

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 779**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 1/207 (2006.01)

C07C 11/06 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012** **PCT/JP2012/083124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.07.2013** **WO2013108543**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012** **E 12865945 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016** **EP 2805933**

54 Título: **Método para producir olefina**

30 Prioridad:

20.01.2012 JP 2012010148
20.01.2012 JP 2012010149

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
24.04.2017

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP

72 Inventor/es:

ISHIBASHI, MASAYASU y
OHKUBO, TSUNEYUKI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 609 779 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

Método para producir olefina

5 Campo de la técnica

La presente invención se refiere a un método de producción de olefina, en particular a un método para producir olefinas usando un gel de sílice como catalizador de la deshidratación.

10 Técnica anterior

Una reacción entre benceno y propileno da cumeno. La oxidación del cumeno da lugar a hidroperóxido de cumeno. El hidroperóxido de cumeno se descompone en ácido en fenol y acetona. Una combinación de estas reacciones conocidas es el proceso de cumeno que es actualmente un método principal para la producción de fenol.

El proceso de cumeno da acetona como un subproducto. Esta subproducción es ventajosa cuando se demandan tanto fenol como acetona. Sin embargo, si la cantidad de subproducto de acetona es superior a la demanda, la eficiencia económica puede deteriorarse debido a la diferencia de precio entre la acetona y el propileno, que es un material de partida. Por tanto, se han propuesto métodos donde el subproducto de acetona se convierte en propileno a través de diversas reacciones y se reutiliza como material en el proceso de cumeno.

La acetona se hidrogena fácilmente en alcohol isopropílico. A continuación, se ha propuesto un proceso donde el alcohol isopropílico obtenido de este modo se deshidrata intramolecularmente en propileno y el propileno se hace reaccionar con benceno para dar cumeno. Es decir, la acetona se reutiliza como material en el proceso de cumeno convirtiéndose en propileno a través de reacciones en dos etapas (Literatura de patente 1).

Además, las literaturas de patentes 2 y 3 proponen métodos para producir propileno a partir de acetona e hidrógeno en una etapa, a saber, a través de una única etapa de reacción. Con el fin de implementar la reutilización de acetona a nivel industrial a través de tal reacción en una etapa, es necesario no solo que el proceso sea un proceso práctico capaz de producir propileno a partir de acetona con alta actividad y alta selectividad, sino también que el catalizador usado en el proceso esté fácilmente disponible o sea fácilmente producible a bajo coste. Por ejemplo, los fosfotungstatos descritos en la literatura de patente 3 como ejemplos de sales heteropoliácidas son supuestamente eficaces para catalizar la reacción de deshidratación del alcohol isopropílico. Sin embargo, la producción de tales fosfotungstatos implica múltiples etapas de reacción. Además, el establecimiento de un método práctico capaz de convertir acetona en propileno así como de producir olefinas a partir de cetonas generales correspondientes con una selectividad elevada es valioso en diversos campos de la industria distintos de la industria del fenol.

Por ejemplo, la literatura de patentes 4 describe un método donde el propileno se obtiene en una etapa a través de la hidrogenación de acetona a 400 °C en presencia de un catalizador de Cu (25 %)- ZnO (35 %)- Al₂O₃ (40 %). Sin embargo, la conversión de acetona es tan baja como del 89 % a pesar del hecho de que la temperatura de reacción es alta a 400 °C. Además, la selectividad del propileno obtenido mediante este método es tan baja como del 89 % debido a la reacción secundaria que hidrogena el propileno producido en propano. De acuerdo con los hallazgos de los presentes inventores, se ha confirmado que la hidrogenación de acetona en propileno en presencia de un catalizador mixto que incluye un catalizador de hidrogenación y un catalizador de deshidratación general puede ir acompañada de la condensación de aldol de acetona por el catalizador de deshidratación, con el resultado de que el producto de reacción aldólica formado puede someterse adicionalmente a una reacción de deshidratación, una reacción de descomposición y una reacción de hidrogenación. Es decir, es probable que los subproductos deriven de la acetona que es un material de partida. Además, el uso de un catalizador de deshidratación general puede inducir otras reacciones, tales como la oligomerización del propileno formado. Por lo tanto, los presentes inventores consideran que el diseño y la selección de un catalizador, en particular un catalizador de deshidratación, son la clave técnica para producir con éxito propileno a partir de acetona e hidrógeno.

La literatura de patentes 5 se refiere a la reacción de alcohol isopropílico en presencia de un catalizador ácido en la fase de vapor. A este respecto, se hace reaccionar alcohol isopropílico que contiene de 0,01 a 10 % en peso de acetona en presencia de un catalizador ácido (tal como zeolita, gel de sílice o arcilla ácida) a presión normal a un punto de ebullición mayor o igual al punto de ebullición (82,6 °C) de alcohol isopropílico en una fase de vapor, para dar propileno. Generalmente se utiliza un reactor de tipo tubular. Además, puesto que la acetona en la materia prima no cambia después de pasar a través del reactor, la acetona se recicla y se usa de nuevo.

La literatura de patentes 6 se refiere a la producción de una olefina usando un método industrialmente práctico donde la olefina se obtiene en una sola etapa haciendo reaccionar una cetona directamente con hidrógeno. El método descrito en este documento produce la olefina haciendo reaccionar una cetona con hidrógeno en presencia de una sustancia ácida sólida y un catalizador de hidrogenación.

Lista de citas

Literaturas de patente

- 5 Literatura de patente 1: Documento JP-A-H02-174737
 Literatura de patente 2: Documento WO 2010/064500
 Literatura de patente 3: Documento WO 2010/106966
 Literatura de patente 4: Patente de Alemania del este DD84378
 Literatura de patente 5: Documento JP H03 41035 A
 10 Literatura de patente 6: Documento JP 2010241790 A

El documento US2377026 divulga la deshidratación de alcoholes a olefinas en presencia de una mezcla de gel de sílice y un óxido de aluminio.

15 Sumario de la invención

Problema técnico

Es un primer objeto de la invención proporcionar un catalizador de la deshidratación que permite que se lleve a cabo una reacción de deshidratación de un alcohol con una eficacia elevada incluso en presencia de una cetona sin que se produzcan reacciones secundarias, tales como la condensación de aldol de la cetona.

Además, es un segundo objeto de la invención proporcionar un nuevo método que puede producir una olefina con alta actividad y alta selectividad en una única etapa de reacción haciendo reaccionar directamente la cetona correspondiente e hidrógeno. En particular, un objeto de la invención es proporcionar un método que pueda producir propileno con alta actividad y alta selectividad mediante reacción directa de acetona e hidrógeno.

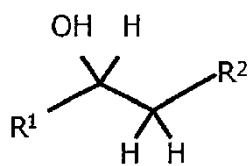
Solución al problema

30 Los presentes inventores llevaron a cabo estudios para lograr los objetos anteriores. Como resultado, los presentes inventores han descubierto que una olefina representada por la fórmula general (II) a continuación puede producirse a partir de un alcohol de fórmula general (I) siguiente con alta actividad y alta selectividad usando un gel de sílice tratado químicamente (A) como catalizador de deshidratación que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 350 ppm. (La presente invención se denomina a veces "primera invención" en la siguiente descripción).

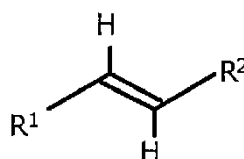
El término "ppm" se usa como significado de ppm en peso (ppmp) a lo largo de la invención.

Además, se ha descubierto que la reacción de deshidratación anterior tiene lugar de una manera altamente eficiente y altamente selectiva incluso si está presente una cetona representada por la fórmula general (III), sin estar acompañada de reacciones secundarias de la cetona.

[Quim. 1]



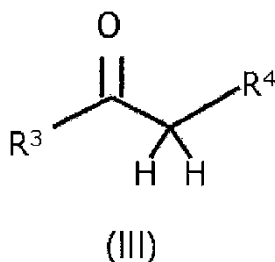
(I)



(II)

(En las fórmulas generales (I) y (II), R^1 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^2 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono.)

[Quim. 2]



5 (En la fórmula general (III), R^3 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^4 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono.)

10 Como resultado, los presentes inventores han descubierto que ahora es posible producir una olefina representada por la fórmula general (II) en una etapa de una manera altamente activa y altamente selectiva realizando una reacción de hidrogenación y una reacción de deshidratación de una cetona representada por la fórmula general (III) e hidrógeno como materiales de partida en una única etapa de reacción en presencia de una sustancia inorgánica (B) que contiene plata, que el presente solicitante ha divulgado como catalizador de hidrogenación (literatura de patente 3) y gel de sílice (A), que sirve como un catalizador de deshidratación. (La presente invención se denomina a veces "segunda invención" en la siguiente descripción). En la segunda invención, R^3 en la fórmula general (III) y R^1 en la fórmula general (II) son los grupos idénticos, y R^4 en la fórmula general (III) y R^2 en la fórmula general (II) son los átomos o grupos idénticos

20 En la invención, es preferible que el gel de sílice (A) sea un gel de sílice (A1) que se obtiene poniendo un gel de sílice (X) preparado a partir de un ortosilicato de alquilo en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y calcinando el producto del contacto y que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 20 ppm.

25 En la invención, también es preferible que el gel de sílice (A) sea un gel de sílice (A2) que se obtiene tratando químicamente un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino y que contiene un compuesto de aluminio a de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 1 a 350 ppm. Con detalle, el gel de sílice (A2) es, preferentemente, cualquiera de los siguientes geles de sílice (A2-1) a (A2-4).

