días. Esto permite que el procedimiento de metátesis se lleve a cabo continuamente en dos reactores paralelos "oscilantes" en los cuales cuando un reactor está operando, el otro reactor está experimentando regeneración del catalizador. Cuando la estabilidad del catalizador es aproximadamente menos a 2 días, también se puede realizar la metátesis de forma continua en un reactor de lecho móvil en el que el catalizador circula desde una zona de reacción hasta una zona de regeneración y viceversa con un tiempo de residencia del catalizador en la zona de reacción de al menos 5 horas. En cada zona el catalizador se comporta sustancialmente como en un reactor de lecho fijo, pero el catalizador se mueve lentamente,

por gravedad o en forma neumática a través de la zona respectiva. El uso de una reacción de lecho móvil permite llevar a cabo una operación continua sin conmutación de la materia prima y el gas de regeneración de un reactor al otro. La zona de reacción recibe continuamente la materia prima, mientras que la zona de regeneración recibe continuamente el gas de regeneración.

La metátesis puede ser hecha únicamente con una mezcla de n-butenos y es comúnmente conocida como autometátesis. Los productos son propileno y pentenos. El producto de propileno deseado se recupera mientras que los pentenos pueden ser reciclados de nuevo a la sección de reacción de metátesis. La metátesis también puede llevarse a cabo mediante la adición de etileno a la materia prima de n-butenos, comúnmente conocida como metátesis conjunta. La relación molar de etileno con respecto a n-butenos es ventajosamente de 0,75 a 5, preferiblemente de 1 a 2,5.

Con relación a los productos de la reacción de metátesis, el efluente del reactor contiene etileno no convertido, si se añadió algo a la sección de reacción, y butenos, algunos más pesados y el producto de propileno deseado. En un desetanizador del etileno, eventualmente hidrógeno cuando se utiliza, se produce sobrecarga y se recicla nuevamente al reactor de metátesis. El producto de la parte inferior se separa adicionalmente en un despropanizador en el que el producto en la parte superior es el propileno deseado. El producto en la parte inferior consta típicamente de butenos y algunas olefinas más pesadas. Los butenos pueden ser reciclados de nuevo al reactor de metátesis para una reacción adicional.

Ejemplos

Experimental:

El tubo del reactor de acero inoxidable tiene un diámetro interno de 10 mm. Se cargan 10 ml de catalizador, en forma de gránulos de malla 35 a 45, en el reactor tubular. Los espacios vacíos antes y después del catalizador se rellenan con granulados de SiC de 2 mm. El perfil de temperatura se controla con la ayuda de un termopar bien colocado en el interior del reactor. La temperatura del reactor se incrementa a una velocidad de 60°C/h a 550°C bajo atmosfera de aire, se mantiene durante 2 horas a 550°C y después se purga con nitrógeno. El nitrógeno se sustituye a continuación por la alimentación en las condiciones de operación indicadas. Los ensayos catalíticos se realizan en flujo descendente, con una presión de aproximadamente 1,5 bares, con una temperatura de aproximadamente 575°C y con una velocidad espacial de peso por hora (WHSV) de aproximadamente 7 h⁻¹. El análisis de los productos se lleva a cabo mediante el uso de una cromatografía de gas en línea.

Ejemplo 1

El catalizador es una zeolita modificada con fósforo (P-ZSM5), preparado de acuerdo con la siguiente receta. Se calentó con vapor una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al = 13) en forma de H a 550°C durante 6 h en 100% de H₂O. Luego, se sometieron 600 g del sólido calentado con vapor a un contacto con 114 g de una solución acuosa de H₃PO₄ (85% en peso) durante 2 horas bajo condiciones de reflujo (4 ml/1 g de zeolita) seguido por la adición de 34 g de CaCO₃. Luego, se secó la solución mediante evaporación bajo agitación vigorosa durante 3 días a 80°C. Se extruyeron 685 g de la muestra seca con 401,5 g de sol de sílice Bindzil (34% en peso de SiO₂), y 3% en peso de aditivos de extrusión. La muestra conformada contenía aproximadamente 80% en peso de zeolita. El sólido extrudido se secó a 110°C durante 16 h, y se calentó con vapor a 600°C durante 2 h.

Para el siguiente experimento, se probó una alimentación de isobutanol en mezcla con agua (relación de 95/5 % en peso), bajo una presión de 1,5 bares, con una velocidad espacial de isobutanol 7 h⁻¹ y una temperatura de aproximadamente 575°C. La tabla 1 presenta el rendimiento promedio del catalizador durante 40 horas en la corriente. Los resultados se dan en la tabla 1 con base en CH₂ y libre de coque. El catalizador no ha presentado signos de desactivación después de 90 horas en operación.

Ejemplo comparativo

El ensayo bajo las mismas condiciones sobre el mismo catalizador ha sido hecho con una mezcla de etanol/H₂O. La tabla 1 presenta el rendimiento promedio del catalizador durante 40 horas en la corriente. Los resultados se presentan en la tabla 1 con base en CH₂ y libre de coque.

