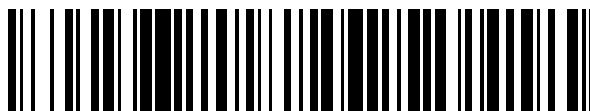


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 134**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24	(2006.01)	C07C 5/27	(2006.01)
C07C 11/00	(2006.01)	C07C 7/148	(2006.01)
C07C 11/08	(2006.01)	C07C 7/177	(2006.01)
C07C 11/09	(2006.01)		
B01J 29/06	(2006.01)		
B01J 29/40	(2006.01)		
B01J 29/85	(2006.01)		
C07C 6/04	(2006.01)		
C07C 11/06	(2006.01)		
C07C 5/25	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2011 PCT/EP2011/053905**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.09.2011 WO11113836**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11708460 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.08.2016 EP 2547639**

54 Título: **Producción de propileno mediante deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas del isobutanol sobre catalizadores ácidos seguidas de metátesis**

30 Prioridad:

27.04.2010 EP 10161125
23.04.2010 EP 10160840
09.04.2010 EP 10159463
09.04.2010 EP 10159461
15.03.2010 EP 10156537

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VERMEIREN, WALTER;
ADAM, CINDY y
MINOUX, DELPHINE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 604 134 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

Producción de propileno mediante deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas del isobutanol sobre catalizadores ácidos seguidas de metátesis

[Campo de la invención]

5 La presente invención se refiere a la producción de propileno mediante deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas de isobutanol para preparar la olefina correspondiente, que tiene sustancialmente el mismo número de átomos de carbono pero diferente estructura de esqueleto, seguidas de una etapa de metátesis. El suministro limitado y el aumento del coste del petróleo crudo han impulsado la búsqueda de procedimientos alternativos para la producción de productos de hidrocarburos tales como el propileno. El isobutanol se puede obtener mediante fermentación de carbohidratos o mediante condensación de alcoholes inferiores, obtenidos mediante fermentación de carbohidratos. La biomasa, constituida por materia orgánica procedente de organismos vivos, es la principal fuente de energía renovable del mundo.

[Antecedentes de la invención]

15 El isobutanol (2-metil-1-propanol) ha encontrado tradicionalmente aplicaciones limitadas y su uso es similar al del 1-butanol. Se ha usado como disolvente, diluyente, agente humectante, aditivo para productos de limpieza y como aditivo para tintas y polímeros. Recientemente, el isobutanol ha centrado el interés como combustible o componente de combustibles ya que muestra un elevado número de octano (Octano de Mezcla R+M/2 es 102-103) y una baja presión de vapor (RVP es 26,2-35,9 kPa [3,8-5,2 psi]).

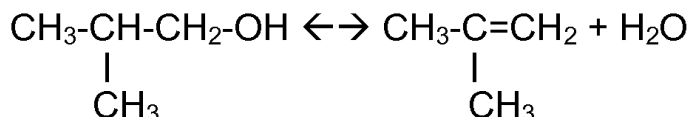
20 El isobutanol se considera con frecuencia un subproducto de la producción industrial de 1-butanol (Enciclopedia de química industrial de Ullmann, 6ª Edición, 2002). Se produce a partir de propileno mediante hidroformilación en el procedimiento Oxo (catalizador basado en Rh) o mediante carbonilación en el procedimiento Reppe (catalizador basado en Co). La hidroformilación o la carbonilación producen n-butanol e iso-butanol en proporciones que van desde 92/8 hasta 75/25. Para obtener isobutanol, se hidrogena el isobutanol sobre un catalizador metálico. El isobutanol también se puede obtener a partir del gas de síntesis (mezcla de CO, H₂ y CO₂) mediante un procedimiento similar al de Fischer-Tropsch, que da como resultado una mezcla de alcoholes superiores, si bien se produce frecuentemente la formación preferente de isobutanol (*Applied Catalysis A*, general, 186, pág. 407, 1999 y *Chemiker Zeitung*, 106, p. 249, 1982). Otra ruta adicional para obtener isobutanol es la condensación de Guerbet, catalizada con bases, de metanol con etanol y/o propanol (*J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 200, 137, 2003 y *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113-116, pág. 913, 2004).

30 Recientemente se han desarrollado nuevas rutas bioquímicas para producir selectivamente isobutanol a partir de carbohidratos. La nueva estrategia utiliza la ruta biosintética de aminoácidos altamente activos de microorganismos y desvía sus compuestos intermedios 2-cetoácidos para la síntesis de alcohol. Los 2-cetoácidos son intermedios en las rutas de biosíntesis de aminoácidos. Estos metabolitos se pueden convertir a aldehídos mediante las 2-cetoácido descarboxilasas (KDC) y después a alcoholes mediante las alcohol deshidrogenasas (ADH). Se requieren dos etapas no naturales para producir alcoholes mediante intermedios de derivación procedentes de rutas de biosíntesis de aminoácidos para la producción de alcohol (*Nature*, 451, pág. 86, 2008 y patente US 2008/0261230). Se requieren microorganismos recombinantes para potenciar el flujo de carbono hacia las síntesis de 2-cetoácidos. En la biosíntesis de valina el 2-ceto-isovalerato es un intermedio. La glucólisis de carbohidratos da como resultado piruvato que se convierte en acetolactato mediante la acetolactato sintasa. El 2,4-dihidroxiisovalerato se forma a partir del acetolactato, catalizado mediante una isomeroreductasa. Una deshidratasa convierte el 2,4-dihidroxiisovalerato en 2-ceto-isovalerato. En la siguiente etapa, una cetoácido descarboxilasa produce isobutiraldehído a partir del 2-ceto-isovalerato. La última etapa es la hidrogenación de isobutiraldehído mediante una deshidrogenasa para dar isobutanol.

45 De las rutas hacia el isobutanol descritas anteriormente, la condensación de Guerbet, la hidrogenación del gas de síntesis y la ruta del 2-cetoácido a partir de carbohidratos son rutas que pueden usar la biomasa como materia prima principal. La gasificación de la biomasa da como resultado gas de síntesis que se puede convertir en metanol o directamente en isobutanol. El etanol ya se produce a muy gran escala mediante fermentación de carbohidratos o mediante fermentación directa de gas de síntesis en etanol. Así pues, el metanol y el etanol obtenidos a partir de biomasa se pueden condensar posteriormente a isobutanol. La ruta directa del 2-cetoácido puede producir isobutanol a partir de carbohidratos que se aíslan de una biomasa. Se pueden obtener carbohidratos sencillos a partir de plantas tales como la caña de azúcar y la remolacha azucarera. Se pueden obtener carbohidratos más complejos a partir de plantas tales como el maíz, el trigo y otras plantas gramíneas. Se pueden aislar carbohidratos aún más complejos esencialmente a partir de cualquier biomasa, mediante la liberación de celulosa y hemicelulosa procedentes de las lignocelulosas.

55 A mediados de los noventa, muchas empresas petroleras intentaron producir más isobuteno para la producción de MTBE. Por tanto, se han desarrollado muchos catalizadores para la isomerización del esqueleto para la conversión de n-butenos en isobutenos (*Adv. Catal.* 44, pág. 505, 1999; *Oil & Gas Science and Technology*, 54 (1) pág. 23, 1999 y *Applied Catalysis A: General* 212, 97, 2001). Entre los catalizadores más prometedores se encuentran las

zeolitas con anillos de 10 miembros y alúminas modificadas. La isomerización inversa del esqueleto del isobuteno en n-butenos no se ha mencionado. Se conocen desde hace mucho tiempo las reacciones de deshidratación de alcoholes para producir alquenos (*J. Catal.* 7, pág. 163, 1967 y *J. Am. Chem. Soc.* 83, pág. 2847, 1961). Se pueden usar muchos catalizadores ácidos sólidos disponibles para la deshidratación de alcoholes (*Stud. Surf. Sci. Catal.* 51, pág. 260, 1989). No obstante, los usados más habitualmente son las γ -alúminas, especialmente para alcoholes de cadena más larga (con más de tres átomos de carbono). Esto se debe a que los catalizadores con mayor acidez, tales como las sílice-alúminas, los tamices moleculares, las zeolitas o los catalizadores de resina pueden promover el desplazamiento del doble enlace, la isomerización del esqueleto y otras reacciones de interconversión de las olefinas. El producto principal de la deshidratación del isobutanol catalizada con ácidos es el isobuteno:



La deshidratación de alcoholes con cuatro o más átomos de carbono sobre catalizadores ácidos sólidos se espera que vaya acompañada de una reacción de desplazamiento del doble enlace del producto alquénico. Esto se debe a que las dos reacciones se producen fácilmente y a velocidades comparables (*Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1977) pág. 169). El producto principal, el isobuteno, es muy reactivo en presencia de un catalizador ácido debido a la presencia del doble enlace unido a un carbono terciario. Esto permite una fácil protonación, ya que la estructura terciaria del carbocatión resultante es la más favorable de entre todas las posibles estructuras de carbocationes (carbocationes terciarios > secundarios > primarios). El t-butil catión resultante experimenta una fácil oligomerización/polimerización u otra sustitución electrófila sobre aromáticos o alifáticos o reacciones de adición electrófila. La reordenación del t-butil catión no es una reacción directa ya que, sin desear quedar ligado a teoría alguna, supone la formación intermedia del butil catión primario o secundario y, por tanto, la probabilidad de reacciones secundarias (sustituciones o adiciones) es muy elevada y podría disminuir la selectividad por el producto deseado.

Se ha descrito la deshidratación de butanoles sobre catalizadores de tipo alúmina (*Applied Catalysis A, General*, 214, pág. 251, 2001). Tanto el desplazamiento del doble enlace como la isomerización del esqueleto se han obtenido a muy baja velocidad espacial (o muy largo tiempo de reacción) correspondiente a una GHSV (Velocidad espacial horaria de gas = proporción de la velocidad de alimentación (g/h) con respecto al peso de catalizador (ml)) de menos de $1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$.

La patente US3365513 desvela que el wolframio sobre sílice es un catalizador de metátesis adecuado.

La patente FR2608595 desvela un procedimiento para preparar propileno mediante metátesis de 2-buteno con etileno sobre un catalizador que contiene renio soportado sobre una alúmina que contiene un portador en una zona de reacción de lecho móvil a una temperatura de 0 a 100 °C, seguida de una reoxidación del catalizador a una temperatura mayor y reusando el catalizador.

El documento EP304515 desvela un procedimiento de metátesis para hacer reaccionar 1-buteno con 2-buteno para dar propeno y pentenos, que se lleva a cabo en un aparato de destilación reactiva usando $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador.

El documento US3526676 describe la metátesis sobre MoO_3 y CoO sobre Al_2O_3 de 1-buteno con 2-buteno para dar propeno y penteno.

La patente US7473812 desvela un procedimiento para eliminar isobuteno de una mezcla de butenos mediante un procedimiento para coproducir oligómeros de buteno y éteres de terc-butilo mediante oligomerización parcial del isobuteno sobre un catalizador ácido para dar oligómeros de buteno y posterior eterificación del isobuteno restante con un alcohol en condiciones ácidas para dar éteres de terc-butilo.

La patente US615933 desvela un procedimiento para la conversión de cortes C4 o C5 a un alquil-t-butil éter o un alquil-t-amil éter y propileno mediante metátesis. La planta comprende cuatro etapas sucesivas: (i) hidrogenación selectiva de diolefinas con isomerización simultánea de las alfa-olefinas a olefinas internas, (ii) eterificación de las iso-olefinas, (3) eliminación de impurezas que contienen oxígeno, (4) metátesis de las olefinas internas con etileno.

La patente US6495732 describe un procedimiento para isomerizar mono-olefinas en corrientes de hidrocarburos alifáticos a una temperatura de 4,4 a 148,9 °C a una presión parcial de hidrógeno baja en el intervalo de aproximadamente $6,9\cdot 10^{-4}$ MPa a menos de 0,5 MPa a una presión de 0,1 a 2,5 MPa en un reactor de columna de destilación que contiene un catalizador de hidrogenación que funciona como componente de una estructura de destilación, tal como PdO soportado revestido de una malla de alambre tubular. No se produce esencialmente la hidrogenación de las mono-olefinas.

El documento US4469911 desvela un procedimiento para la oligomerización de isobuteno en presencia de una resina de intercambio catiónico de lecho fijo a una temperatura en el intervalo de 30° a 60 °C y una LHSV de 2,5 a 12 h^{-1} .

El documento US5895830 describe una selectividad por el dímero potenciada de un procedimiento de oligomerización de buteno usando un catalizador de SPA (ácido fosfórico soportado), mediante dilución de la alimentación de buteno con una corriente pesada saturada que comprende parafinas que tienen un número de átomos de carbono de al menos 8.