30 (1) Se obtiene un gel de sílice (A2-1) sometiendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7, y calcinando el producto.

35 (2) A Se obtiene un gel de sílice (A2-2) llevando un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua, y calcinando el producto del contacto.

(3) Se obtiene un gel de sílice (A2-3) sometiendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7, poniendo después el producto en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y calcinando el producto del contacto.

40 (4) Se obtiene un gel de sílice (A2-4) poniendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua, sometiendo después el producto del contacto a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene pH de 0,5 a menos de 7 y calcinando el producto.

45 También se ha descubierto que en la segunda invención, en particular, se puede producir propileno con alta selectividad en una única etapa de reacción usando acetona como la cetona e hidrógeno como materiales de partida.

50 En la segunda invención, es preferible que la sustancia inorgánica que contiene plata (B) contenga al menos un elemento del Grupo 13 (IIIA) en la tabla periódica.

En la segunda invención, la reacción se lleva a cabo, preferentemente, en presencia de una mezcla del gel de sílice (A) y la sustancia inorgánica que contiene plata (B).

55 En la primera invención y en la segunda invención, la temperatura de reacción es, preferentemente, de 50 a 500 °C.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con el método de la presente invención, se puede producir una olefina con alta eficiencia induciendo selectivamente una reacción de deshidratación de un alcohol incluso en presencia de una cetona, sin la aparición de reacciones secundarias, tales como la condensación de aldol de la cetona.

Además, el método de la invención puede producir una olefina en una única etapa de reacción a partir de una cetona e hidrógeno como sustancias de partida. En particular, el método es útil para obtener propileno con alta selectividad haciendo reaccionar directamente acetona e hidrógeno. Por lo tanto, el método puede incorporarse eficazmente en un proceso de reciclado y reutilización de acetona que es subproducto del proceso de cumeno. Debido a que la reacción se lleva a cabo en una etapa, el método de la invención no implica operaciones, tales como la separación de productos intermedios y la purificación que se requieren en un método que implica una pluralidad de etapas de reacción. Además, el método de la invención puede proporcionar propileno de alta pureza.

Descripción de las realizaciones

El método de producción de olefinas de la presente invención se caracteriza por que un catalizador de deshidratación es un gel de sílice tratado químicamente (A) que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm, preferentemente de 10 a 800 ppm y más preferentemente de 20 a 800 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 350 ppm, preferentemente de 1 a 300 ppm y más preferentemente de 2 a 280 ppm.

El término "deshidratación" usado en la invención se define como una reacción donde un átomo de hidrógeno y un grupo hidroxilo en átomos de carbono adyacentes en la molécula se eliminan como una molécula de agua. Cualquier término que incluya esta palabra al principio o al final se entiende de manera similar. En la invención, en ocasiones se hace referencia al término "deshidratación" como "deshidratación intramolecular".

En la invención, el término "tratamiento químico" se define como un material de gel de sílice que se pone en contacto con una solución acuosa ácida y / o con un compuesto de aluminio soluble en agua. El compuesto de aluminio soluble en agua se usa usualmente como una solución acuosa que contiene un compuesto de aluminio. El contacto se realiza generalmente por contacto sólido-líquido. En detalle, el gel de sílice (A) en la presente invención se prepara mediante un tratamiento de contacto sólido-líquido de un material de gel de sílice (preferentemente un gel de sílice (X) o un gel de sílice (Y) como se describe más adelante) y la solución o soluciones acuosas.

El material de gel de sílice que se va a tratar químicamente es cualquiera de los geles de sílice que se producen mediante cualquiera de los seis métodos descritos en Jikken Kagaku Koza (Courses in Experimental Chemistry) 9, Mukikagoubutsu no Gousei a Seisei (Synthesis and Purification of Inorganic Compounds) (publicado el 20 de diciembre de 1958, MARUZEN PUBLISHING CO., LTD.), p. 513.). Preferentemente, el material de gel de sílice puede ser un gel de sílice (X) o un gel de sílice (Y) descrito más adelante.

En la invención, el contenido de un compuesto de aluminio se expresa en términos de elemento de aluminio. Con detalle, el contenido de un compuesto de aluminio se expresa en términos del contenido de elemento de aluminio presente en el compuesto de aluminio y no representa la cantidad del compuesto de aluminio en el gel de sílice (A).

En una realización preferida, el gel de sílice (A) es un gel de sílice (A1) que se obtiene poniendo un gel de sílice (X) preparado a partir de un ortosilicato de alquilo en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y calcinando el producto del contacto y que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 20 ppm; o un gel de sílice (A2) que se obtiene tratando químicamente un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino y que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 1 a 350 ppm.

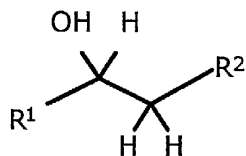
La primera invención se refiere a un método de producción de olefinas donde se hace que un alcohol experimente una reacción de deshidratación intramolecular usando el gel de sílice (A) como catalizador esencial para formar la correspondiente olefina. La segunda invención se refiere a un método de producción de olefinas donde el gel de sílice (A) y una sustancia inorgánica que contiene plata conocida (B) se usan en combinación para catalizar reacciones de una cetona e hidrógeno para proporcionar directamente la correspondiente olefina en una sola reacción. A continuación en el presente documento, la primera invención y la segunda invención se describirán secuencialmente con detalle.

[Primera invención]

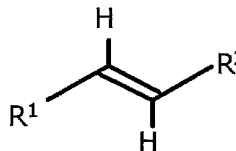
En el método de producción de olefinas de la primera invención se produce una olefina representada por la fórmula general (II) más adelante con actividad alta y selectividad alta a partir de un alcohol de la fórmula general (I) más adelante usando un catalizador de deshidratación es un gel de sílice tratado químicamente (A) que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm, preferentemente de 10 a 800 ppm y más preferentemente de 20 a 800

ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 350 ppm, preferentemente de 1 a 300 ppm y más preferentemente de 2 a 280 ppm.

[Quim. 3]



(I)



(II)

En las fórmulas generales (I) y (II), R^1 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^2 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono.

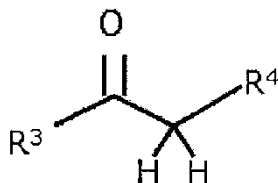
Entre los ejemplos de los grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono que pueden estar representados por R^1 and R^2 se incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n - propilo, grupo isopropilo, grupo n - butilo, grupo s - butilo, grupo t - butilo y grupo n -amilo. Entre los ejemplos de los grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono que pueden estar representados por R^1 y R^2 se incluyen grupo fenilo, grupo o-tolilo, grupo m-tolilo, grupo p-tolilo, grupo xililo y grupo naftilo.

Desde los puntos de vista de los resultados de la reacción y la facilidad en la separación del producto, R^1 es, preferentemente, un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y R^2 es, preferentemente, un átomo o un grupo seleccionado de un átomo de hidrógeno y grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono.

En una realización más preferida de la primera invención, R^1 es un grupo metilo y R^2 es un átomo de hidrógeno. Dicha realización es más preferible porque, como se describirá más adelante, el método puede aplicarse directamente a un procedimiento donde el alcohol isopropílico obtenido por hidrogenación de acetona que es subproducto del proceso de cumeno se somete a deshidratación intramolecular para reproducir propileno para su uso como material en el proceso de cumeno.

De acuerdo con la primera invención, se permite que la reacción de deshidratación de un alcohol representado por la fórmula general (I) tenga lugar eficientemente mientras suprime mínimamente la aparición de reacciones secundarias, tales como la condensación de aldol de las cetonas de cetonas incluso en el caso en que una cetona representada por la fórmula general (III) siguiente está presente en el sistema en una cantidad en términos del peso que es de 0,01 a 10 veces la cantidad del alcohol representado por la fórmula general (I).

[Quim. 4]



(III)

En la fórmula general (III), R^3 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^4 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono.

Entre los ejemplos de los grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono que pueden estar representados por R^3 y R^4 se incluyen grupos similares a los grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono que pueden estar representados por R^1 y R^2 . Entre los ejemplos de los grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono que pueden estar representados por R^3 y R^4 se incluyen grupos similares a los grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono que pueden estar representados por R^1 y R^2 .

Es preferible que R^3 y R^4 en la fórmula general (III) sean idénticos a R^1 y R^2 en la fórmula general (I), respectivamente. Con detalle, es preferible que R^3 y R^1 sean grupos metilo, y R^4 y R^2 sean átomos de hidrógeno. Tal configuración es preferible porque incluso en el caso en que la reacción de hidrogenación de la acetona que es

subproducto del proceso de cumeno en alcohol isopropílico no se ha completado, es decir, incluso en el caso en que la acetona está presente en el sistema, la reacción de deshidratación de alcohol isopropílico se lleva a cabo eficientemente sin estar acompañada de reacciones secundarias, tales como la condensación de aldol de acetona, así como porque se puede producir propileno a partir de acetona e hidrógeno en una única etapa de reacción.

El catalizador de deshidratación utilizado en la invención debe funcionar de manera que el catalizador no participe en la condensación de aldol de una cetona, por ejemplo acetona, como se ha descrito anteriormente, o en otras reacciones, tales como la oligomerización de una olefina, tal como propileno, que es la diana, pero el catalizador cataliza selectivamente la reacción de deshidratación de un alcohol secundario, tal como alcohol isopropílico.