Tabla 1

Alimentación	Ejemplo 1 95% en peso de i-butanol/5% en peso de H ₂ O	Comparativo 95% en peso de etanol/5% en peso de H ₂ O
P, MPa	0,2	0,2
T, °C	575	575
WHSV, h ⁻¹	7,4	7,4

(continuación)

Alimentación	Ejemplo 1 95% en peso de i-butanol/5% en peso de H ₂ O	Comparativo 95% en peso de etanol/5% en peso de H ₂ O
Conversión, %	100	100
Selectividad con base en CH ₂ , %		
Etileno	7,9	93
Propileno	33,3	2,5

Las conversiones son completas en ambos casos, pero la selectividad del propileno fue solamente aproximadamente de 2,5% usando etanol como materia prima y 33,3% usando isobutanol. Estos ejemplos ilustran que se puede producir potencialmente bio-propileno más eficiente a partir de bio-i-butanol que de bioetanol.

Ejemplo 2

El catalizador es una zeolita modificada con fósforo (P-ZSM5), preparado de acuerdo con la siguiente receta. Se calentó con vapor una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al = 13) en forma de H a 550°C durante 6 h en 100% de H₂O. Luego, se sometieron 1270 g del sólido calentado con vapor a un contacto con 241,3 g de una solución acuosa de H₃ PO₄ (85% en peso) durante 2 horas bajo condiciones de reflujo (4 ml/1 g de zeolita) seguido por la adición de 69,9 g de CaCO₃. Luego, se secó la solución mediante evaporación bajo agitación vigorosa durante 3 días a 80°C. Se extruyeron 750 g de la muestra seca con 401,5 g de sol de sílice Bindzil (34% en peso de SiO₂), y 3% en peso de aditivos de extrusión. La muestra conformada contenía aproximadamente 80% en peso de zeolita. El sólido extrudido se secó a 110°C durante 16 h, y se calentó con vapor a 600°C durante 2 h.

Para el siguiente experimento, se probó una alimentación de isobutanol en mezcla con agua (relación de 95/5 % en peso), bajo una presión de 1,5 bares, con una velocidad espacial de isobutanol 7 h⁻¹ y una temperatura de aproximadamente 575°C.

La conversión de isobutanol es completa y los principales productos son propileno y olefinas C4. La selectividad = C3 selectividad alcanza aproximadamente el 36% en peso (con base en CH₂) y la selectividad = C4 de aproximadamente 27% en peso (con base en CH₂).

La tabla 2 presenta el rendimiento promedio del catalizador durante 40 horas en la corriente.

Los resultados se presentan en la tabla 2 con base en CH₂ y libre de coque. El catalizador no ha presentado signos de desactivación después de aproximadamente 90 horas en operación.

Tabla 2

Alimentación	i-BuOH/H ₂ O 95/5% en peso
P (kPa)	0,15
T (°C)	575
WHSV (H-1)	7,4
Conversión	100
Selectividad de HC con base en CH ₂	
Etileno	10,6
Propileno	36,3
Olefinas C4	27,1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de conversión de una mezcla de alcohol (A) que comprende 20% a 100% en peso de isobutanol para producir esencialmente propileno, que comprende:
- 5 a) introducir en un reactor (A) una corriente que comprende la mezcla (A), opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte,
b) poner en contacto dicha corriente con un catalizador (A1) a una temperatura por encima de 450°C en dicho reactor (A) en condiciones eficaces para deshidratar al menos una parte del isobutanol y otros alcoholes, si es el caso, y realizar un craqueo,
10 c) recuperar de dicho reactor (A) un efluente que comprende: etileno, propileno, agua, opcionalmente alcoholes no convertidos de la mezcla (A), diversos hidrocarburos, y el componente inerte opcional de la etapa a),
15 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 con 4 átomos de carbono o más, agua y el componente inerte opcional de la etapa a),
- opcionalmente reciclar totalmente o en parte el etileno a la entrada del reactor (A), opcionalmente reciclar la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos con 4 átomos de carbono o más a la entrada del reactor (A),
20 en el que la presión parcial de los alcoholes en las etapas a) y b) es menor a 0,4 MPa.
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), dichos hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más son enviados a un segundo fraccionador para purgar los compuestos pesados.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la alimentación de alcohol se somete a purificación para reducir el contenido en iones metálicos, más particularmente en Na, Fe, K, Ca y Al.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la temperatura en el reactor de la etapa a) y b) varía de 450° a 650°C, preferiblemente de 500° a 650°C, más preferiblemente de 520° a 600°C, y aún más preferiblemente de 540°C a 590°C.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de alcohol (A) comprende de 40 a 100% en peso de isobutanol, preferiblemente de 60 a 100% de isobutanol, más preferiblemente 80 a 100% de isobutanol.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 en el que la mezcla de alcohol (A) comprende esencialmente isobutanol.
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el catalizador (A1) es un silicato cristalino que contiene al menos un anillo de 10 miembros en la estructura.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el catalizador (A1) es una zeolita modificada con P.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa adicional en la que el etileno se hace reaccionar con 2-butenos de la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más recuperados en la etapa d) para producir propileno.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que comprende una etapa adicional en la que los n-butenos de la fracción que consiste esencialmente en hidrocarburos que tienen 4 átomos de carbono o más recuperados en la etapa d) se hacen reaccionar en una autometatésis para producir propileno y pentenos.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que se obtiene isobutanol por fermentación de carbohidratos procedentes de la biomasa, o de la ruta de gas de síntesis o de la condensación Guerbet catalizada por base.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que se produce isobutanol mediante la ruta directa de 2-ceto ácido a partir de los carbohidratos que se aíslan a partir de la biomasa.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el etileno se polimeriza adicional y opcionalmente con uno o más comonómeros.
- 65 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que el propileno se polimeriza adicional y opcionalmente con uno o más comonómeros.