- 5 El documento US5877372 desvela la dimerización de isobuteno en presencia de diluyente de isooctano y alcohol terc-butílico (al menos un 1 % en peso y, preferentemente, de un 5 a un 15 % en peso), sobre una resina de intercambio iónico de tipo ácido sulfónico tal como Amberlyst A-15, Dowex 50 o similares, a temperaturas en el intervalo de 10 °C a 200 °C, y presiones en el intervalo de 0,34 a 3,44 MPa. Se sugiere que el alcohol terc-butílico mejora la selectividad de la formación de dímeros y reduce la formación de trímeros y oligómeros mayores.
- 10 El documento US6689927 describe un procedimiento de oligomerización de buteno a baja temperatura que tiene selectividad mejorada por la dimerización y selectividad mejorada por el isómero preferente 2,4,4-trimetilpenteno, producido llevando a cabo la oligomerización en presencia de un catalizador de SPA a una temperatura por debajo de 112 °C en presencia de un diluyente de hidrocarburo saturado que tiene un número de átomos de carbono de al menos 6.
- 15 La patente US7220886 desvela un procedimiento para la producción de propileno a partir de la metátesis de etileno y 2-buteno, en el que una corriente C4 mixta se trata en primer lugar para enriquecer y separar el 2-buteno del 1-buteno y el isobuteno, y la destilación fraccionada simultánea del 2-buteno y el isobuteno para proporcionar la alimentación de 2-buteno para la metátesis con etileno. Además, la corriente C4 mixta se puede tratar para eliminar los mercaptanos y dienos antes del enriquecimiento del 2-buteno.
- 20 El documento US6686510 desvela un procedimiento para el pretratamiento de una alimentación de metátesis y la formación de un producto de isobuteno de alta pureza. La corriente C4 olefínica se hidrogena selectivamente para eliminar dienos y butinos y se destila después en una columna de destilación reactiva que incorpora un catalizador para la hidroisomerización del buteno-1 en buteno 2.

25 La solicitud de patente internacional WO2005-110951 describe un procedimiento para la producción de propileno mediante metátesis de n-butenos que se han obtenido mediante isomerización del esqueleto del isobuteno que se produce a partir del t-butanol mediante deshidratación.

30 El documento EP 2 090 561 describe un procedimiento para la deshidratación de al menos un alcohol a fin de preparar al menos una olefina, que comprende: introducir en un reactor una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor, recuperar de dicho reactor una corriente (B) que contiene olefina, en el que el catalizador es un silicato cristalino que tiene una relación Si/Al de al menos aproximadamente 100, la WHSV de los alcoholes es de al menos 4 h⁻¹, y la temperatura varía de 280 °C a 450 °C.

El documento EP 2 108 634 desvela un procedimiento para la deshidratación de alcoholes sobre silicatos cristalinos.

35 La reacción de metátesis (co-metátesis) entre etileno y buteno-2 permite producir propileno a partir de n-butenos. Sin embargo, la presencia de isobuteno se ha de minimizar en una reacción de metátesis ya que el isobuteno da como resultado hidrocarburos más pesados y, por tanto, una pérdida del buteno-2 potencial que puede producir más propileno. Lo que sigue muestra diversas reacciones de metátesis:

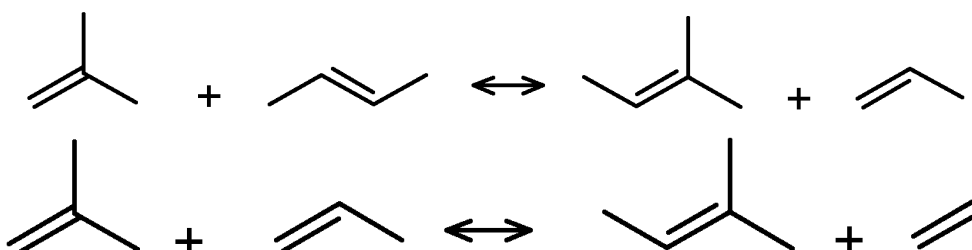
Co-metátesis

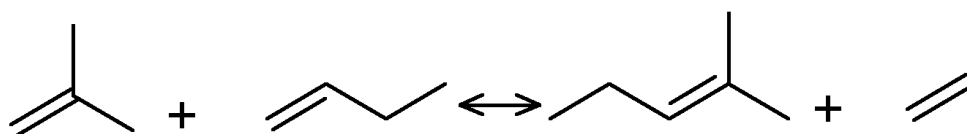


40 Autometátesis



Formación de hidrocarburos pesados durante la metátesis en presencia de isobuteno





Los catalizadores basados en wolframio son unos de los catalizadores más preferentes en la industria. En particular, los documentos US4575575 y *Journal of Molecular Catalysis*, Vol. 28, p. 117 (1985) describen la reacción de metátesis entre etileno y 2-buteno a 330 °C sobre un catalizador de óxido de wolframio soportado sobre sílice, siendo la conversión del buteno solamente del 31 %, mientras que cuando se usa óxido de magnesio como co-catalizador, la conversión aumenta hasta el 67 %. Asimismo, el documento US4754098 comunica que para la reacción de metátesis a 330 °C, el uso de óxido de magnesio soportado sobre γ -alúmina aumenta la conversión del buteno hasta el 75 %. También se comunica en el documento US4684760 que se puede usar una temperatura inferior de 270 °C (la conversión del buteno se mantiene al 74 %) cuando tanto el óxido de magnesio como el hidróxido de litio están soportados sobre γ -alúmina.

Se han propuesto diversas técnicas para eliminar el isobuteno aguas arriba de un reactor de metátesis. Una primera técnica es la conversión del isobuteno en metil t-butil éter o etil t-butil éter mediante reacción con metanol o etanol, respectivamente, sobre catalizadores de tipo ácido. Los éteres se pueden usar como componentes de la gasolina. Una segunda técnica es la conversión del isobuteno en oligómeros sobre catalizadores de tipo ácido. Los oligómeros, principalmente isooctenos e isododecenos, se pueden usar como componentes de la gasolina, bien como tales o bien tras su hidrogenación. Una tercera técnica es la hidratación catalítica del isobuteno en alcohol butílico terciario sobre catalizadores de tipo ácido. Una cuarta técnica es la destilación de la fracción C4 en un dispositivo de superfraccionamiento. Puesto que los puntos de ebullición del isobuteno y el 1-buteno están muy próximos, esta se puede efectuar en una columna de destilación catalítica que convierte el 1-buteno de modo continuo en 2-buteno sobre un catalizador, siendo este último significativamente más pesado que el isobuteno por lo que va al fondo de la torre de destilación. En un procedimiento preferente el isobuteno se elimina mediante destilación catalítica combinando hidroisomerización y superfraccionamiento. La hidroisomerización convierte el 1-buteno en 2-buteno, y el superfraccionamiento elimina el isobuteno, dejando una corriente de 2-buteno relativamente pura. La ventaja de convertir el 1-buteno en 2-buteno en este sistema es que el punto de ebullición del 2-buteno (1 °C para el isómero trans, 4 °C para el isómero cis) está más alejado del punto de ebullición del isobutileno (-7 °C) que del 1-buteno (-6 °C), haciendo más fácil, por tanto, la eliminación del isobuteno mediante superfraccionamiento, y a menor coste y evitando la pérdida de 1-buteno en el producto de cabeza con el isobutileno. El catalizador de isomerización, situado en la columna de destilación, puede ser cualquier catalizador que tenga actividad de isomerización en las condiciones normales de la columna de destilación. Catalizadores preferentes son catalizadores que contienen paladio que son conocidos por isomerizar mono-olefinas en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno. Con frecuencia, al mismo tiempo, se pueden convertir trazas de diolefinas en mono-olefinas en presencia de hidrógeno.

Se ha descubierto ahora que la deshidratación de isobutanol y la isomerización del esqueleto del resto isobutilo del isobutanol se pueden llevar a cabo simultáneamente y que la mezcla resultante de isobuteno y n-butenos se puede empobrecer opcionalmente en isobutenos, de modo que los n-butenos restantes se pueden usar eficazmente en la metátesis con etileno o en una autometátesis para producir propileno.

También es parte de la presente invención que en el caso de que se produzca una fracción enriquecida en isobuteno mediante destilación, que esta fracción de isobuteno se pueda convertir posteriormente en n-butenos mediante reciclado de la misma en el reactor de la deshidratación/isomerización simultáneas.

Se ha descubierto que para la deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas del isobutanol, tienen muchas ventajas los silicatos cristalinos del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON con Si/Al superior a 10, o un silicato cristalino desaluminado del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON con Si/Al superior a 10, o un silicato cristalino modificado con fósforo del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON con Si/Al superior a 10, o tamices moleculares del tipo silicoaluminonafosfato del grupo AEL, o alúmina de silicato, zirconato, titanato o fluorada.

Dicha deshidratación se puede efectuar con una WHSV (Velocidad espacial horaria por peso = proporción de la velocidad de flujo de la alimentación (g/h) con respecto al peso de catalizador) de al menos 1 h⁻¹, a una temperatura de 200 a 600 °C y usando una composición de isobutanol-diluyente con de un 30 a un 100 % de isobutanol a una presión total de operación de 0,05 a 1,0 MPa.

A modo de ejemplo, en la deshidratación/isomerización del isobutanol sobre una ferrierita que tiene una relación Si/Al de 10 a 90 y con una WHSV de al menos 2 h⁻¹ para preparar n-butenos además de isobuteno, la conversión del isobutanol es de al menos un 98 % y frecuentemente de un 99 %, ventajosamente el rendimiento de butenos (isobutenos y n-butenos) es de al menos un 90 %, la selectividad por los n-butenos está entre el 5 % y el equilibrio

termodinámico en las condiciones de reacción dadas.

La conversión del isobutanol es la relación (isobutanol introducido en el reactor - isobutanol que sale del reactor)/(isobutanol introducido en el reactor).

5 El rendimiento de n-butenos es la relación, en base carbono, (n-butenos que salen del reactor)/(isobutanol introducido en el reactor).

La selectividad por los n-butenos es la relación, en base carbono, (n-butenos que salen del reactor)/(isobutanol convertido en el reactor).

10 La deshidratación/isomerización simultáneas del isobutanol da como resultado una mezcla de n-butenos (but-1-eno y but-2-eno) e isobuteno. De acuerdo con la presente invención, se obtiene con frecuencia una composición próxima al equilibrio termodinámico mientras se mantiene el alto rendimiento de butenos totales. El equilibrio termodinámico para los n-butenos varía entre un 50 y un 65 % y para el isobuteno entre un 35 y un 50 % dependiendo de las condiciones de operación. Una ventaja importante de la presente invención es que la composición se parece a la composición de un refinado I del corte C4 obtenido de una unidad de craqueo con vapor de nafta. El refinado I se obtiene retirando butadieno del corte C4 bruto producido en una unidad de craqueo con vapor de nafta. Las composiciones normales son: 35-45 % de isobuteno, 3-15 % de butanos y el restante 52-40 % de n-butenos. Dicho producto de la deshidratación/isomerización simultáneas puede sustituir fácilmente el uso del refinado I en plantas petroquímicas existentes. Esto se traduce en que la inversión de capital se puede minimizar y en que los derivados de tales mezclas isobuteno/n-butenos se pueden producir, por tanto, a partir de fuentes renovables en lugar de fuentes fósiles simplemente sustituyendo el refinado I de origen fósil por el producto de la presente invención.

20 El documento EP 2090561 A1 describe la deshidratación de un alcohol sobre silicatos cristalinos para producir la olefina correspondiente. Se mencionan el etanol, el propanol, el butanol y el feniletanol. Sólo el etanol se usa en los ejemplos. No se menciona nada sobre el isobutanol y la isomerización del mismo.

[Breve resumen de la invención]

25 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de propileno en el que en una primera etapa el isobutanol se somete a una deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas para preparar sustancialmente las olefinas correspondientes, que tienen el mismo número de átomos de carbono y que consisten esencialmente en una mezcla de n-butenos e isobuteno, y en una segunda etapa los n-butenos se someten a metátesis, comprendiendo dicho procedimiento:

- 30 a) introducir en un reactor una corriente (A) que comprende isobutanol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte,
 b) poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en condiciones eficaces para deshidratar e isomerizar el esqueleto de al menos una porción del isobutanol a fin de preparar una mezcla de n-butenos e isobuteno,
 35 c) recuperar de dicho reactor una corriente (B), eliminar el agua, el componente inerte, si lo hubiera, y el isobutanol sin convertir, si lo hubiera, para obtener una mezcla de n-butenos e isobuteno,
 d) fraccionar dicha mezcla para producir una corriente de n-butenos (N) y para eliminar la parte esencial de isobuteno opcionalmente reciclado con la corriente (A) al reactor de deshidratación/isomerización de la etapa b),
 e) enviar la corriente (N) a un reactor de metátesis y poner en contacto la corriente (N) con un catalizador en dicho reactor de metátesis, opcionalmente en presencia de etileno, en condiciones eficaces para producir
 40 propileno,
 f) recuperar de dicho reactor de metátesis una corriente (P) que comprende esencialmente propileno, n-butenos sin reaccionar, hidrocarburos pesados, opcionalmente etileno sin reaccionar,
 g) fraccionar la corriente (P) para recuperar el propileno y opcionalmente reciclar los n-butenos sin reaccionar y el etileno sin reaccionar al reactor de metátesis.