En una realización preferida del catalizador de deshidratación que satisface los requisitos anteriores, el gel de sílice (A) de la invención es un gel de sílice (A1) que se obtiene poniendo un gel de sílice (X) preparado a partir de un ortosilicato de alquilo en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y calcinando el producto del contacto y que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 20 ppm; o un gel de sílice (A2) que se obtiene tratando químicamente un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino y que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 1 a 350 ppm. El gel de sílice (A1) y el gel de sílice (A2) se describirán a continuación.

[Gel de sílice (A1)]

Desde el punto de vista de la eficiencia en la reacción de deshidratación, el contenido de un compuesto de aluminio en el gel de sílice (A1) es de 10 a 1000 ppm, preferentemente de 10 a 800 ppm, y más preferentemente de 20 a 500 ppm en términos del elemento de aluminio.

El gel de sílice (A1) de la invención se caracteriza también por que contiene un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 20 ppm, preferentemente de 2 a 15 ppm, y, más preferentemente, de más de 2 ppm y menos de 10 ppm. Este contenido asegura que la reacción de deshidratación de un alcohol prosiga eficazmente sin la inducción de reacciones secundarias de cetonas.

El gel de sílice (A1) se puede preparar poniendo un gel de sílice (X) en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y secando y calcinando el producto del contacto. Este gel de sílice (X) se obtiene mediante hidrólisis de un ortosilicato de alquilo y envejeciendo, secando y calcinando el hidrolizado.

Se conocen los aspectos básicos de la preparación del gel de sílice (X) a partir de un ortosilicato de alquilo. En los ejemplos de la presente invención se usa ortosilicato de tetraetilo (en adelante, a veces abreviado a TEOS) como ortosilicato de alquilo y se mezcla con un alcohol y agua mediante agitación en presencia de un ácido para formar un sol de sílice; el sol de sílice se envejece dejándolo reposar durante un tiempo prescrito para dar un gel; y el gel se seca y se calcina para dar un gel de sílice (X). Con el fin de obtener un gel de sílice (X) que tenga un diámetro de partícula uniforme, es importante proporcionar, durante el transcurso de la preparación, se añade al sistema una etapa donde el agua que pesa de 0,1 a 5 veces el peso de TEOS antes de secar para producir hinchamiento.

El gel de sílice (X) obtenido mediante el método anterior se pone en contacto con una solución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua, después, el agua se elimina mediante destilación y el residuo se seca y se calcina. De esta manera, se prepara fácilmente un gel de sílice (A1) de la presente invención. Entre los ejemplos de los compuestos de aluminio solubles en agua se incluyen nitrato de aluminio, sulfato de aluminio e hidróxido de aluminio, pero no se limitan a ellos. En los ejemplos de la presente invención, se utiliza nitrato de aluminio como compuesto de aluminio soluble en agua en forma de una solución acuosa que tiene una baja concentración de 0,1 % en peso o 1,0 % en peso y se pone en contacto y se mezcla con el gel de sílice (X) en presencia de agua; después, se elimina el agua a presión reducida; y el residuo se seca a 120 °C y se calcina a 500 °C para dar un gel de sílice (A1) que contiene un metal alcalino y un metal alcalinotérreo en una cantidad específica así como un compuesto de aluminio a una concentración específica. Es preferible llevar a cabo la etapa o etapas de tratamiento a una temperatura elevada, tal como se ha descrito anteriormente, porque dicho tratamiento provoca un cambio en el estado de la superficie y conduce a menudo a la supresión de reacciones secundarias.

[Gel de sílice (A2)]

El gel de sílice (A2) se obtiene tratando químicamente un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino como material y contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 1 a 350 ppm.

Desde el punto de vista de la eficiencia en la reacción de deshidratación, el contenido de un compuesto de aluminio en el gel de sílice (A2) normalmente es de 10 a 1000 ppm, preferentemente de 10 a 50 ppm y, más preferentemente, de 10 a 400 ppm en términos del elemento de aluminio. El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos en el gel de sílice (A2) es de 1 a 350 ppm, preferentemente de 2 a 300 ppm, y más preferentemente

de 2 a 280 ppm. Este contenido en el intervalo es preferible porque dicho catalizador exhibe una alta conversión de alcohol y una alta selectividad por olefinas en la reacción de deshidratación de la invención, así como porque las reacciones secundarias de cetonas se suprimen incluso cuando una cetona está presente en el sistema de reacción. En algunos casos, el gel de sílice (A2) puede contener un metal, tal como hierro, titanio o circonio, derivado del silicato alcalino como material en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 20 ppm a 200 ppm. Sin embargo, se ha confirmado que las cantidades de estos metales no afectan sustancialmente a los resultados de la reacción de interés en la presente invención.

El gel de sílice (A2) se puede preparar por cualquier método sin limitación, siempre que el gel de sílice (A2) se obtenga mediante un tratamiento químico de un gel de sílice de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino como material. Preferentemente, el gel de sílice (A2) es cualquiera de los siguientes geles de sílice (A2-1) a (A2-4).

Gel de sílice (A2-1):

El gel de sílice (A2-1) se obtiene sometiendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7, y calcinando el producto.

El gel de sílice (Y) de proceso húmedo se puede preparar de acuerdo con un método conocido hidrolizando un silicato alcalino, tal como silicato de sosa con un ácido mineral, y gelificando y secando el hidrosol de sílice resultante. Como alternativa, el gel de sílice de proceso húmedo (Y) puede adquirirse comercialmente. El gel de sílice de proceso húmedo (Y) se trata en contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7, se lava con agua según sea necesario y se calcina, para dar el gel de sílice objetivo. Entre los ejemplos de geles de sílice de proceso húmedo disponibles comercialmente (Y) se incluyen CARIACT fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd., SUNSPHERE fabricado por AGC Si-Tech Co., Ltd., Nipgel fabricado por Tosoh Silica Corporation y Carplex fabricado por DSL Japan. Entre los ejemplos de las soluciones acuosas ácidas que tienen un pH de 0,5 a menos de 7 se incluyen soluciones acuosas de ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico, y soluciones acuosas de ácidos orgánicos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico y ácido cítrico. De estos, una solución acuosa de ácido acético es preferible en términos de eficiencia económica. El gel de sílice de proceso húmedo (Y) se trata habitualmente en contacto con la solución acuosa ácida a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a 150 °C, preferentemente de 50 a 100 °C, durante 10 minutos a 5 horas. Después de completarse el tratamiento de contacto, la solución acuosa ácida se separa mediante filtración y el residuo se lava con agua según se requiera y, después, se seca y se calcina, para dar el gel de sílice objetivo. La temperatura de secado es de 70 a 150 °C y, preferentemente, de 80 a 130 °C. La temperatura de calcinación es de 200 a 800 °C y, preferentemente, de 200 a 700 °C. En la invención, una serie de etapas desde el tratamiento de contacto con la solución acuosa ácida a la calcinación puede llevarse a cabo opcionalmente varias veces.

Gel de sílice (A2-2):

El gel de sílice (A2-2) se obtiene llevando un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua, y calcinando el producto del contacto. En una realización habitual, este gel de sílice se produce fácilmente mediante un método donde un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino se pone en contacto con una solución acuosa de un compuesto de aluminio soluble en agua, a continuación, el agua se elimina mediante destilación y el residuo se seca y se calcina. En los ejemplos de la presente invención, se utiliza nitrato de aluminio como compuesto de aluminio soluble en agua en forma de una solución acuosa que tiene una baja concentración de aproximadamente 0,05 a 2,0 % en peso o 1,0 % en peso y se pone en contacto y se mezcla con el gel de sílice (Y) en presencia de agua; después, se elimina el agua a presión reducida; y el residuo se seca a 120 °C y se calcina a 500 °C para dar un gel de sílice (A2-2) que no contiene sustancialmente un metal alcalino o un metal alcalinotérreo y contiene un compuesto de aluminio a una concentración específica. Es preferible llevar a cabo la etapa de tratamiento de calcinación a una temperatura elevada de 500 °C, tal como se ha descrito anteriormente, porque dicho tratamiento provoca un cambio en el estado de la superficie y conduce a menudo a la supresión de reacciones secundarias.

Gel de sílice (A2-3):

El gel de sílice (A2-3) se obtiene sometiendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7, poniendo después el producto en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y calcinando el producto del contacto. Una etapa de tratamiento de calcinación puede realizarse opcionalmente después del tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida y antes del contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua. El tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7 y la calcinación se puede llevar a cabo de acuerdo con las condiciones descritas con respecto a la preparación del gel de sílice (A2-1). El contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua se puede llevar a cabo de acuerdo con las condiciones descritas con respecto a la preparación del gel de sílice (A2-2).

Gel de sílice (A2-4):

El gel de sílice (A2-4) se obtiene poniendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua, sometiendo después el producto del contacto a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene pH de 0,5 a menos de 7 y calcinando el producto. Una etapa de tratamiento de calcinación puede realizarse opcionalmente después del tratamiento de contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y antes del tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida. El tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7 y la calcinación se puede llevar a cabo de acuerdo con las condiciones descritas con respecto a la preparación del gel de sílice (A2-1). El contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua se puede llevar a cabo de acuerdo con las condiciones descritas con respecto a la preparación del gel de sílice (A2-2).