45 En una primera realización, la WHSV del isobutanol es de al menos 1 h^{-1} y el catalizador en el reactor de deshidratación/isomerización es capaz de efectuar simultáneamente la deshidratación y la isomerización del esqueleto del buteno.

50 En una segunda realización, sea cual sea la WHSV del isobutanol, la temperatura varía de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y el catalizador en el reactor de deshidratación/isomerización es capaz de efectuar simultáneamente la deshidratación y la isomerización del esqueleto del buteno.

El catalizador de deshidratación/isomerización es un silicato cristalino del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON con Si Si/Al superior a 10,
 o un silicato cristalino desaluminado del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON con Si Si/Al superior a 10,
 55 o un silicato cristalino modificado con fósforo del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON con Si/Al superior a 10,
 o tamices moleculares del tipo silicoaluminofosfato del grupo AEL,
 o alúmina de silicato, zirconato o titanato o fluorada.

No se alejaría del alcance de la invención si la materia prima de isobutanol comprende uno o más de los otros alcoholes C4 tales como 2-butanol, butanol terciario y n-butanol. Ventajosamente, el isobutanol es el componente principal entre los alcoholes de la materia prima, esto significa que la proporción de isobutanol con respecto a todos los alcoholes C4 en la materia prima es de aproximadamente el 42 % o superior. Más ventajosamente, la proporción anterior es del 70 % o, más preferentemente, del 80 % o superior. Por supuesto, si la proporción de isobutanol es demasiado baja la invención es de poco interés, ya que la deshidratación se debería realizar mejor sin la isomerización del esqueleto simultánea y hay un montón de catalizadores en el estado de la técnica capaces de deshidratar el isobutanol, el 2-butanol y el n-butanol para producir los n-butenos correspondientes. La deshidratación del butanol terciario a isobuteno seguida de la isomerización del esqueleto de al menos una parte del butanol terciario se describe en el documento WO 2005110951.

En una realización específica, la mezcla de n-butenos e isobuteno se fracciona en una corriente rica en isobuteno y una corriente rica en n-butenos o el isobuteno se transforma selectivamente en un producto fácilmente separable (isooctenos, isododecenos, t-butanol, MTBE o ETBE). La corriente rica en isobuteno se puede reciclar de nuevo al reactor de deshidratación/isomerización simultáneas para producir más n-butenos.

Los n-butenos se envían al reactor de metátesis en el que se convierten en propileno mediante autometátesis o se envían al reactor de metátesis en el que se convierten en propileno en presencia de etileno añadido.

En una realización específica, la corriente de n-butenos (N) de la etapa d) comprende menos del 10 % en peso de isobuteno, preferentemente menos del 5 % en peso.

En una realización específica, en el fraccionamiento de la etapa d) el isobuteno se elimina mediante oligomerización selectiva del isobuteno. Dicha oligomerización produce de modo ventajoso principalmente isooctenos e isododecenos.

En una realización específica, en el fraccionamiento de la etapa d) el isobuteno se elimina mediante eterificación selectiva con metanol o etanol.

En una realización específica, en el fraccionamiento de la etapa d) el isobuteno se elimina mediante hidratación selectiva a t-butanol. Opcionalmente dicho t-butanol se recicla al reactor de deshidratación/isomerización de la etapa b).

En una realización específica, la metátesis se lleva a cabo como una autometátesis con solo butenos como materia prima.

En una realización específica, la corriente de n-butenos (N) recuperada en la etapa d) se envía a una unidad de isomerización para producir una corriente de n-butenos con un contenido reducido de 1-buteno y un contenido potenciado de 2-buteno, después dicha corriente se envía al reactor de metátesis.

En una realización específica, el fraccionamiento de la etapa d) se efectúa mediante una columna de destilación catalítica en la que la parte esencial del 1-buteno se isomeriza a 2-buteno, el isobuteno se recupera como producto de cabeza y el 2-buteno se recupera en las fracciones pesadas de dicha columna. Ventajosamente el isobuteno se recicla al reactor de deshidratación/isomerización de la etapa b).

En una realización específica, la metátesis se lleva a cabo añadiendo etileno a los butenos. Ventajosamente los butenos son esencialmente 2-buteno.

[Descripción detallada de la invención]

Por lo que respecta a la corriente (A), el isobutanol se puede someter a deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas solo o mezclado con un medio inerte. El componente inerte es cualquier componente con tal de que no se convierta sustancialmente sobre el catalizador. Debido a que la etapa de deshidratación es endotérmica, el componente inerte se puede usar como vector de energía. El componente inerte permite reducir la presión parcial del isobutanol y otros intermedios de reacción y reducirá, por tanto, reacciones secundarias como la oligomerización/polimerización. El componente inerte se puede seleccionar entre agua, nitrógeno, hidrógeno, CO₂ e hidrocarburos saturados. Puede ser que algunos de estos componentes inertes estén ya presentes en el isobutanol ya que se usaron o se produjeron conjuntamente durante la producción de isobutanol. Ejemplos de componentes inertes que pueden estar ya presentes en el isobutanol son el agua y el CO₂. El componente inerte se puede seleccionar entre hidrocarburos saturados que tienen hasta 10 átomos de carbono, y naftenos. 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 preferentemente pentano. Un ejemplo de componente inerte puede ser cualquier componente saturado individual, una mezcla sintética de componentes saturados individuales, así como algunas corrientes de refinería equilibradas tales como nafta directa, butanos, etc. Ventajosamente, el componente inerte es un hidrocarburo saturado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono y es preferentemente pentano. Las proporciones en peso del isobutanol y el componente inerte respectivamente son, por ejemplo, 30-100/70-0 (siendo el total 100). La corriente (A) puede ser líquida o gaseosa.

Por lo que respecta al reactor para la deshidratación/isomerización simultáneas, este puede ser un reactor de lecho fijo, o un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluidizado. Un reactor de lecho fluidizado normal es uno del tipo FCC utilizado para el craqueo catalítico de lecho fluidizado en las refinerías de petróleo. Un reactor de lecho móvil normal es del tipo de reformado catalítico continuo. La deshidratación/isomerización simultáneas pueden efectuarse continuamente en una configuración de reactor de lecho fijo utilizando un par de reactores paralelos "oscilantes". Se ha encontrado que los diversos catalizadores preferentes de la presente invención exhiben una alta estabilidad. Esto permite efectuar el procedimiento de deshidratación de forma continua en dos reactores paralelos "oscilantes", en los que cuando un reactor está funcionando, el otro reactor está siendo sometido a una regeneración del catalizador. El catalizador de la presente invención también se puede regenerar varias veces.

La deshidratación/isomerización simultáneas se pueden llevar a cabo continuamente en un reactor de lecho móvil en el que el catalizador circula desde una zona de reacción hasta una zona de regeneración y al contrario, con un tiempo de residencia del catalizador en la zona de reacción de al menos 12 horas. En cada zona, el catalizador se comporta esencialmente como en un reactor de lecho fijo aunque el catalizador se mueve lentamente, por gravedad o neumáticamente, a través de la zona respectiva. El uso de una reacción de lecho móvil permite lograr una operación continua sin intercambio de la materia prima y el gas de regeneración de un reactor a otro. La zona de reacción recibe continuamente la materia prima mientras que la zona de regeneración recibe continuamente el gas de regeneración.

La deshidratación/isomerización simultáneas se pueden llevar a cabo continuamente en un reactor de lecho fluidizado en el que el catalizador circula desde una zona de reacción hasta una zona de regeneración y al contrario, con un tiempo de residencia del catalizador en la zona de reacción inferior a 12 horas. En cada zona el catalizador está en un estado fluidizado y exhibe tal forma y tamaño que permanece fluidizado en el flujo de la materia prima y los productos de reacción o en el gas de regeneración. El uso de un reactor de lecho fluidizado permite regenerar muy rápidamente el catalizador desactivado mediante regeneración en la zona de regeneración.

Por lo que respecta a la presión para la deshidratación/isomerización simultáneas, esta puede ser cualquier presión aunque es más fácil y económico operar a presión moderada. A modo de ejemplo, la presión del reactor varía de 0,5 a 10 bar absolutos (50 kPa a 1 MPa), ventajosamente de 0,5 a 5 bar absolutos (50 kPa a 0,5 MPa), más ventajosamente de 1,2 a 5 bar absolutos (0,12 MPa a 0,5 MPa) y preferentemente de 1,2 a 4 bar absolutos (0,12 MPa a 0,4 MPa). Ventajosamente la presión parcial del isobutanol es 0,1 a 4 bar absolutos (0,01 MPa a 0,4 MPa), más ventajosamente de 0,5 a 3,5 bar absolutos (0,05 MPa a 0,35 MPa).

Por lo que respecta a la temperatura para la deshidratación/isomerización simultáneas, y la primera realización, esta varía de 200 °C a 600 °C, ventajosamente de 250 °C a 500 °C, más ventajosamente de 300 °C a 450 °C. Por lo que respecta a la temperatura, y la segunda realización, esta varía de 200 °C a 600 °C, ventajosamente de 250 °C a 500 °C, más ventajosamente de 300 °C a 450 °C.

Estas temperaturas de reacción se refieren esencialmente a la temperatura promedio del lecho de catalizador. La deshidratación del isobutanol es una reacción endotérmica y requiere la aportación de calor de reacción para mantener la actividad del catalizador suficientemente elevada y desplazar el equilibrio termodinámico de deshidratación a niveles de conversión suficientemente elevados.

En el caso de los reactores de lecho fluidizado: (i) para lechos fluidizados estacionarios sin circulación de catalizador, la temperatura de reacción es sustancialmente homogénea a través del lecho de catalizador; (ii) en el caso de lechos fluidizados circulantes en los que el catalizador circula entre una sección de reacción de conversión y una sección de regeneración del catalizador, dependiendo del grado de mezcla acumulada del catalizador, la temperatura en el lecho de catalizador se aproxima a condiciones homogéneas (mucho mezcla acumulada) o se aproxima a condiciones de flujo pistón (casi sin mezcla acumulada) y, por tanto, se instalará un perfil de temperatura decreciente a medida que transcurre la conversión.

En el caso de reactores de lecho fijo o móvil, se instalará un perfil de temperatura decreciente a medida que transcurre la conversión del isobutanol. A fin de compensar la caída de temperatura y, consecuentemente, la reducción de la actividad del catalizador o de aproximarse al equilibrio termodinámico, el calor de reacción se debe introducir usando varios lechos de catalizador en serie con calentamiento intermedio del efluente del reactor desde el primer lecho a mayores temperaturas e introduciendo el efluente calentado en un segundo lecho de catalizador, etc. Cuando se usan reactores de lecho fijo, se puede usar un reactor multitubular en el que el catalizador se carga en tubos de pequeño diámetro que están instalados en una cubierta del reactor. En la cara de la cubierta, se introduce un medio de calentamiento que proporciona el calor de reacción requerido, mediante transferencia de calor, a través de la pared de los tubos del reactor al catalizador.

Por lo que respecta a la WHSV del isobutanol para la deshidratación/isomerización simultáneas, y la primera realización, esta varía ventajosamente de 1 a 30 h⁻¹, preferentemente de 2 a 21 h⁻¹, más preferentemente de 7 a 12 h⁻¹. Con respecto a la segunda realización, esta varía ventajosamente de 1 a 30 h⁻¹, más ventajosamente de 2 a 21 h⁻¹, preferentemente de 5 a 15 h⁻¹, más preferentemente de 7 a 12 h⁻¹.

Por lo que respecta a la corriente (B) para la deshidratación/isomerización simultáneas, esta comprende esencialmente agua, olefina, el componente inerte (si lo hubiera) e isobutanol sin convertir. Dicho isobutanol sin convertir se supone que es el mínimo posible. La olefina se recupera mediante medios de fraccionamiento habituales. Ventajosamente, el componente inerte, si lo hubiera, se recicla en la corriente (A) al igual que el isobutanol sin convertir, si lo hubiera. El isobutanol sin convertir, si lo hubiera, se recicla al reactor en la corriente (A).

Ventajosamente, entre los butenos la proporción de n-butenos es superior al 20 %, ventajosamente superior al 30 %, más ventajosamente superior al 40 %, preferentemente superior al 50 %.

Por lo que respecta al catalizador para la deshidratación/isomerización simultáneas, es un silicato cristalino del grupo FER (ferrierita, FU-9, ZSM-35), MWW (MCM22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), ZSM-48, MTT (ZSM-23), MFI (ZSM-5), MEL (ZSM11) o TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10),
 o un silicato cristalino desaluminado del grupo FER (ferrierita, FU-9, ZSM-35), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM49), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), ZSM-48, MTT (ZSM-23), MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11) o TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10),
 o un silicato cristalino modificado con fósforo del grupo FER (ferrierita, FU-9, ZSM-35), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ1, MCM-49), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57), ZSM-48, MTT (ZSM-23), MFI (ZSM-5), MEL (ZSM-11) o TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10),
 o un tamiz molecular de silicoaluminonafosfato del grupo AEL (SAPO-11),
 o alúmina de silicato, zirconato o titanato o fluorada.

Un catalizador preferente es un silicato cristalino del grupo FER o MFI con Si/Al superior a 10,
 o un silicato cristalino desaluminado del grupo FER o MFI con Si/Al superior a 10,
 o un silicato cristalino modificado con fósforo del grupo FER o MFI con Si/Al superior a 10,

Sobre el silicato cristalino de estructura FER (ferrierita, FU-9, ZSM-35) este puede ser el precursor laminar que se convierte en FER mediante calcinaciones.

La relación Si/Al del silicato cristalino es ventajosamente superior a 10.

El silicato cristalino es tal que la relación Si/Al varía más ventajosamente de 10 a 500, preferentemente de 12 a 250, más preferentemente de 15 a 150.

La acidez del catalizador se puede determinar por la cantidad de amoniaco residual sobre el catalizador tras el contacto del catalizador con amoniaco, el cual se adsorbe sobre los sitios ácidos del catalizador con la posterior desorción del amoniaco a elevada temperatura, medida mediante análisis de termogravimetría diferencial o análisis de la concentración de amoniaco en los gases desorbidos.

El silicato cristalino se puede someter a diversos tratamientos antes de su uso en la deshidratación que incluyen intercambio iónico, modificación con metales (de un modo no restrictivo, elementos alcalinos, alcalino-térreos, de transición o tierras raras), pasivación de la superficie exterior, modificación con compuestos de P, tratamiento con vapor, tratamiento con ácido u otros procedimientos de desaluminación, o una combinación de los mismos.

En una realización específica, el silicato cristalino se trata con vapor para eliminar el aluminio de la estructura del silicato cristalino. El tratamiento con vapor se efectúa a temperatura elevada, preferentemente en el intervalo de 425 a 870 °C, más preferentemente en el intervalo de 540 a 815 °C y a presión atmosférica y a una presión parcial de agua de 13 a 200 kPa. Preferentemente, el tratamiento con vapor se efectúa en una atmósfera que comprende de un 5 a un 100 % en volumen de vapor. La atmósfera de vapor contiene preferentemente de un 5 a un 100 % en volumen de vapor con de un 0 a un 95 % en volumen de un gas inerte, preferentemente nitrógeno. El tratamiento con vapor se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de 1 a 200 horas, más preferentemente de 4 a 10 horas. Tal como se ha indicado anteriormente, el tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura del silicato cristalino, mediante la formación de alúmina.

En una realización más específica, el silicato cristalino se desalumina mediante calentamiento del catalizador en atmósfera de vapor para eliminar el aluminio de la estructura del silicato cristalino y extracción de aluminio del catalizador poniendo en contacto el catalizador con un agente acomplejante para el aluminio a fin de eliminar de los poros de la estructura la alúmina depositada en ellos durante la etapa de tratamiento con vapor para aumentar de este modo la relación atómica de silicio/aluminio del catalizador. De acuerdo con la presente invención, el silicato cristalino disponible en el mercado se modifica mediante un procedimiento de tratamiento con vapor que reduce el aluminio tetraédrico de la estructura del silicato cristalino y convierte los átomos de aluminio en aluminio octaédrico en forma de alúmina amorfa. Aunque en la etapa de tratamiento con vapor los átomos de aluminio se eliminan químicamente de la estructura del silicato cristalino para formar partículas de alúmina, estas partículas causan una obstrucción parcial de los poros o canales en la estructura. Esto podría inhibir el procedimiento de deshidratación de la presente invención. De acuerdo con esto, tras la etapa del tratamiento con vapor, el silicato cristalino se somete a una etapa de extracción en la que la alúmina amorfa se elimina de los poros y el volumen de los microporos se recupera, al menos parcialmente. La eliminación física, mediante una etapa de lixiviación, de la alúmina amorfa de los poros mediante la formación de un complejo de aluminio soluble en agua produce el efecto global de desaluminación del silicato cristalino. De este modo, eliminando el aluminio de la estructura del silicato cristalino y eliminado después la alúmina formada en ella de los poros, el procedimiento se dirige a conseguir una desaluminación sustancialmente homogénea de todas las superficies de los poros del catalizador. Esto reduce la acidez del catalizador. La reducción de la acidez se produce idealmente de modo sustancialmente homogéneo por todos los poros definidos en la estructura del silicato cristalino. Tras el tratamiento con vapor, se lleva a cabo el procedimiento de extracción a fin de desaluminar el catalizador mediante lixiviación. El aluminio se extrae preferentemente del silicato cristalino mediante un agente acomplejante que tiende a formar un complejo soluble con

la alúmina. El agente acomplejante está preferentemente en una solución acuosa del mismo. El agente acomplejante puede comprender 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 hidroxietilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tricloraacético, ácido trifluoroacético o una sal de tal ácido (por ejemplo la sal sódica) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales. El agente acomplejante puede comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácidos halogénicos, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o sales de tales ácidos o una mezcla de tales ácidos. El agente acomplejante puede comprender también una mezcla de tales ácidos inorgánicos y orgánicos o de las sales correspondientes de los mismos. El agente acomplejante para el aluminio forma preferentemente con el aluminio un complejo soluble en agua y, en particular, elimina la alúmina que se forma durante la etapa del tratamiento con vapor del silicato cristalino.

Tras la etapa de lixiviación del aluminio, el silicato cristalino se puede lavar posteriormente, por ejemplo con agua destilada, y secar después, preferentemente a una temperatura elevada, por ejemplo de aproximadamente 110 °C. Adicionalmente, si durante la preparación de los catalizadores de la invención se han usado metales alcalinos o alcalino-térreos, el tamiz molecular se podría someter a una etapa de intercambio iónico. El intercambio iónico se efectúa convencionalmente en soluciones acuosas usando sales de amonio o ácidos inorgánicos.

Tras la etapa de desaluminación, el catalizador se calcina posteriormente, por ejemplo a una temperatura de 400 a 800 °C a presión atmosférica durante un periodo de 1 a 10 horas.

Otro catalizador adecuado para el presente procedimiento son los tamices moleculares de silicoaluminonafosfato del grupo AEL con el ejemplo característico del tamiz molecular SAPO-11. El tamiz molecular SAPO-11 está basado en el ALPO-11, que tiene esencialmente una relación Al/P de 1 átomo/átomo. Durante la síntesis se añade el precursor de silicio y la inserción del silicio en la estructura del ALPO da como resultado un sitio ácido en la superficie de los microporos del tamiz con un anillo de 10 miembros. El contenido de silicio varía de un 0,1 a un 10 % en átomos (Al + P + Si es 100).

En otra realización específica, el silicato cristalino o tamiz molecular de silicoaluminonafosfato se mezcla con un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico, y se conforma hasta la forma deseada, por ejemplo, microgránulos. El aglutinante se selecciona de modo que sea resistente a la temperatura y a otras condiciones empleadas en el procedimiento de deshidratación de la invención. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado entre arcillas, sílice, silicatos metálicos, óxidos metálicos tales como ZrO₂ y/o metales, o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Si el aglutinante que se usa junto con el silicato cristalino es por sí mismo catalíticamente activo, este puede modificar la conversión y/o la selectividad del catalizador. Materiales inactivos para el aglutinante pueden servir adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión de modo que los productos se puedan obtener económicamente y ordenadamente sin emplear otros medios para controlar la velocidad de reacción. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia al aplastamiento. Esto se debe a que, en el uso comercial, es deseable evitar que el catalizador se rompa en materiales de tipo polvo. Tales aglutinantes de arcilla u óxido se han empleado normalmente sólo con el fin de mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador. Un aglutinante particularmente preferido para el catalizador de la presente invención comprende sílice. Las proporciones relativas del material de silicato cristalino finamente dividido y la matriz de óxido inorgánico del aglutinante pueden variar ampliamente. Normalmente, el contenido de aglutinante varía de un 5 a un 95 % en peso, más característicamente de un 20 a un 75 % en peso, basado en el peso del catalizador compuesto. Tal mezcla del silicato cristalino y un aglutinante de óxido inorgánico se denomina silicato cristalino formulado. En el mezclado del catalizador con un aglutinante, el catalizador se puede formular en microgránulos, extruir en otras formas o conformar en esferas o en polvo secado por pulverización. Normalmente, el aglutinante y el silicato cristalino se mezclan conjuntamente mediante un procedimiento de mezclado. En tal procedimiento, el aglutinante, por ejemplo, sílice, en forma de un gel se mezcla con el material de silicato cristalino y la mezcla resultante se extruye en la forma deseada, por ejemplo, barras cilíndricas o multilobulares. Se pueden obtener formas esféricas en granuladores rotatorios o mediante la técnica de la gota de aceite. Se pueden preparar adicionalmente esferas pequeñas mediante secado por pulverización de una suspensión catalizador-aglutinante. Tras esto, el silicato cristalino formulado se calcina en aire o un gas inerte, normalmente a una temperatura de 200 a 900 °C durante un periodo de 1 a 48 horas.

Adicionalmente, el mezclado del catalizador con el aglutinante se puede llevar a cabo bien antes o bien después de las etapas de tratamiento con vapor y extracción.

Otra familia de catalizadores adecuados para la deshidratación y la isomerización del esqueleto simultáneas es la de las alúminas que se han modificado mediante tratamiento de la superficie con silicio, zirconio, titanio o flúor. Las alúminas se caracterizan por lo general por una distribución más bien amplia de resistencias a los ácidos y por tener sitios ácidos tanto de tipo Lewis como de tipo Bronsted. La presencia de una distribución amplia de resistencias a los ácidos hace posible la catálisis de diversas reacciones, cada una de las cuales requieren una diferente resistencia a los ácidos. Esto da como resultado frecuentemente una baja selectividad por el producto deseado. La deposición de silicio, zirconio, titanio o flúor sobre la superficie de la alúmina permite que el catalizador sea significativamente más selectivo. Para la preparación del catalizador basado en alúmina, se puede usar una alúmina comercial adecuada, preferentemente eta o gamma alúmina, con una área superficial de 10 a 500 m²/g y un contenido alcalino inferior al

0,5 %. El catalizador de acuerdo con la presente invención se prepara añadiendo de un 0,05 a un 10 % de silicio, zirconio o titanio. La adición de estos metales se puede efectuar durante la preparación de la alúmina o se pueden añadir a la alúmina existente, finalmente ya activada. La adición del metal a la alúmina durante la preparación de la alúmina se puede efectuar disolviendo el precursor metálico junto con el precursor de aluminio antes de la precipitación de la alúmina final o mediante la adición del precursor metálico al gel de hidróxido de aluminio. Un procedimiento preferente es la adición de precursores metálicos a la alúmina conformada. Los precursores metálicos se disuelven en un disolvente adecuado, ya sea acuoso u orgánico, y se ponen en contacto con la alúmina mediante impregnación húmeda incipiente o mediante impregnación húmeda o mediante contacto con un exceso de soluto durante un tiempo dado, seguido de la retirada del soluto en exceso. La alúmina también se puede poner en contacto con vapor del precursor metálico. Precursores metálicos adecuados son los haluros de silicio, zirconio o titanio, oxihaluros de zirconio o titanio; alcóxidos de silicio, zirconio o titanio; oxalatos o citratos de zirconio o titanio, o mezclas de los anteriores. El disolvente se selecciona de acuerdo con la solubilidad del precursor metálico. El contacto se puede efectuar a una temperatura de 0 °C a 500 °C, siendo lo más preferentemente de 10 °C a 200 °C. Tras el contacto, la alúmina finalmente se lava, se seca y por último se calcina en otra, para potenciar la reacción de superficie entre el silicio, zirconio o titanio y la alúmina y la retirada de los ligandos de los precursores metálicos. El uso de alúmina de silicato, zirconato o titanato o fluorada para la deshidratación e isomerización del esqueleto del isobutanol simultáneas se efectúa preferentemente en presencia de agua. La proporción en peso del agua con respecto al isobutanol varía de 1/25 a 3/1. La alúmina fluorada es conocida por sí misma y se puede preparar de acuerdo con la técnica anterior.