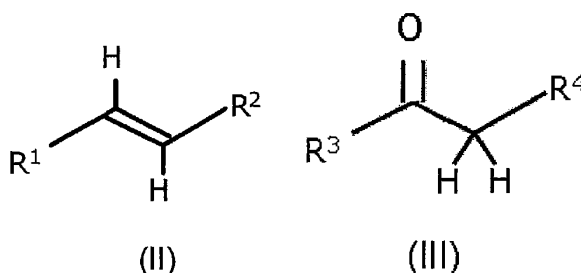
Las formas del gel de sílice (A1) y del gel de sílice (A2) como los catalizadores de deshidratación no están particularmente limitadas y pueden ser cualquiera de esferas, columnas cilíndricas, extruidos y formas trituradas. El tamaño de las partículas de catalizador se puede seleccionar en el intervalo de 0,01 mm a 100 mm de acuerdo con el tamaño de un reactor.

La temperatura de reacción en la primera invención no está particularmente limitada, pero está, preferentemente, en el intervalo de 50 a 500 °C y, más preferentemente, de 60 a 400 °C. Una presión preferida en la realización de la reacción es normalmente de 0,1 a 500 atm y, más preferentemente, de 0,5 a 100 atm.

[Segunda invención]

La segunda invención se refiere a un método de producción de olefinas, donde una olefina representada por la fórmula general (II) siguiente se produce a partir de una cetona de fórmula general (III) a continuación e hidrógeno en una única etapa de reacción en presencia del gel de sílice (A) tratado químicamente mencionado anteriormente que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 350 ppm, y una sustancia inorgánica (B) que contiene plata.

[Quim. 5]



R^1 y R^2 en la fórmula general (II) son de la misma definición que R^1 y R^2 descritos con respecto a las fórmulas generales (I) y (II) en la primera invención. R^3 y R^4 en la fórmula general (III) son de la misma definición que R^3 y R^4 descritos con respecto a la fórmula general (III) en la primera invención.

En la segunda invención, R^3 en la fórmula general (III) y R^1 en la fórmula general (II) son los grupos idénticos, y R^4 en la fórmula general (III) y R^2 en la fórmula general (II) son los átomos o grupos idénticos

En la segunda invención, se utilizan dos componentes como catalizadores, que son el gel de sílice (A) que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo en un total de 0 a 350 ppm y una sustancia inorgánica que contiene plata (B). Los componentes catalizadores pueden utilizarse de cualquier manera sin limitación. En una realización, el gel de sílice (A) y la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se pueden mezclar físicamente a un nivel de partícula de catalizador con un tamaño de centímetros. Como alternativa, estos componentes pueden pulverizarse finamente y mezclarse, y la mezcla se puede conformar en partículas de catalizador con un tamaño de centímetros. Todavía de forma alternativa, el catalizador usado en la presente invención puede ser tal que el gel de sílice (A) se use como un vehículo y la plata se apoye sobre el mismo; o tal que la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se utilice como un vehículo y se apoye sobre él un compuesto de aluminio.

En el método de producción de olefinas según la invención (la segunda invención), se considera que la sustancia inorgánica que contiene plata (B) actúa como un catalizador de hidrogenación para catalizar la hidrogenación de la cetona en un alcohol y, después, el gel de sílice (A) como catalizador de deshidratación cataliza la reacción de deshidratación del alcohol en una olefina. En el caso en que la olefina sea propileno como ejemplo, se considera que la acetona se hidrogena en alcohol isopropílico bajo la catálisis de la sustancia inorgánica que contiene plata (B) y el alcohol isopropílico se somete a una reacción de deshidratación mediante la acción del gel de sílice (A) como

catalizador de deshidratación para formar propileno y agua.

Esto es, se considera que la reacción de hidrogenación y la reacción de deshidratación tienen lugar por etapas en el método de producción de olefinas de la invención (la segunda invención). Por consiguiente, los catalizadores pueden formar capas de catalizador distintas, es decir, las especies catalíticas apropiadas pueden empaquetarse en secuencia de acuerdo con las etapas de las reacciones. Como alternativa, la sustancia inorgánica que contiene plata (B) y el gel de sílice (A) se pueden mezclar en una proporción de mezcla graduada.

La cetona usada en la invención puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la olefina deseada. Por ejemplo, se usa acetona como cetona para producir propileno como olefina y se usa metilacetilcetona como cetona para obtener 1-butenos como olefina.

El método de producción de olefinas de la segunda invención se utiliza adecuadamente en un procedimiento donde se usa acetona como cetona para producir propileno como olefina.

La cetona material no está particularmente limitada. Por ejemplo, se puede usar acetona que es el subproducto en la producción de fenol mediante el proceso de cumeno o metiletilcetona de la deshidrogenación de 2-butanol. Además, la cetona puede ser cualquiera de las diversas cetonas obtenidas por ozonólisis de olefinas o mediante la reacción de hidratación o la alcanoilación de Friedel-Crafts de alquinos.

El hidrógeno que va a reaccionar con la cetona en la segunda invención puede ser gas hidrógeno molecular o un hidrocarburo, tal como ciclohexano que genera hidrógeno cuando se somete a condiciones de reacción específicas. Desde el punto de vista estequiométrico, es suficiente al menos una cantidad equimolar de hidrógeno con respecto a la cetona. Desde el punto de vista de la separación y recuperación, el hidrógeno se puede usar, preferentemente, en una cantidad molar de 1 a 30 veces y, más preferentemente, en una cantidad molar de 1 a 15 veces respecto a 1 mol de la cetona. Cuando se desea que la conversión de cetona sea inferior al 100 %, la cantidad de hidrógeno puede controlarse para que sea menor que la cantidad equimolar con respecto a la cetona. En la reacción de la presente invención, el hidrógeno reacciona con el átomo de oxígeno del carbonilo en la cetona y, finalmente, forma agua, que puede recuperarse desde una salida del reactor. Un exceso de hidrógeno sobre el peso equivalente de la cetona no se consume esencialmente siempre que no produzcan reacciones secundarias indeseables.

El gas hidrógeno se suministra generalmente al sistema de reacción de forma continua, pero los métodos de suministro no están particularmente limitados a los mismos. En una realización, el gas hidrógeno puede suministrarse intermitentemente de tal manera que el gas hidrógeno se suministra al inicio de la reacción y el suministro se suspende durante la reacción y se reinicia después de un tiempo prescrito. En el caso de una reacción en fase líquida, el gas hidrógeno se puede suministrar mientras se disuelve en un disolvente. En un proceso de reciclado, el gas hidrógeno recuperado desde la parte superior de la columna junto con fracciones de bajo punto de ebullición puede reciclarse en el sistema de reacción. La presión del hidrógeno suministrado normalmente es igual a la presión en el reactor, pero puede ajustarse apropiadamente dependiendo del método de suministro de hidrógeno.

El contacto entre los materiales de reacción, es decir, la cetona y el gas hidrógeno, puede tener lugar en un flujo a contracorriente de gas-líquido o un flujo de co-corriente de gas-líquido. Las direcciones del líquido y el gas pueden ser líquido ascendente / gas ascendente, líquido ascendente / gas descendente, líquido ascendente / gas ascendente o líquido descendente / gas descendente.

A continuación en el presente documento, se describirá el catalizador de deshidratación y el catalizador de hidrogenación usados en la segunda invención.

(Catalizador de deshidratación)

El catalizador de deshidratación en la segunda invención puede ser el gel de sílice tratado químicamente (A) usado en la primera invención que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalino térreo a un total de 0 a 350 ppm. Este gel de sílice tratado químicamente (A) se puede usar como tal directamente.

(Catalizador de la hidrogenación)

En la segunda invención se usa una sustancia inorgánica que contiene plata (B) como catalizador de hidrogenación. En la invención, la sustancia inorgánica que contiene plata (B) no está particularmente limitada, siempre que sea una sustancia inorgánica (B) que contenga elemento de plata en la sustancia y funcione como un catalizador de hidrogenación.

Las sustancias inorgánicas que contienen plata (B) pueden utilizarse individualmente o se pueden usar dos o más tipos combinados.