Por lo que respecta al uso del producto para la deshidratación/isomerización simultáneas, la mezcla de n-butenos e isobuteno puede sustituir el uso del refinado I en las refinerías o plantas petroquímicas. La Figura 1 muestra las principales aplicaciones de los n-butenos y el isobuteno. La aplicación más normal de tal mezcla es la conversión del isobuteno contenido en éteres (MTBE y ETBE), en t-butilalcohol (TBA) u oligómeros (por ejemplo, diisobutenos/tri-isobutenos), siendo todos componentes de la gasolina. Los oligómeros superiores de isobuteno se pueden usar para aplicaciones de combustibles de reactor/queroseno. El isobuteno de alta pureza se puede preparar también mediante la descomposición de éteres (craqueo inverso) o TBA (deshidratación). El isobuteno de alta pureza encuentra aplicaciones en la producción de caucho de butilo, poli-isobuteno, metacrilato de metilo, isopreno, resinas hidrocarbonadas, t-butil-amina, alquil-fenoles y t-butil-mercaptano.

Los n-butenos que no han reaccionado durante la producción de éteres o TBA y esencialmente nada o sólo hasta un grado limitado durante la oligomerización, tienen aplicaciones en la producción de sec-butanol, alquilato (adición de isobutano a butenos), poligasolina, oxo-alcoholes y propileno (metátesis con etileno o semi-metátesis entre but-1-eno y but-2-eno). Mediante superfraccionamiento o destilación extractiva o separación por absorción se puede aislar but-1-eno a partir de la mezcla de n-butenos. El but-1-eno se usa como comonomero para la producción de polietilenos, para poli-but-1-eno y n-butyl-mercaptano.

Los n-butenos se pueden separar también del isobuteno mediante destilación catalítica. Esto implica un catalizador de isomerización que está situado en la columna de destilación y que convierte de modo continuo el but-1-eno en but-2-eno, que es un componente más pesado que el but-1-eno. Al efectuar esto se produce un producto inferior rico en but-2-eno y un producto superior pobre en but-1-eno y rico en isobuteno. El producto inferior se puede usar tal como se ha descrito anteriormente. Una aplicación principal de tal corriente rica en but-2-eno es la metátesis con etileno a fin de producir propileno. Si se desea isobuteno de alta pureza, el producto superior se puede someter adicionalmente a superfraccionamiento para dar isobuteno sustancialmente puro y but-1-eno puro, o el isobuteno se puede aislar mediante la formación de éteres o TBA que se descomponen posteriormente en isobuteno puro.

La corriente rica en n-butenos se puede usar para la producción de butadieno mediante deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa.

La mezcla de isobuteno y butenos se puede enviar a una unidad de craqueo catalítico que es selectiva hacia las olefinas ligeras en el efluente, comprendiendo el procedimiento poner en contacto dicha mezcla de isobuteno y butenos con un catalizador apropiado para producir un efluente con un contenido de olefinas con menores pesos moleculares que los de la materia prima. Dicho catalizador de craqueo puede ser un silicato (de tipo MFI o MEL) o un P-ZSM5.

Por lo que respecta a la preparación de la materia prima de la metátesis, es preferente eliminar el isobuteno antes de la metátesis. Esto se puede efectuar mediante una transformación química selectiva de isobuteno o mediante destilación. Transformaciones químicas selectivas son: (i) oligomerización, (ii) eterificación o (iii) hidratación o combinaciones de las mismas. Los productos resultantes son respectivamente: (i) isooctenos para su uso en gasolina, trímeros, tetrámeros o pentámeros sustancialmente de isobuteno para su uso en combustibles de reactor o queroseno. (ii) metil t-butil éter o etil t-butil éter; (iii) t-butanol. Los oligómeros se hidrogenan opcionalmente a las parafinas correspondientes. El t-butanol se puede reciclar opcionalmente de vuelta a las secciones de las reacciones de deshidratación/isomerización del esqueleto simultáneas.

Un procedimiento de destilación preferente es la destilación catalítica durante la que se transforma de modo continuo el 1-buteno en 2-butenos de modo que se optimiza el rendimiento de 2-butenos y se minimiza la incorporación de 1-buteno con el isobuteno del producto de cabeza. El producto de cabeza rico en isobuteno se puede reciclar de vuelta a las secciones de las reacciones de deshidratación/isomerización del esqueleto simultáneas.

Por lo que respecta al catalizador de metátesis, pueden ser adecuados tres tipos de catalizadores que contienen metal para efectuar la reacción de desproporción. La reacción de co-metátesis del etileno con el buteno-2 o de autometátesis de una mezcla de 1-buteno y 2-buteno se puede catalizar mediante tres óxidos metálicos que están dispersados sobre portadores: mediante óxidos de molibdeno (opcionalmente en combinación con cobalto y renio), de wolframio o de renio.

Un primer tipo de catalizador es renio soportado sobre un portador que contiene alúmina. El contenido de renio puede ser del 0,5 al 15 % en peso. El catalizador de renio antes de su uso se trata térmicamente a una temperatura de al menos 400 °C, preferentemente de al menos 500 °C. Opcionalmente el catalizador se puede activar antes de su uso en mediante tratamiento con compuestos de alquil-boro, alquil-aluminio, o alquil-estaño. El óxido de renio se deposita sobre un sustrato que comprende un óxido refractario que contiene al menos alúmina que exhibe una naturaleza ácida tal como, por ejemplo, alúmina, sílice-alúmina o zeolitas.

A modo de ejemplos preferentes, los catalizadores comprenden heptóxido de renio que se deposita sobre una gamma-alúmina, tal como los descritos en el documento US4795734. El contenido de renio puede ser del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 15 % en peso.

Los catalizadores que comprenden heptóxido de renio que se deposita sobre una alúmina se pueden modificar también mediante la adición de un óxido metálico. Se puede añadir de un 0,01 a un 30 % en peso de al menos un óxido metálico del grupo del niobio o el tantalio de acuerdo con el documento FR2709125. El documento FR2740056 describe que se puede añadir de un 0,01 a un 10 % en peso de aluminio de un compuesto de fórmula $(RO)_qAlR'_r$, en la que R es un radical hidrocarbilo con de 1 a 40 átomos de carbono, R' es un radical alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, y q y r son igual a 1 o 2, con q + r igual a 3.

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

Un segundo tipo de catalizador es wolframio soportado sobre un portador de sílice. El contenido de wolframio puede ser del 1 al 15 % en peso. El catalizador basado en wolframio se somete a tratamiento térmico antes de su uso a al menos 300 °C, preferentemente a al menos 500 °C. El catalizador se puede activar adicionalmente mediante tratamiento con hidrógeno, monóxido de carbono o mediante etileno.

Los catalizadores basados en wolframio se usan ventajosamente en combinación con un co-catalizador. Ejemplos de co-catalizadores usados en la invención incluyen compuestos de metal que pertenecen al Grupo Ia (metales alcalinos), el Grupo IIa (metales alcalino-térreos), el Grupo IIb y el Grupo IIIa de la tabla periódica o combinaciones de los últimos. Litio, sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, zinc, lantano e itrio son los preferentes. Estos metales se usan generalmente en forma de óxidos, como tales o depositados sobre un portador o en forma de óxidos mixtos. Ejemplos de estos últimos son las hidrotalcitas que son hidróxidos de aluminio y magnesio de doble capa, y soluciones sólidas de óxido de aluminio y óxido de magnesio obtenidas mediante calcinación de la hidrotalcita correspondiente. Los óxidos, óxidos mixtos, hidróxidos, hidróxidos dobles, nitratos y acetatos de los metales pueden estar soportados sobre portadores que tienen una gran área superficial.

Las patentes US4575575, US4754098 y US4684760 describen que el óxido de magnesio se usa esencialmente como co-catalizador. En cualquiera de los documentos US4575575, US4575575, US4754098, US4754098 y US488760, se menciona que el óxido de magnesio contiene un promotor como componente esencial.

El portador para el co-catalizador es preferentemente un compuesto que no posee acidez ya que los sitios ácidos pueden inducir la oligomerización de las olefinas. Ejemplos preferentes de los portadores para la co-catalizadores incluyen carbono, zeolitas básicas, γ -alúmina, sílice, silicatos alcalinos o alcalino-térreos, aluminio-fosfatos, zirconia y titanía. La cantidad de co-catalizador óxido metálico depositado sobre el portador está generalmente en el intervalo del 0,01 al 40 % en peso, y está preferentemente en el intervalo del 0,1 al 20 % en peso. El compuesto metálico para preparar el co-catalizador se puede soportar sobre el portador mediante diversos procedimientos. Precursores metálicos pueden ser cualquier sal como, por ejemplo, nitratos, haluros, oxihaluros o hidróxidos. También se pueden usar como precursores compuestos alcoxi (RO). El material de partida se disuelve en un disolvente adecuado, preferentemente una solución acuosa, y el portador se impregna con la misma. El exceso de disolvente, si lo hubiera, se evapora después a sequedad, y el residuo se calcina a una temperatura de 300 °C o superior en atmósfera de oxígeno.

Cuando el portador se prepara a partir de una sal metálica o de precursores alcoxi, se puede usar un procedimiento de co-precipitación. Para ello, las sales metálicas o los precursores alcoxi tanto del portador como del metal activo catalítico se mezclan y se hacen precipitar simultáneamente.

Las formas del co-catalizador pueden ser esencialmente cualquier forma tal como formas esféricas, formas cilíndricas, formas extruidas y microgránulos. Es preferente que la forma de las partículas sea tal que el co-catalizador se pueda mezclar fácilmente con el catalizador de metátesis o se pueda instalar por encima o por debajo del lecho catalítico que contiene el catalizador de metátesis.

En el procedimiento de metátesis la proporción en peso del co-catalizador con respecto al catalizador de metátesis es ventajosamente de a 0,1 a 15, preferentemente de 1 a 8.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que el co-catalizador debido a su naturaleza básica exhibe dos actividades:

(i) la isomerización de las alfa-olefinas en olefinas internas, éstas últimas darán como resultado en la reacción de desproporción con etileno, la alfa-olefina más corta deseada, específicamente propileno, (ii) la captura de venenos para la metátesis tal como cualquier compuesto que tenga cierta naturaleza ácida tal como CO₂, H₂S, H₂O etc.

5 Cuando el catalizador de metátesis y el co-catalizador se empaquetan en un reactor de flujo de lecho fijo, se puede cargar una mezcla física del catalizador de metátesis y el co-catalizador tal como se describe en *Journal of Molecular Catalysis*, Volumen 28, página 117 (1985), o una capa del co-catalizador se puede empaquetar encima del catalizador de metátesis. Además, se puede usar una combinación de estos procedimientos.

10 Un tercer tipo de catalizador es molibdeno soportado sobre un portador de alúmina o sílice. Catalizadores basados en óxido de molibdeno adecuados se desvelan en los documentos US3658927 y US4568788. El catalizador de desproporción de la presente invención se prepara usando al menos uno de molibdeno, opcionalmente combinado con cobalto o renio, soportado sobre un soporte de óxido inorgánico. El soporte de óxido inorgánico comprende una cantidad sustancial de sílice o alúmina. Óxidos refractarios sintéticos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-titania, alúmina-titania, alúmina-magnesia, óxido de boro-alúmina-sílice, alúmina-zirconia, óxido de torio y sílice-titania-zirconia. El molibdeno, opcionalmente en combinación con cobalto o renio, se puede dispersar sobre un soporte de óxido inorgánico mediante cualquier procedimiento convencional tal como impregnación, mezclado en seco, intercambio iónico, co-precipitación. Por ejemplo, la alúmina se puede impregnar con una solución acuosa que contiene sales de molibdeno, tales como heptamolibdato de amonio o dimolibdato de amonio. Una vez que el molibdeno se ha dispersado sobre el portador, se calcina a al menos 300 °C y, antes de su uso en la reacción de metátesis, se puede activar poniéndolo en contacto con compuestos de alquil-boro, alquil-aluminio, o alquil-estaño. El compuesto metálico para la preparación del catalizador de metátesis basado en molibdeno, renio o wolframio se puede soportar sobre el portador mediante varios procedimientos. Precursores metálicos pueden ser cualquier sal como, por ejemplo, nitratos, haluros, oxihaluros o hidróxidos. También se pueden usar como material de partida poliacidos o isopoliacidos, o las correspondientes sal de amonio del poliacido o sal de amonio del isopoliacido. También se pueden usar como precursores compuestos alcoxi (RO). El material de partida se disuelve en un disolvente adecuado, preferentemente una solución acuosa, y el portador se impregna con la misma. El exceso de disolvente, si lo hubiera, se evapora después a sequedad, y el residuo se calcina a una temperatura de 300 °C o superior en atmósfera de oxígeno.

20 Cuando el portador se prepara a partir de una sal metálica o de precursores alcoxi, se puede usar un procedimiento de co-precipitación. Para ello, las sales metálicas o los precursores alcoxi tanto del portador como del metal activo catalítico se mezclan y se hacen precipitar simultáneamente.

25 El portador se forma generalmente en cualquier forma esencialmente tales como formas esféricas, formas cilíndricas, formas extruidas y microgránulos. El tamaño de las partículas conformadas está relacionado con el tipo de reactor y está generalmente en el intervalo de 0,01 a 10 mm.

30 La actividad del catalizador de metátesis disminuye generalmente por compuestos polares tales como humedad, dióxido de carbono, monóxido de carbono, compuestos dieno, compuestos de azufre y nitrógeno, alcoholes, aldehídos y compuestos carboxílicos. De acuerdo con esto, las olefinas usadas como materia prima preferentemente deberían purificarse de impurezas. Tales impurezas se eliminan mediante destilación, adsorción, extracción o lavado. Otros materiales usados durante el procedimiento tales como gas nitrógeno y gas hidrógeno que se han introducido en el reactor, necesitan también una purificación exhaustiva. Con frecuencia es necesario nitrógeno para purgar reactores de humedad, agentes reductores (monóxido de carbono, etileno o hidrógeno) y los residuos resultantes procedentes de esta reducción.

35 Los adsorbentes más adecuados para ser usados son la γ -alúmina o la alúmina activada, que es particularmente adecuada para la eliminación de sustancias polares tales como agua, mercaptanos, aldehídos y alcoholes. Asimismo, adsorbentes basados en óxido de magnesio son adecuados para la eliminación no sólo de sustancias polares tales como agua y similares, sino también de sustancias ácidas tales como dióxido de carbono, ácidos orgánicos y similares. Asimismo, compuestos de zeolita, por ejemplo, tamices moleculares 4A, 5A, 13X y similares, no sólo son excelentes en cuanto a la adsorción de sustancias polares neutras tales como agua y similares, sino que también son eficaces en la adsorción de compuestos básicos debido a sus propiedades ácidas. Ejemplos adecuados no limitantes de zeolitas usadas son las del tipo A, el tipo X, el tipo Y, el tipo USY, el tipo ZSM-5 y similares.

40 Asimismo, la actividad del catalizador de metátesis se puede aumentar o estabilizar adicionalmente en presencia de hidrógeno. La cantidad de hidrógeno en la materia prima combinada de olefinas (butenos y etileno) está ventajosamente en el intervalo del 0,1 al 10 % en volumen, preferentemente del 0,2 al 5 % en volumen.

45 La reacción de metátesis se puede llevar a cabo en fase líquida, fase gaseosa, y en fase gaseosa-líquida mixta, que se determina por la presión y la temperatura de reacción. El catalizador basado en renio actúa preferentemente a una temperatura entre 0 y 150 °C a una presión para mantener la materia prima en estado líquido. El catalizador basado en molibdeno actúa preferentemente a una temperatura entre 100 y 250 °C en fase gaseosa a una presión de 0,1 a 3 MPa. El catalizador basado en wolframio actúa preferentemente a una temperatura entre 150 y 400 °C en fase gaseosa a una presión de 0,5 a 3,5 MPa. La metátesis se puede realizar de modo continuo en una configuración de reactor de lecho fijo usando un par de reactores paralelos "oscilantes", con tal de que el catalizador exhiba una estabilidad suficiente de al menos 2 días. Esto permite que el procedimiento de metátesis se pueda realizar de modo continuo en dos reactores paralelos "oscilantes", en los que cuando un reactor está funcionando; el otro reactor está siendo sometido a una regeneración del catalizador. Cuando la estabilidad del catalizador es menor de aproximadamente 2 días, la metátesis se puede llevar a cabo de modo continuo un reactor de lecho móvil en el

que el catalizador circula desde una zona de reacción hasta una zona de regeneración y al contrario, con un tiempo de residencia del catalizador en la zona de reacción de al menos 5 horas. En cada zona, el catalizador se comporta esencialmente como en un reactor de lecho fijo aunque el catalizador se mueve lentamente, por gravedad o neumáticamente, a través de la zona respectiva. El uso de una reacción de lecho móvil permite lograr una operación continua sin intercambio de la materia prima y el gas de regeneración de un reactor a otro. La zona de reacción recibe continuamente la materia prima mientras que la zona de regeneración recibe continuamente el gas de regeneración.

La metátesis se puede efectuar con solo una mezcla de n-butenos y se conoce normalmente como autometátesis. Los productos son propilenos y pentenos. El producto de propileno deseado se recupera mientras que los pentenos se pueden reciclar de vuelta a la sección de la reacción de metátesis. La metátesis también se puede llevar a cabo añadiendo etileno a la materia prima de n-butenos conocida comúnmente como co-metátesis. La relación molar del etileno con respecto a los n-butenos es ventajosamente de 0,75 a 5, preferentemente de 1 a 2,5.

Por lo que lo que respecta a los productos de la reacción de metátesis, el efluente del reactor contiene etileno sin convertir, si se hubiera añadido a la sección de reacción, y butenos, algunos hidrocarburos pesados y el producto deseado propileno. En un desetanizador el etileno, opcionalmente cuando se usa hidrógeno, se produce en el producto de cabeza y se recicla de vuelta al reactor de metátesis. El producto inferior se separa posteriormente en un despropanizador en el que el producto de cabeza es el propileno deseado. El producto inferior son normalmente butenos y algunas olefinas más pesadas. Los butenos se pueden reciclar de vuelta al reactor de metátesis para una reacción posterior.

La Figura 2 muestra el procedimiento en secuencia con la implementación de la oligomerización a fin de eliminar el isobuteno. Tras la deshidratación/isomerización simultáneas del esqueleto el producto agua se separa y la mezcla de butenos, que contienen opcionalmente algunos hidrocarburos pesados, se oligomeriza. El efluente de oligomerización contiene oligómeros, n-butenos sin reaccionar y cantidades menores de isobuteno sin convertir. Los n-butenos sustancialmente sin reaccionar se purifican y se envían al reactor de metátesis solos o mezclados con etileno. El efluente del reactor de metátesis se fracciona: el etileno se recicla de vuelta al reactor de metátesis; los n-butenos remanentes se pueden reciclar también parcialmente mientras que una purga de butenos e hidrocarburos pesados deja el bucle de reciclado y se obtiene propileno como producto deseado.

La Figura 3 muestra el procedimiento en secuencia con la implementación de la eterificación a fin de eliminar el isobuteno. Tras la deshidratación/isomerización simultáneas del esqueleto el producto agua se separa y la mezcla de butenos, que contiene opcionalmente algunos hidrocarburos pesados, se eterifica mediante mezclado con metanol o etanol. El efluente de eterificación contiene éteres, n-butenos sin reaccionar y cantidades menores de isobuteno sin convertir. Los n-butenos sustancialmente sin reaccionar se purifican y se envían al reactor de metátesis solos o mezclados con etileno. El efluente del reactor de metátesis se fracciona: el etileno se recicla de vuelta al reactor de metátesis; los n-butenos remanentes se pueden reciclar también parcialmente mientras que una purga de butenos e hidrocarburos pesados deja el bucle de reciclado y se obtiene propileno como producto deseado.

La Figura 4 muestra el procedimiento en secuencia con la implementación de la hidratación a fin de eliminar el isobuteno. Tras la deshidratación/isomerización simultáneas del esqueleto el producto agua se separa finalmente y la mezcla de butenos, que contiene opcionalmente algunos hidrocarburos pesados, se hidrata mediante la adición de agua. El efluente de hidratación contiene t-butanol, n-butenos sin reaccionar y cantidades menores de isobuteno sin convertir. Los n-butenos sustancialmente sin reaccionar se purifican y se envían al reactor de metátesis solos o mezclados con etileno. El efluente del reactor de metátesis se fracciona: el etileno se recicla de vuelta al reactor de metátesis; los n-butenos remanentes se pueden reciclar también parcialmente mientras que una purga de butenos e hidrocarburos pesados deja el bucle de reciclado y se obtiene propileno como producto deseado. El t-butanol se puede reciclar opcionalmente de vuelta a la sección del reactor de deshidratación/isomerización simultáneas del esqueleto, en la que se someterá a deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneamente.

La Figura 5 muestra el procedimiento en secuencia con la implementación de la destilación catalítica a fin de eliminar el isobuteno. Tras la deshidratación/isomerización del esqueleto simultáneas el producto agua se separa y la mezcla de butenos, que contiene opcionalmente algunos hidrocarburos pesados, se destila en una destilación catalítica. El producto de cabeza de la destilación catalítica es una corriente rica en isobuteno y el producto inferior es una corriente rica en 2-butenos. La corriente de 2-butenos se purifica y se envía al reactor de metátesis sola o mezclada con etileno. El efluente del reactor de metátesis se fracciona: el etileno se recicla de vuelta al reactor de metátesis; los n-butenos remanentes se pueden reciclar también parcialmente mientras que una purga de butenos e hidrocarburos pesados deja el bucle de reciclado y se obtiene propileno como producto deseado. La corriente de cabeza rica en isobuteno se puede reciclar opcionalmente de vuelta a la sección del reactor de deshidratación/isomerización del esqueleto simultáneas, en la que se convierte posteriormente en n-butenos.

[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 microgránulos de malla 35-45, en el reactor tubular. Los espacios vacíos antes y después del catalizador se rellenan con granulos 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 en atmósfera 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, a 150 y 200 kPa, en un intervalo de temperaturas de 280-380 °C y con una velocidad espacial horaria por peso (WHSV) que varía de 7 a 21 h⁻¹. El análisis de los productos se lleva a cabo usando cromatografía de gas en línea.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

El catalizador usado aquí es un silicato cristalino de estructura FER. El H-FER tiene una relación Si/Al de 33 en forma de polvo. El catalizador se calcina con aire a 550 °C durante 4 horas antes de su formulación en microgránulos de 35-45 mallas.

Se ha procesado una mezcla de isobutanol/agua con una composición de 95/5 % en peso sobre el catalizador a 200 kPa (2 bar) a temperaturas entre 350 y 375 °C, y con una velocidad espacial de isobutanol de 7 a 21h⁻¹.

En este conjunto de condiciones de operación, la conversión del isobutanol es casi completa, con una selectividad por los butenos superior al 95 % en peso y una selectividad por el isobuteno de aproximadamente un 41-43 %. Se forman bajas cantidades de compuestos C₄⁺.

ALIMENTACIÓN	iButOH /H2O (95/5)% p/p				
P (kPa [bar a])	200 [2]	200 [2]	200 [2]	200 [2]	200 [2]
T (°C)	350,0	350,0	350,0	375,0	375,0
WHSV (H-1)	7,3	12,6	21,0	21,0	12,6
conversión (% en peso de CH ₂)	100,0	99,4	89,7	99,8	99,2
Oxigenados en base C (% en peso de CH₂) - promedio					
Éter	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Otros alcoholes	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1
Aldehído + Cetona	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Rendimiento en base C (% en peso de CH₂) - promedio					
Parafinas	1,0	0,4	0,2	0,4	0,4
C2=	0,8	0,5	0,3	0,7	0,4
C3=	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1
C4=	95,9	97,4	88,7	97,8	97,5
C5 + olef	1,4	0,6	0,3	0,5	0,5
Dienos	0,4	0,2	0,0	0,1	0,1
Aromáticos	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Desconocido	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Selectividad en base C (% en peso de CH₂) - promedio					
Parafinas	1,0	0,4	0,2	0,4	0,4
C2=	0,8	0,5	0,3	0,7	0,4
C3=	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1
C4=	95,9	98,0	98,8	97,9	98,3
C5 + olef	1,4	0,6	0,3	0,5	0,5
Dienos	0,4	0,2	0,0	0,1	0,1
Aromáticos	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Desconocido	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

(continuación)

ALIMENTACIÓN		iButOH /H2O (95/5)% p/p				
C4= distribución (% en peso de CH₂)						
i-C4=		43,4	42,2	42,4	42,2	41,6
n-C4=		56,6	57,8	57,6	57,8	58,4
	t-2-C4=	27,0	27,7	27,9	27,0	28,0
	c-2-C4=	18,4	18,7	18,6	18,7	18,9
	1-C4=	11,2	11,4	11,1	12,1	11,5

Ejemplo Comparativo 2:

5 El catalizador es gamma-alúmina de forma cilíndrica de Sasol® formulado. El catalizador tiene una superficie específica de 182 m²/g y un volumen de poros de 0,481 ml/g. Las impurezas presentes en la alúmina en pequeña cantidad se resumen a continuación:

0,25 % en peso de Si, 0,02 % en peso de P, 0,02 % en peso de Fe, 29 ppm de Na.

Se ha procesado una mezcla de isobutanol/agua con una composición de 95/5 % en peso sobre el catalizador a 200 kPa (2 bar a) a temperaturas entre 350 y 380 °C, y con una velocidad espacial de isobutanol de 7 a 12 h⁻¹.

10 En este conjunto de condiciones de operación, la conversión del isobutanol es casi completa, con una selectividad por los butenos superior al 98 % en peso y una selectividad por el isobuteno de aproximadamente un 90-94 %. Por tanto, se producen bajas cantidades de n-butenos sobre el catalizador. Se forman bajas cantidades de compuestos C₅⁺.