- La sustancia inorgánica que contiene plata (B) usada como catalizador de hidrogenación en la invención cataliza la hidrogenación de cetonas, pero no funciona sustancialmente como un catalizador de hidrogenación para olefinas. Por consiguiente, las cantidades de parafinas que se producen como subproductos mediante la hidrogenación de olefinas pueden reducirse en comparación con cuando la reacción se cataliza, por ejemplo, con un catalizador de hidrogenación que contiene cobre. Por ejemplo, en el caso en que la cetona es acetona, la generación de subproducto propano se suprime mediante el uso de la sustancia inorgánica que contiene plata como el catalizador de hidrogenación.
- En una realización preferida, la sustancia inorgánica que contiene plata (B) usada como catalizador de hidrogenación contiene además al menos un elemento del Grupo 13 (IIIA) en la tabla periódica. Un ejemplo típico de los elementos del Grupo 13 (IIIA) es el indio. En particular, la sustancia inorgánica que contiene plata (B) que contiene además indio es preferible porque la hidrogenación de la olefina objetivo en una parafina subproducto puede suprimirse más fuertemente.
- Entre los ejemplos de las sustancias inorgánicas que contienen plata (B) se incluyen geles de sílice que contienen un compuesto de plata en forma de Ag_2O (óxido metálico), AgCl (cloruro metálico) o un metal en racimo tal como Cu-Ag.
- La sustancia inorgánica que contiene plata (B) contiene generalmente una configuración donde la plata se apoya sobre un vehículo. Entre los ejemplos de los vehículos se incluyen sílice, alúmina, alúmina sílice, titanía, magnesia, magnesia sílice, circonia, óxido de cinc, carbono, arcilla ácida, tierra de diatomeas y zeolita. En particular, al menos un vehículo se selecciona, preferentemente, de sílice, alúmina, alúmina sílice, titanía, magnesia, magnesia sílice, circonia, óxido de cinc y carbono. Como se demuestra en los Ejemplos de la invención más adelante, el gel de sílice (A) como catalizador de deshidratación en la invención se puede usar como sílice.
- Por ejemplo, la sustancia inorgánica que contiene plata (B) soportada puede prepararse impregnando el vehículo con una solución acuosa de un compuesto de plata, tal como nitrato de plata, y calcinando el vehículo impregnado. Como alternativa, la plata puede unirse con un ligando de molécula orgánica que hace que la plata sea soluble en un disolvente orgánico y el vehículo puede impregnarse con una solución de este complejo en un disolvente orgánico y después calcinarse. Aprovechando el hecho de que algunos complejos se vaporizan al vacío, tal complejo puede estar soportado sobre el vehículo mediante depósito o similar. Además, se puede adoptar un método de coprecipitación donde el vehículo se obtiene a partir de una sal metálica correspondiente en presencia de elemento de plata, que formará el catalizador de hidrogenación y, de este modo, se llevará a cabo simultáneamente la síntesis de vehículo y el soporte de plata. Además, se puede usar un gel de sílice que contiene plata comercialmente disponible o similar. Las sustancias inorgánicas que contienen plata (B) pueden utilizarse individualmente o se pueden usar dos o más tipos combinados.
- En el caso en que la sustancia inorgánica que contiene plata (B) contenga además al menos un elemento del Grupo 13 (IIIA) de la tabla periódica, tal catalizador puede prepararse, por ejemplo, soportando un elemento del Grupo 13 (IIIA) sobre un elemento de plata que contiene catalizador.
- En algunos casos, la adición de sales metálicas tales como PbSO_4 , FeCl_2 y SnCl_2 , u otras sales tales como BaSO_4 , a la sustancia inorgánica que contiene plata (B), mejora la actividad y la selectividad en la hidrogenación de cetonas. Por tanto, estas sales pueden añadirse según se requiera.
- La forma de la sustancia inorgánica que contiene plata (B) no está particularmente limitada y puede ser cualquiera de esferas, columnas cilíndricas, extruidos y formas trituradas. El tamaño de las partículas de catalizador se puede seleccionar en el intervalo de 0,01 mm a 100 mm de acuerdo con el tamaño de un reactor.
- Como se ha descrito anteriormente, la sustancia inorgánica que contiene plata (B) puede estar soportada sobre el gel de sílice (A) como catalizador de deshidratación. Por ejemplo, puede prepararse dicha sustancia inorgánica que contiene plata (B) soportada impregnando el gel de sílice (A) con una solución acuosa de nitrato de plata o similar y calcinando el producto impregnado. Como alternativa, la plata puede unirse con un ligando de molécula orgánica que hace que la plata sea soluble en un disolvente orgánico y el gel de sílice (A) puede impregnarse con una solución de este complejo en un disolvente orgánico y después calcinarse. Aprovechando el hecho de que algunos complejos se vaporizan al vacío, tal complejo puede estar soportado sobre el gel de sílice (A) mediante depósito o similar. Además, se puede adoptar un método de coprecipitación donde el gel de sílice (A) se obtiene a partir de una sal metálica correspondiente en presencia de elemento de plata, que formará el catalizador que contiene plata y, de este modo, se llevará a cabo simultáneamente la síntesis de vehículo y el soporte del catalizador que contiene plata.
- La temperatura de reacción en la segunda invención no está particularmente limitada, pero está, preferentemente, en el intervalo de 50 a 500 °C y, más preferentemente, de 60 a 400 °C. Una presión preferida en la realización de la reacción es normalmente de 0,1 a 500 atm y, más preferentemente, de 0,5 a 100 atm.
- La cantidad de catalizadores en la realización de la segunda invención no está particularmente limitada. En una realización donde la reacción se lleva a cabo en un aparato de flujo de lecho fijo, la cantidad de catalizador puede

ser, preferentemente, tal que la cantidad de suministro (peso) del material de partida (cetona) por hora dividida por el peso del catalizador (el peso total del catalizador que contiene plata y el catalizador de deshidratación), a saber, WHSV está en el intervalo de 0,01 a 200 / h, y más preferentemente de 0,02 a 100 / h.

- 5 La relación de las cantidades de gel de sílice (A) como catalizador de deshidratación y la sustancia inorgánica que contiene plata (B) como catalizador de hidrogenación no está particularmente limitada. Sin embargo, la relación gel de sílice (A): sustancia inorgánica que contiene plata (B) (relación en peso) es usualmente de 1:0,01 a 1:100 y, preferentemente, de 1: 0,05 a 1:50. Una relación en peso excesivamente pequeña del catalizador de deshidratación da como resultado una reacción de deshidratación insuficiente y una disminución en el rendimiento de olefina, causando desventajas económicas. Una relación en peso excesivamente grande del catalizador de deshidratación no es económica porque la conversión de la cetona se reduce.

En la segunda invención, el catalizador de deshidratación y el catalizador de hidrogenación se usan como una mezcla. En el caso en que el modo de reacción es una reacción de lecho fijo, la manera de empaquetar los catalizadores puede afectar en gran medida a los resultados de la reacción. Como se ha descrito anteriormente en el presente documento, se considera que la hidrogenación y la deshidratación tienen lugar por etapas en la segunda invención. De acuerdo con ello, las especies catalíticas apropiadas se empaquetan preferentemente en secuencia de acuerdo con las etapas de las reacciones con el fin de catalizar eficazmente las reacciones y suprimir reacciones secundarias no deseadas.

En general, las reacciones químicas se comportan frecuentemente de tal manera que se producen reacciones secundarias no deseadas que no se observan a una presión de hidrógeno inferior o a una temperatura más baja cuando, en particular, la presión de hidrógeno o la temperatura aumentan para acelerar la velocidad de reacción. En tales casos, los resultados de la reacción pueden estar fuertemente influenciados por la forma en que se empaquetan los catalizadores y, por lo tanto, se adopta preferentemente una forma de empaquetamiento apropiada, tal como una forma de empaquetamiento (2) descrita más adelante.

Entre los ejemplos de formas de empaquetar las especies catalizadoras se incluyen: (1) el gel de sílice (A) y la sustancia inorgánica que contiene plata (B) y la mezcla se empaqueta en el reactor; (2) la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaqueta para formar una capa (en el lado de aguas arriba), y el gel de sílice (A) se empaqueta para formar una capa (en el lado de aguas abajo); (3) el gel de sílice (A) que soporta la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaqueta en el reactor; (4) la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaqueta para formar una capa (en el lado de aguas arriba), y el gel de sílice (A) y la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaquetan para formar una capa en el lado aguas abajo); (5) la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaqueta para formar una capa (en el lado de aguas arriba) y el gel de sílice (A) que soporta la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaqueta para formar una capa (en el lado aguas abajo); (6) el gel de sílice (A) y la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaquetan para formar una capa (en el lado de aguas arriba) y el gel de sílice (A) se empaqueta para formar una capa (en el lado aguas abajo); y (7) el gel de sílice (A) que soporta la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se empaqueta para formar una capa (en el lado de aguas arriba) y el gel de sílice (A) se empaqueta para formar una capa (en el lado aguas abajo). En este caso, el término lado aguas arriba significa el lado de entrada de un reactor, a saber, una capa a través de la cual se pasan los materiales en la primera mitad de las reacciones. El término lado aguas abajo significa el lado de salida de un reactor, a saber, una capa a través de la cual se pasan los materiales en la última mitad de las reacciones. En el caso en que las reacciones se realizan poniendo la cetona y el hidrógeno en contacto entre sí en un flujo de contracorriente líquido-gas, el lado de entrada de un reactor indica una entrada para introducir la cetona.

En la realización de la primera invención y de la segunda invención, las reacciones pueden realizarse en un sistema de reacción diluido mediante la adición de un disolvente o gas que sea inerte para los catalizadores y los reactivos.

- 50 En la realización de la primera invención y de la segunda invención, el método puede ser un método discontinuo, un método semicontinuo o un método de flujo continuo. La fase de reacción puede ser una fase líquida, una fase gaseosa o una fase mixta gas-líquido. El sistema de empaquetamiento del catalizador puede ser cualquiera de varios sistemas, incluyendo sistemas de lecho fijo, sistemas de lecho fluidizado, sistemas de lecho suspendido y sistemas de lecho fijo de múltiples etapas. Los métodos de la invención se pueden llevar a cabo con cualquiera de estos sistemas. Los métodos de la invención se pueden llevar a cabo con cualquiera de estos sistemas.

En la realización de la segunda invención, el gel de sílice (A) como catalizador de deshidratación y la sustancia inorgánica que contiene plata (B) como catalizador de hidrogenación se pueden secar eliminando el agua mediante un método conocido. En el caso de un modo de reacción en lecho fijo, el gel de sílice (A) y la sustancia inorgánica que contiene plata (B) se pueden secar manteniéndolos a una temperatura de 300 °C o superior durante al menos 10 minutos al pasar un gas inerte, tal como nitrógeno o helio, a través del reactor empaquetado con estos catalizadores. Con el fin de permitir que el catalizador que contiene plata contenga actividad, puede realizarse un tratamiento bajo una corriente de hidrógeno después del tratamiento de secado para la eliminación del agua.