ALIMENTACIÓN		iButOH /H2O (95/5)% p/p			
P (kPa [bar a])		200 [2]	200 [2]	200 [2]	200 [2]
T (°C)		380,0	350,0	350,0	325,0
WHSV (H-1)		12,4	7,4	12,4	7,4
conversión (% en peso de CH ₂)		99,98	99,96	99,93	99,85
Oxigenados en base C (% en peso de CH₂) - promedio					
Otros oxigenados		0,0	0,0	0,0	0,0
Otros alcoholes		0,0	0,1	0,1	0,1
Selectividad en base C(% en peso de CH₂) - promedio					
Parafinas		0,3	0,3	0,1	0,3
C2=		0,3	0,2	0,2	0,1
C3=		0,2	0,1	0,0	0,0
C4=		98,2	98,6	99,1	98,6
C5 + olef		0,7	0,5	0,1	0,3
Dienos		0,1	0,0	0,0	0,1
Aromáticos		0,0	0,0	0,0	0,0
Desconocido		0,1	0,1	0,3	0,4
C4= distribución (% en peso)					
i-C4=		90,2	92,5	92,7	94,0
	t-2-C4=	3,0	1,8	1,4	1,2
	c-2-C4=	3,9	3,2	3,3	2,7
	1-C4=	2,9	2,5	2,6	2,1
n-C4=		9,8	7,5	7,3	6,0

15 Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención)

El catalizador es una zeolita modificada con fósforo (P-ZSM5), preparada de acuerdo con el siguiente protocolo. Una muestra de zeolita ZSM5 (Si/Al = 13) en forma H se trató con vapor a 550 °C durante 6 h en 100 % de H₂O. El sólido tratado con vapor se sometió a un contacto con una solución acuosa de H₃PO₄ (85 % en peso) durante 2 h en condiciones de reflujo (4 ml/1 g de zeolita). Después se introdujeron 69,9 g de CaCO₃ manteniendo el pH a 2,52.

ES 2 604 134 T3

Seguidamente la solución se secó mediante evaporación durante 3 días a 80 °C. Se extruyeron 750 g de muestra seca con 401,5 g de Bindzil y un 0,01 % en peso de aditivos de extrusión. El sólido extruido se secó a 110 °C durante 16 h y se calcinó a 600 °C durante 10 h.

- 5 Se ha procesado una mezcla de isobutanol/agua con una composición de 95/5 % en peso sobre el catalizador a 150 kPa (1,5 bar a) a temperaturas entre 280 y 350 °C, y con una velocidad espacial de isobutanol de aproximadamente 7 h⁻¹.

- 10 En este conjunto de condiciones de operación, la conversión del isobutanol es casi completa, con una selectividad por los butenos superior al 90 % en peso y una selectividad por el isobuteno de aproximadamente un 66-67 %. Por tanto, se producen aproximadamente un 90 % o más de butenos de los cuales una cantidad significativa experimenta la isomerización del esqueleto a n-butenos. La producción de productos pesados se limita al 10 % o menos.

ALIMENTACIÓN : i-ButOH /H₂O (95/5)% en peso		
P (kPa [bar a])	150 [1,5]	150 [1,5]
T (°C)	300	280
WHSV (H-1)	7,4	7,4
Conversión (% en peso de CH₂)	100,0	83,5
Oxigenados (% en peso de CH₂) - promedio		
Otros alcoholes	0,01	0,00
Otros oxigenados	0,03	0,08
Selectividad en base C (% en peso de CH₂) - promedio		
Parafinas C1-C4	0,1	0,1
C2=	0,0	0,0
C3=	0,5	0,3
C4=	89,9	93,9
i-Buteno	60,3	61,9
1-Buteno	5,0	6,1
2-Buteno	24,6	26,0
C5 + olef	4,8	2,7
C5+ paraf	1,9	1,1
Dienos	0,5	0,4
Aromáticos	0,5	0,2
Desconocido	1,6	1,1
C4= distribución – Promedio		
i-Buteno	67,1	65,9
n-butenos	32,9	34,1
1-Buteno	5,5	6,5
2-Buteno	27,4	27,7

REIVINDICACIONES

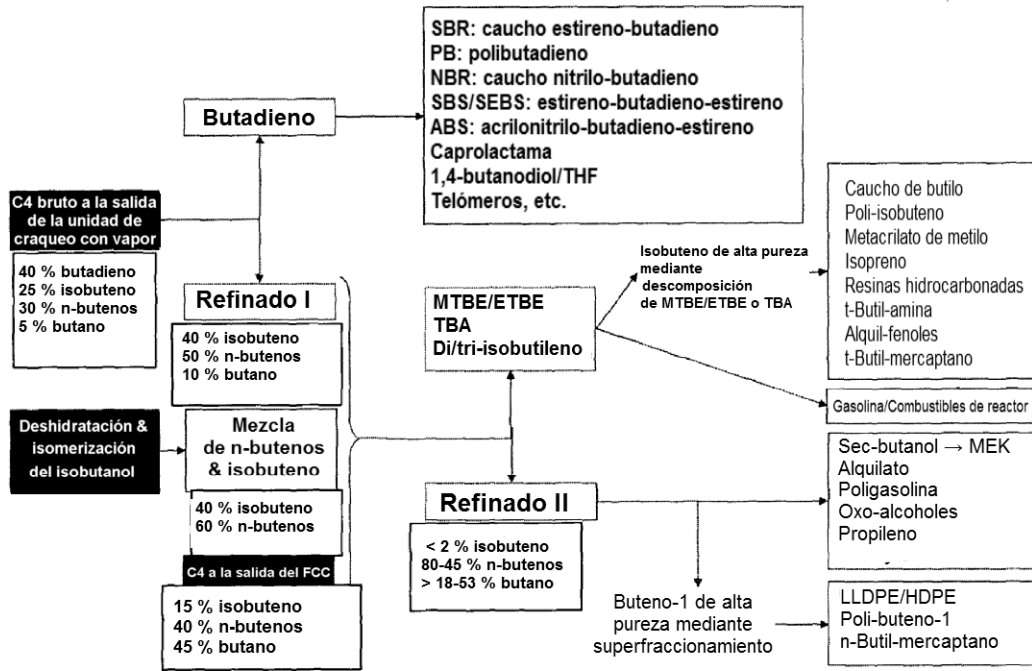
1. Procedimiento de producción de propileno en el que en una primera etapa el isobutanol se somete a una deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas para preparar las olefinas correspondientes, que tienen el mismo número de átomos de carbono y que consisten en una mezcla de n-butenos e isobuteno, y en una segunda etapa los n-butenos se someten a metátesis, comprendiendo dicho procedimiento:
- a) introducir en un reactor una corriente (A) que comprende isobutanol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte,
 - b) poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en condiciones eficaces para deshidratar e isomerizar el esqueleto de al menos una porción del isobutanol a fin de preparar una mezcla de n-butenos e isobuteno, en el que el catalizador es un silicato cristalino del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON con Si/Al superior a 10, o un tamiz molecular del tipo silicoaluminofosfato del grupo AEL, o una alúmina de silicato, zirconato, o titanato o fluorada.
 - c) recuperar de dicho reactor una corriente (B), eliminar el agua, el componente inerte, si lo hubiera, y el isobutanol sin convertir, si lo hubiera, para obtener una mezcla de n-butenos e isobuteno,
 - d) fraccionar dicha mezcla para producir una corriente de n-butenos (N) y para eliminar la parte esencial parte de isobuteno opcionalmente reciclado con la corriente (A) al reactor de deshidratación/isomerización de la etapa b),
 - e) enviar la corriente (N) a un reactor de metátesis y poner en contacto la corriente (N) con un catalizador en dicho reactor de metátesis, opcionalmente en presencia de etileno, en condiciones eficaces para producir propileno,
 - f) recuperar de dicho reactor de metátesis una corriente (P) que comprende esencialmente propileno, n-butenos sin reaccionar, hidrocarburos pesados, opcionalmente etileno sin reaccionar,
 - g) fraccionar la corriente (P) para recuperar el propileno y opcionalmente reciclar los n-butenos sin reaccionar y el etileno sin reaccionar al reactor de metátesis.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la WHSV del isobutanol es de al menos 1 h^{-1} y el catalizador en el reactor de deshidratación/isomerización es capaz de efectuar simultáneamente la deshidratación y la isomerización del esqueleto del buteno.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura varía de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ y el catalizador en el reactor de deshidratación/isomerización es capaz de efectuar simultáneamente la deshidratación y la isomerización del esqueleto del buteno.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la temperatura varía de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador para la deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas es un silicato cristalino del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON, o un silicato cristalino desaluminado del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON, o un silicato cristalino modificado con fósforo del grupo FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL o TON.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente de n-butenos (N) de la etapa d) comprende menos de un 10 % en peso de isobuteno y, preferentemente, menos de un 5 % en peso.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el fraccionamiento de la etapa d) el isobuteno se elimina mediante oligomerización selectiva del isobuteno.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en el fraccionamiento de la etapa d) el isobuteno se elimina mediante eterificación selectiva con metanol o etanol.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en el fraccionamiento de la etapa d) el isobuteno se elimina mediante hidratación selectiva a isobutanol.
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho isobutanol se recicla al reactor de deshidratación/isomerización de la etapa b).
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la metátesis se lleva a cabo como una autometátesis con solo butenos como materia prima.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la corriente de n-butenos (N) recuperada de la etapa d) se envía a una unidad de isomerización para producir una corriente de n-butenos con un contenido reducido de 1-buteno y un contenido potenciado de 2-buteno, después dicha corriente se envía al reactor de metátesis.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el fraccionamiento de la etapa d) se efectúa mediante una columna de destilación catalítica en la que la parte esencial del 1-buteno se

isomeriza a 2-buteno, el isobuteno se recupera como producto de cabeza y el 2-buteno se recupera en las fracciones pesadas de dicha columna.

- 14 Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el isobuteno se recicla al reactor de deshidratación/isomerización de la etapa b).
- 5 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que la metátesis se lleva a cabo añadiendo etileno a los butenos.
16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el que la presión del reactor de la deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas del isobutanol varía de 50 a 1000 kPa.
- 10 17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas del isobutanol varía de 250 °C a 500 °C.
18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de la deshidratación e isomerización del esqueleto simultáneas del isobutanol varía de 300 °C a 450 °C.
- 15 19. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de metátesis es un óxido metálico dispersado sobre un portador, en el que el óxido metálico se selecciona entre molibdeno, opcionalmente mezclado con cobalto y renio, wolframio o renio, y en el que el portador se selecciona entre un portador que contienen alúmina o sílice.
20. El procedimiento de acuerdo cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que durante la metátesis se añade hidrógeno a la materia prima combinada de olefinas (butenos y etileno opcional) en una cantidad que varía del 0,1 al 10 % en volumen.
- 20 21. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que entre los butenos producidos en la etapa c) la proporción de n-butenos es superior al 20 %.
22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que entre los butenos producidos en la etapa c) la proporción de n-butenos es superior al 30 %.
- 25 23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que entre los butenos producidos en la etapa c) la proporción de n-butenos es superior al 40 %.
24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 23, en el que entre los butenos producidos en la etapa c) la proporción de n-butenos es superior al 50 %.