- 65 En el caso de que la actividad del catalizador se reduzca después de un paso de tiempo, el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata se pueden regenerar mediante un método conocido para

recuperar las actividades.

Con el fin de mantener la salida de olefinas, se pueden disponer dos o tres reactores en paralelo para realizar un sistema de carrusel donde los catalizadores en un reactor se regeneran mientras la reacción se lleva a cabo continuamente en el resto de uno o dos reactores. Cuando se dispone de tres reactores, dos de los reactores pueden conectarse en serie para reducir las variaciones en la salida. Cuando el método se lleva a cabo en un modo de reacción de flujo en lecho fluidizado o en un modo de reacción en lecho móvil, parte o la totalidad de los catalizadores se pueden retirar del reactor de forma continua o intermitente, mientras se agrega una cantidad correspondiente de los catalizadores para mantener las actividades a un nivel constante.

En el caso en que la segunda invención se lleva a cabo en presencia de un compuesto aromático, tal como benceno, se puede obtener un benceno alquilado. Con detalle, se puede obtener eficazmente un compuesto aromático alquilado, tal como cumeno, en una única etapa de reacción usando una cetona, tal como acetona, un compuesto aromático, tal como benceno, e hidrógeno como materiales de partida.

Ejemplos

La presente invención se describirá con detalle presentando ejemplos a continuación sin limitar el alcance de la invención.

[Método 1 para evaluar el catalizador de deshidratación]

Con el fin de evaluar la actividad de un catalizador de deshidratación en la deshidratación del alcohol isopropílico (de aquí en adelante, a veces abreviado como IPA) y la reactividad de las reacciones secundarias de acetona, se llevó a cabo una reacción de flujo descendente a presión normal de la siguiente manera usando un aparato de reacción de lecho fijo que incluía una bomba de alimentación, una línea de nitrógeno, un horno eléctrico, una unidad de recogida de líquido de reacción y un reactor que tiene una zona de empaquetamiento de catalizador.

Se cargó un gramo de un catalizador de deshidratación clasificado en tamaños de 250 a 500 μm en un reactor SUS 316 que tenía un diámetro interior de 1 cm. Mientras se pasaba nitrógeno a 10 ml / min desde la parte superior del reactor, la temperatura de la capa de catalizador se elevó a 300 °C mediante calentamiento. Se llevó a cabo una reacción haciendo pasar una solución que contenía cantidades equimolares de acetona e IPA como materiales de reacción a través del reactor a 2 ml / h. Después del paso de 5 horas desde el inicio del paso de líquido, se obtuvieron muestras del gas de reacción y el líquido de reacción y se analizaron mediante GC (cromatografía de gases), calculando de este modo los resultados de la reacción.

[Método 2 para evaluar el catalizador de deshidratación]

Con el fin de evaluar la actividad de un catalizador de deshidratación en la deshidratación de IPA y la reactividad de las reacciones secundarias de acetona, se llevó a cabo una reacción de flujo descendente en fase líquida presurizada de la siguiente manera usando un aparato de reacción de lecho fijo que incluía una bomba de alimentación a presión alta, un controlador de flujo de la masa de nitrógeno a presión alta, un horno eléctrico, un reactor que tiene una zona de empaquetado de catalizador y una válvula de contrapresión.

Se cargó un gramo de un catalizador de deshidratación clasificado en tamaños de 250 a 500 μm en un reactor SUS 316 que tenía un diámetro interior de 1 cm. Después de aumentar la presión a 3,0 MPa con hidrógeno, se hizo pasar una solución que contenía cantidades equimolares de acetona e IPA a través del reactor a 1,6 g / h y 300 °C bajo una corriente de hidrógeno a 10 ml / min del lado de entrada del reactor. La reacción se llevó a cabo introduciendo nitrógeno a 50 ml / min en el medio entre la salida del reactor y la válvula de contrapresión a través del controlador de flujo de masa de nitrógeno a presión alta. Después del paso de 5 horas desde la iniciación del paso de líquido, se obtuvieron muestras del gas de reacción y el líquido de reacción desde el lado de salida de la válvula de contrapresión y se analizaron mediante CG, calculando de este modo los resultados de la reacción.

[Ejemplo 1]

Se cargó un matraz en forma de berenjena de 300 ml con 30 g de una solución acuosa de ácido nítrico ajustada a pH 3,1, 150 ml de alcohol etílico y 69,5 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS). Estos materiales se agitaron a 80°C. Después de que se formara un gel, se añadieron 100 ml de agua. El gel que se había hinchado al contener agua se secó a 120 °C y se calcinó a 500 °C para dar 20 g de un gel de sílice. El gel de sílice se sometió a análisis de metales ICP, que detectó 2 ppm de elemento de aluminio, 5 ppm de sodio, 2 ppm de calcio, 1 ppm de hierro y 1 ppm de cinc. Por tanto, se encontró que el contenido total de metales alcalinos (Grupo IA) y metales alcalinotérreos (Grupo IIA) era de 7 ppm. En el análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP), el límite inferior de cuantificación de los metales es de 1 ppm. En la siguiente descripción, los contenidos por debajo del límite inferior de cuantificación se indican como "No Detectado (ND)".

A continuación, un matraz de 100 ml en forma de berenjena se cargó con 3 g del gel de sílice obtenido anteriormente, 10 g de agua y 1,25 g de una solución acuosa de nitrato de aluminio al 0,1 % en peso. Estos se agitaron a temperatura ambiente durante 1 hora. El exceso de agua se eliminó a presión reducida. El residuo se secó a 120 °C durante 3 horas y se calcinó a 500 °C durante 6 horas, para dar un gel de sílice (A1) como catalizador de deshidratación de acuerdo con la presente invención. Como resultado del análisis de metales ICP para el catalizador, se detectaron 30 ppm de elemento de aluminio. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados se describen en la Tabla 1.

[Ejemplo 2]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usaron 3 g del gel de sílice preparado a partir de TEOS, 10 g de agua y 4,17 g de una disolución acuosa de nitrato de aluminio al 0,1 % en peso, preparando de este modo un gel de sílice (A1) que soporta un compuesto de aluminio a 100 ppm en términos de elemento de aluminio.

El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos fue de 7 ppm de forma similar al contenido en gel de sílice del Ejemplo 1. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados se describen en la Tabla 1.

[Ejemplo 3]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usaron 3 g del gel de sílice preparado a partir de TEOS, 10 g de agua y 2,08 g de una disolución acuosa de nitrato de aluminio al 1,0 % en peso, preparando de este modo un gel de sílice (A1) que soporta un compuesto de aluminio a 500 ppm en términos de elemento de aluminio.

El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos fue de 7 ppm de forma similar al contenido en gel de sílice del Ejemplo 1. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados se describen en la Tabla 1.

[Ejemplo 4]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 1, excepto que se usaron 3 g del gel de sílice preparado a partir de TEOS, 10 g de agua y 4,17 g de una disolución acuosa de nitrato de aluminio al 1,0 % en peso, preparando de este modo un gel de sílice (A1) que soporta un compuesto de aluminio a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio.

El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos fue de 7 ppm de forma similar al contenido en gel de sílice del Ejemplo 1. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados se describen en la Tabla 1.

[Ejemplo comparativo 1]

El gel de sílice preparado a partir de TEOS en el Ejemplo 1 se evaluó directamente con respecto al rendimiento catalítico en la deshidratación de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 1.

[Ejemplo comparativo 2]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 2, excepto que la solución acuosa al 0,1 % en peso de nitrato de aluminio se reemplazó por 6,25 g de una solución acuosa de nitrato de aluminio al 1,0 % en peso, preparando de este modo un gel de sílice que soporta un compuesto de aluminio a 1500 ppm en términos del elemento de aluminio.

El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos fue de 7 ppm de forma similar al contenido en gel de sílice del Ejemplo 1. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados se describen en la Tabla 1.

[Ejemplo 5]

La reacción se llevó a cabo utilizando el gel de sílice (A1) del Ejemplo 1 de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se reemplazó la solución equimolar de acetona e IPA usada en el método de evaluación 1 por una solución equimolar de metiletilcetona (MEK) y alcohol isopropílico. Los resultados se describen en la tabla 1.

[Tabla 1]

	Contenido de metales (ppm) ^{Nota 1)}					Resultados de la reacción (% mol)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA + IIA	Conversión de IPA	Selectividad de propileno	Tasa de recuperación de acetona
Ej. 1	30	5	2	ND	7	81,1	99,9	99,9

	Contenido de metales (ppm) ^{Nota 1)}					Resultados de la reacción (% mol)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA + IIA	Conversión de IPA	Selectividad de propileno	Tasa de recuperación de acetona
Ej. 2	100	5	2	ND	7	99,9	99,5	99,2
Ej. 3	500	5	2	ND	7	99,9	99,3	99,0
Ej. 4	1000	5	2	ND	7	97,3	92,0	92,3
Ej. comp. 1	2	5	2	ND	7	0,4	97,0	99,0
Ej. comp. 2	1500	5	2	ND	7	98,1	85,3	87,1
Ej. 5	30	5	2	ND	7	83,2	99,9	99,8 ^{Nota2)}

Nota 1) ND en la tabla indica que el metal no se ha detectado.
Nota 2) En el experimento se usó MEK en lugar de acetona. El valor indica una tasa de recuperación de MEK (%) obtenida mediante análisis de CG.

A partir de los resultados de los Ejemplos 1 a 4 y de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 de la Tabla 1, se ha demostrado que los geles de sílice (A1) como catalizadores de deshidratación que contienen cantidades específicas de elemento de aluminio, metales alcalinos y metales alcalinotérreos son excelentes en términos de la conversión de IPA, la selectividad de propileno y la tasa de recuperación de acetona, que indica la cantidad de acetona se ha consumido en las reacciones secundarias, tales como la reacción aldólica. Además, los resultados del Ejemplo 5 han demostrado que la reacción de deshidratación del IPA prosigue de forma selectiva, incluso en presencia de una cetona que no corresponde al IPA, sin ningún consumo de la cetona.

[Ejemplo 6]

Un matraz de 300 ml en forma de berenjena se cargó con 20 g de CARICT (Q-10) fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd. y 100 g de una solución acuosa al 5 % de ácido acético. Éstos se agitaron a 80 °C durante 30 minutos y la solución de ácido acético se separó mediante filtración. El gel de sílice residual se combinó con 100 g de una solución acuosa al 5 % de ácido acético y se trató de la misma manera. Estas operaciones se repitieron tres veces. El gel de sílice separado de la solución de ácido acético se lavó con agua, se secó a 120 °C durante 3 horas y se calcinó a 500° C durante 6 horas, para dar un gel de sílice (A2). El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

El análisis de metales de ICP con respecto al catalizador detectó 73 ppm de aluminio, 14 ppm de sodio, 34 ppm de magnesio y 74 ppm de calcio, así como 37 ppm de hierro, 130 ppm de titanio y 17 ppm de circonio. En el análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP), el límite inferior de cuantificación de los metales es de 1 ppm. En los siguientes ejemplos, los contenidos por debajo del límite inferior de cuantificación se indican como "No Detectado (ND)".

[Ejemplo 7]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 6, excepto que se reemplazó CARICT (Q-10) fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd. Por CARICT (Q-3) fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd., y este gel de sílice se lavó con ácido acético, se secó y se calcinó de la misma manera. El rendimiento catalítico en la deshidratación del gel de sílice obtenido de este modo (A2) se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

El análisis de metales de ICP con respecto al catalizador detectó 29 ppm de aluminio, 3 ppm de sodio, ND de magnesio y ND de calcio, así como 25 ppm de hierro, 96 ppm de titanio y 16 ppm de circonio.

[Ejemplo 8]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 7, excepto que se reemplazó la solución acuosa de ácido acético al 5 % por una solución acuosa 0,1 N de ácido clorhídrico. El rendimiento catalítico en la deshidratación del gel de sílice obtenido de este modo (A2) se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

[Ejemplo 9]

Se repitieron los procedimientos del Ejemplo 7, excepto que se reemplazó la solución acuosa de ácido acético al 5 % por una solución acuosa 0,1 N de ácido nítrico. El rendimiento catalítico en la deshidratación del gel de sílice obtenido de este modo (A2) se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se

describen en la Tabla 2.

[Ejemplo 10]

- 5 Se añadieron 20 gramos del gel de sílice (A2) obtenido en el Ejemplo 6 a un matraz de 100 ml en forma de berenjena que contenía 10 g de agua y 13,9 g de una solución acuosa de nitrato de aluminio al 0,1 % en peso. Estos se agitaron a temperatura ambiente durante 1 hora. El exceso de agua se eliminó a presión reducida. El residuo se secó a 120 °C durante 3 horas y se calcinó a 500 °C durante 6 horas para dar un gel de sílice (A2) que soportaba 50 ppm de aluminio. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

[Ejemplo 11]

- 15 El gel de sílice (A2) obtenido en el Ejemplo 6 se trató de la misma manera que en el Ejemplo 10 para soportar aluminio sobre el gel de sílice. Por tanto, se preparó un gel de sílice (A2) que soporta 250 ppm de aluminio. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

[Ejemplo 12]

- 20 Se añadieron diez gramos de CARICT (Q-10) fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd. a 34,7 g de una solución acuosa de nitrato de aluminio al 0,1 % en peso en un matraz de 300 ml en forma de berenjena. Estos se agitaron a temperatura ambiente durante 1 hora. El exceso de agua se eliminó a presión reducida. El residuo se secó a 120 °C durante 3 horas y se calcinó a 500 °C durante 6 horas para dar un gel de sílice (A2) que soportaba 250 ppm de aluminio. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

[Ejemplo 13]

- 30 Se añadieron diez gramos de CARICT (Q-3) fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd. a un líquido formado por 10 g de agua y 13,9 g de una solución acuosa de nitrato de aluminio al 0,1 % en peso en un matraz de 300 ml en forma de berenjena. Estos se agitaron a temperatura ambiente durante 1 hora. El exceso de agua se eliminó a presión reducida. El residuo se secó a 120 °C durante 3 horas y se calcinó a 500 °C durante 6 horas para dar un gel de sílice (A2) que soportaba 100 ppm de aluminio. El rendimiento catalítico en la deshidratación del catalizador se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

[Ejemplo comparativo 3]

- 40 El rendimiento catalítico en la deshidratación de CARICT (Q-10) fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd. se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

El análisis de metales con ICP con respecto al catalizador detectó 42 ppm de sodio, 77 ppm de magnesio y 150 ppm de calcio, así como aluminio, hierro, titanio y circonio en las mismas concentraciones que las descritas en el Ejemplo 6.

[Ejemplo comparativo 4]

El rendimiento catalítico en la deshidratación de CARICT (Q-3) fabricado por Fuji Silysia Chemical Ltd. se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 2.

El análisis de metales con ICP con respecto al catalizador detectó 250 ppm de sodio, 1 ppm de magnesio y 5 ppm de calcio, así como aluminio, hierro, titanio y circonio en las mismas concentraciones que las descritas en el Ejemplo 7.

[Tabla 2]

	Contenido de metales (ppm)					Resultados de la reacción (% mol)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA + IIA	Conversión de IPA	Selectividad de propileno	Tasa de recuperación de acetona
Ej. 6	73	14	74	34	122	94,6	99,8	99,9
Ej. comp. 3	73	42	150	77	269	2,0	95,7	—
Ej. 7	29	3	ND	ND	3	96,5	99,6	99,7
Ej. 8	28	3	ND	ND	3	96,9	99,6	99,7
Ej. 9	26	3	ND	ND	3	94,9	99,5	99,5

	Contenido de metales (ppm)					Resultados de la reacción (% mol)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA + IIA	Conversión de IPA	Selectividad de propileno	Tasa de recuperación de acetona
Ej. comp. 4	29	250	5	1	255	2,5	99,4	–
Ej. 10	123	14	74	34	122	99,8	99,7	99,8
Ej. 11	323	14	74	34	122	99,9	99,0	99,3
Ej. 12	323	42	150	77	122	99,3	99,7	99,8
Ej. 13	129	250	5	1	122	99,9	99,5	99,2
En la tabla, ND indica que el metal no se ha detectado y "-" indica que el análisis no se realizó.								

En la Tabla 2 se ha demostrado que la conversión de IPA y la selectividad del propileno se mejoran usando los geles de sílice (A2) que se obtienen soportando aluminio sobre un gel de sílice de proceso húmedo comercial y / o que contienen una cantidad total específica de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como resultado del tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida. La razón por la que el contenido de metales alcalinos y metales alcalinotérreos en el gel de sílice comercial se redujo mediante el tratamiento de lavado ácido es, probablemente, debido a que los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos se eliminaron mediante neutralización por el ácido.

10 [Ejemplo comparativo 5]

El rendimiento catalítico en la deshidratación de β -zeolita se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 3.

15 [Ejemplo comparativo 6]

El rendimiento catalítico en la deshidratación de γ -alúmina se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 3.

20 [Ejemplo comparativo 7]

El rendimiento catalítico en la deshidratación de circonia se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 3.

25 [Ejemplo comparativo 8]

El rendimiento catalítico en la deshidratación de hidrotalcita se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 3.

30 [Ejemplo comparativo 9]

El rendimiento catalítico en la deshidratación de titanía se evaluó de acuerdo con el método de evaluación 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 3.

35 [Tabla 3]

	Catalizadores de deshidratación	Resultados de la reacción (% mol)		
		Conversión de IPA	Selectividad de propileno	Tasa de recuperación de acetona
Ej. comp. 5	β -Zeolita	99,9	85,0	86,0
Ej. comp. 6	γ -Alúmina	97,2	86,2	88,1
Ej. comp. 7	Circonia	79,3	56,5	57,8
Ej. comp. 8	Hidrotalcita	81,6	1,4	34,2
Ej. comp. 9	Titanía	22,2	41,0	74,0

Las reacciones catalizadas por estos catalizadores ácidos sólidos conocidos que supuestamente tienen una función deshidratante (Tabla 3) dieron como resultado una disminución de la selectividad del propileno debida a la oligomerización del propileno y la reacción entre las moléculas de acetona, produciendo una gran cantidad de subproductos.

[Ejemplo 14]

El catalizador de deshidratación utilizado en el Ejemplo 6 se evaluó en condiciones de alta presión de acuerdo con el método de evaluación 2. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 4.

[Ejemplo 15]

El catalizador de deshidratación utilizado en el Ejemplo 10 se evaluó en condiciones de alta presión de acuerdo con el método de evaluación 2. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 4.

[Ejemplo 16]

El catalizador de deshidratación utilizado en el Ejemplo 11 se evaluó en condiciones de alta presión de acuerdo con el método de evaluación 2. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 4.