Fig 1

Principales aplicaciones de los C4



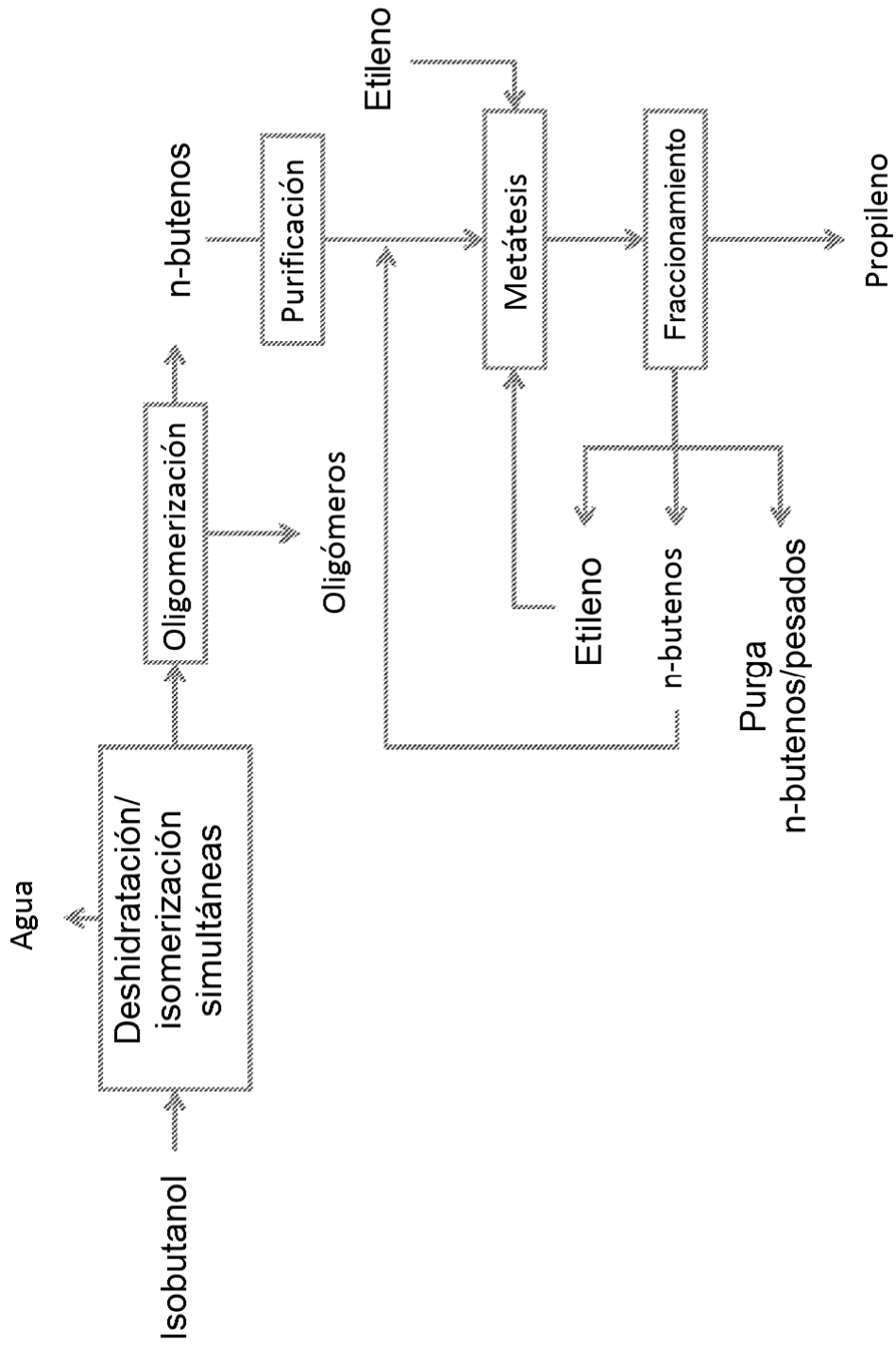


Figura 2

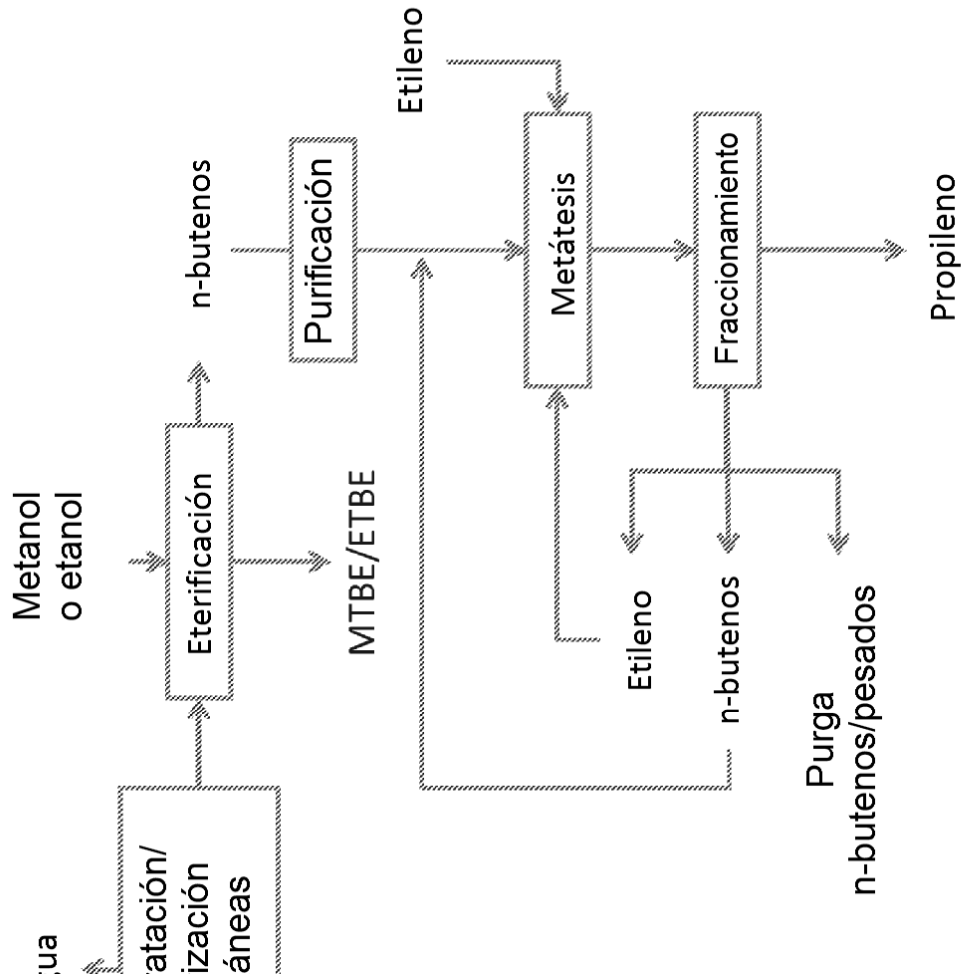


Figura 3

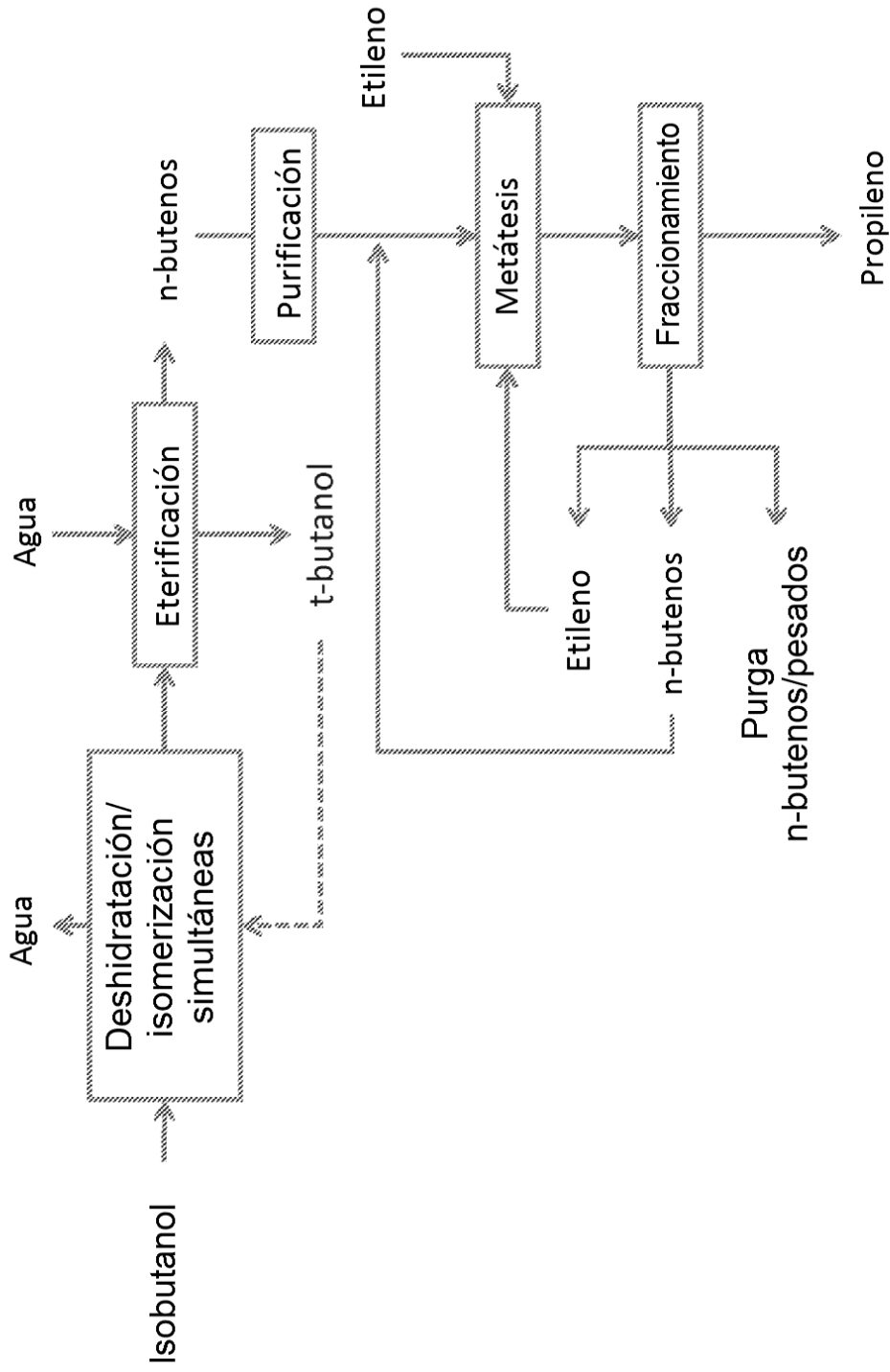


Figura 4

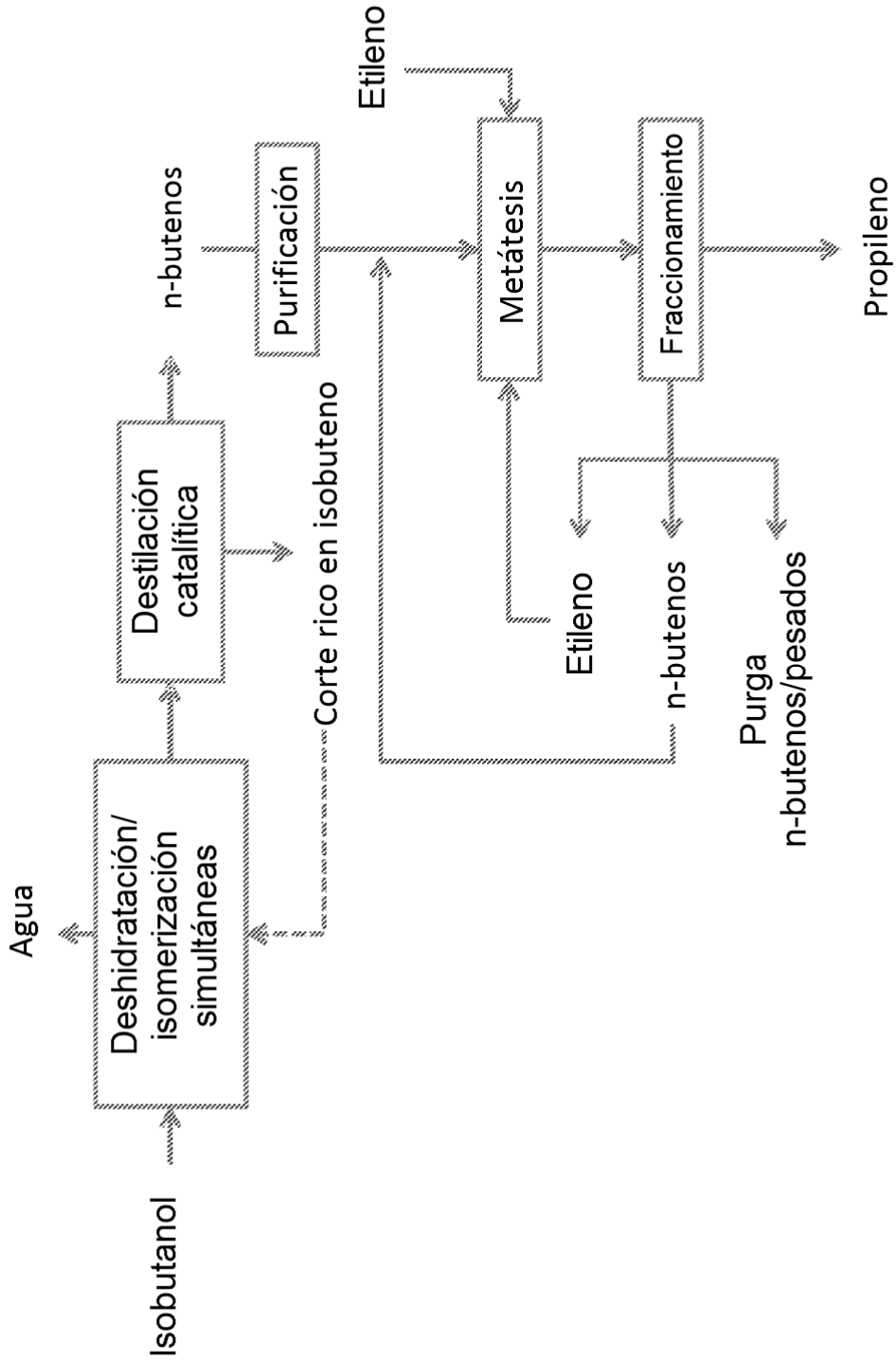


Figura 5