[Tabla 4]

	Contenido de metales (ppm)					Tiempo h	Met. de eval.	Resultados de la reacción (% mol)		
	Al	Na	Ca	Mg	IA + IIA			Conversión de IPA	Selectividad de propileno	Tasa de recuperación de acetona
Ej. 14	73	14	74	34	122	117	2	96,5	99,4	99,5
Ej. 15	123	14	74	34	122	137	2	99,3	98,6	98,9
						306		98,8	99,2	99,3
Ej. 16	323	14	74	34	122	67	2	96,4	99,3	99,4
						333		97,9	99,4	99,5

En la Tabla 4 se ha demostrado que los geles de sílice (A2) según la invención proporcionan propileno con alta selectividad, Incluso bajo una corriente de hidrógeno gaseoso a presión alta, mientras se suprime una reacción secundaria de moléculas de acetona.

[Ejemplo 17]

Un matraz de 300 ml en forma de berenjena se cargó con 50,0 g de un gel de sílice (Wakogel C-100 fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 4,77 g de lactato de plata (0,5 hidrato) y 100 ml de agua de intercambio iónico. Estos materiales se mezclaron usando un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante 1 hora. El agua se eliminó mediante destilación a una presión reducida de 20 mmHg a 40 hasta 50 °C. Así, la plata se apoyó sobre el gel de sílice. El gel de sílice de soporte de plata se sometió a un tratamiento de reducción donde la temperatura se aumentó escalonadamente de 100 °C a 300 °C en 5 horas bajo una corriente de hidrógeno. Como resultado, se obtuvieron 52,5 g de un catalizador de 5 % de Ag / sílice negro.

Se cargó un matraz de 300 ml en forma de berenjena con 29,1 g del catalizador de sílice / Ag al 5%, 0,86 g de nitrato de indio trihidrato y 100 ml de agua de intercambio iónico. Estos materiales se mezclaron usando un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante 1 hora. El agua se eliminó mediante destilación a una presión reducida de 20 mmHg a 40 hasta 50 °C. Así, el nitrato de indio fue soportado sobre el catalizador de 5 % Ag / sílice. El catalizador de 5% de Ag/sílice de soporte de indio se sometió a un tratamiento de reducción donde la temperatura se aumentó escalonadamente de 100 °C a 300 °C en 3 horas bajo una corriente de hidrógeno. Como resultado, se obtuvieron 29,2 g de un catalizador negro de 5 % de Ag – 1 % de In/sílice. El catalizador de 5 % de Ag – 1 % de In/sílice se tamizó a tamaños de 250 a 500 µm.

Para formar una capa de catalizador, se añadieron 6,0 g del catalizador de 5 % de Ag-1 % de In / sílice obtenido anteriormente y 1,0 g de un gel de sílice como catalizador de deshidratación que se había preparado mediante el método descrito en el Ejemplo 2 y que soportaba un compuesto de aluminio a 100 ppm en términos del elemento de aluminio, se mezclaron suficientemente y se empaquetaron en un reactor SUS 316 que tenía un diámetro interior de 1 cm. El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos en el gel de sílice fue de 7 ppm de forma similar al contenido en gel de sílice preparado en el Ejemplo 2.

La presión se aumentó a 3,0 MPa con hidrógeno. Bajo una corriente de hidrógeno a 22 ml / min, se hizo pasar acetona desde el lado de entrada del reactor a una velocidad de 0,30 g / h a 300 °C.

Se introdujo nitrógeno a 50 ml / min en el medio entre la salida del reactor y una válvula de contrapresión a través de un controlador de flujo de masa de nitrógeno de alta presión. La obtención de muestras se realizó a partir de una línea situada aguas abajo de la válvula de contrapresión y los productos se determinaron cuantitativamente mediante análisis de CG. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 5.

[Ejemplo comparativo 10]

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que se describe en el Ejemplo 17, excepto que el catalizador de deshidratación usado en el Ejemplo 17 se reemplazó por el gel de sílice usado en el Ejemplo Comparativo 1. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 5.

[Ejemplo 18]

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que se describe en el Ejemplo 17, excepto que el catalizador de deshidratación usado en el Ejemplo 17 se reemplazó por el gel de sílice usado en el Ejemplo 4, que soportó un compuesto de aluminio a 1000 ppm en términos del elemento de aluminio. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 5.

[Ejemplo 19]

Un matraz de 300 ml en forma de berenjena se cargó con 10,0 g de un gel de sílice preparado a partir de TEOS como se describe en el Ejemplo 1, 7,87 g de una solución acuosa al 10 % en peso de solución de nitrato de plata y 20 ml de agua de intercambio iónico. Estos materiales se mezclaron usando un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante 1 hora. El agua se eliminó mediante destilación a una presión reducida de 20 mmHg a 40 hasta 50 °C. Así, la plata se apoyó sobre el gel de sílice. El gel de sílice de soporte de plata se sometió a un tratamiento de reducción donde la temperatura se aumentó escalonadamente de 100 °C a 300 °C en 5 horas bajo una corriente de hidrógeno. Como resultado, se obtuvieron 10,5 g de un catalizador de 5 % de Ag / sílice negro.

Para formar una capa de catalizador, se obtuvieron 1,5 g del catalizador de 5 % de Ag / sílice obtenido anteriormente y 1,5 g de un gel de sílice como catalizador de deshidratación que se había preparado mediante el método descrito en el Ejemplo 2 y soportado un compuesto de aluminio a 100 ppm en términos de elemento de aluminio se mezclaron suficientemente y se empaquetaron en un reactor. La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 17. El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos en el gel de sílice fue de 7 ppm de forma similar al contenido en el gel de sílice preparado en el Ejemplo 2. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 5.

[Ejemplo 20]

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto que la concentración de Ag soportada en el catalizador de Ag / sílice se cambió a 10 % y la velocidad de alimentación de acetona se cambió a 1,70 g / h. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 5.

[Ejemplo 21]

Se proporcionó un gel de sílice que se había preparado de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1 excepto que se cambió la cantidad de la solución acuosa de nitrato de aluminio en el Ejemplo 1 de modo que se soportarían 200 ppm en términos de elemento de aluminio. Este gel de sílice como catalizador de deshidratación que pesaba 10,0 g se combinó con 7,87 g de una solución acuosa de nitrato de plata al 10 % en peso y 20 ml de agua de intercambio iónico. Estos materiales se mezclaron usando un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante 1 hora. El agua se eliminó mediante destilación a una presión reducida de 20 mmHg a 40 hasta 50 °C. Así, la plata se apoyó sobre el gel de sílice. El gel de sílice obtenido de soporte de plata y aluminio se sometió a un tratamiento de reducción donde la temperatura se aumentó escalonadamente de 100 °C a 300 °C en 5 horas bajo una corriente de hidrógeno. Como resultado, se obtuvieron 10,5 g de un catalizador de 5 % de Ag-200 ppm de Al / sílice negro. El contenido total de metales alcalinos y metales alcalinotérreos en el catalizador de sílice que contiene Al era de 7 ppm. El catalizador de 5 % de Ag-200 ppm de Al / sílice que pesaba 3,0 g se empaquetó en un reactor para formar una capa de catalizador. La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 19, excepto que la temperatura de reacción se cambió de 300 °C a 260 °C. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 5.

[Tabla 5]

	Temp. de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Velocidad de alimentación de acetona (g/h)	Resultados de la reacción (% mol)	
				Conversión de acetona	Selectividad de propileno (en base a la acetona)
Ej. 17	300	27	0,3	94,3	90
Ej. comp. 10	300	27	0,3	58,0	2
Ej. 18	300	45	0,3	92,9	89
Ej. 19	300	23	0,3	97,7	94
Ej. 20	300	44	1,7	99,0	95
Ej. 21	260	52	0,3	99,9	96

A partir de los resultados de los Ejemplos 17 a 21 y del Ejemplo Comparativo 10 de la Tabla 5 se obtiene una excelente conversión de acetona y selectividad de propileno sobre la base de acetona usando el gel de sílice (A1) como catalizador de deshidratación, que contiene metales alcalinos y metales alcalinotérreos en un total de 0 a 20 ppm, así como un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, en combinación con la sustancia inorgánica que contiene plata como un catalizador de hidrogenación.

[Ejemplo 22]

Se obtuvo un catalizador de 5 % de Ag-1 % de In/sílice clasificado para tamaños de 250 a 500 μm de la misma manera que en el Ejemplo 17. Para formar una capa de catalizador, se añadieron 6,0 g del catalizador de 5 % de Ag-1% de In/ sílice obtenido anteriormente y 1,0 g del gel de sílice (A2) (un catalizador de deshidratación) utilizado en el Ejemplo 10, que soportaba 50 ppm de aluminio, se mezclaron suficientemente y se empaquetaron en un reactor SUS 316 que tenía un diámetro interior de 1 cm.

La presión se aumentó a 3,0 MPa con hidrógeno. Bajo una corriente de hidrógeno a 22 ml / min, se hizo pasar acetona desde el lado de entrada del reactor a una velocidad de 0,30 g / h a 300 °C.

Se introdujo nitrógeno a 50 ml / min en el medio entre la salida del reactor y una válvula de contrapresión a través de un controlador de flujo de masa de nitrógeno de alta presión. La obtención de muestras se realizó a partir de una línea situada aguas abajo de la válvula de contrapresión y los productos se determinaron cuantitativamente mediante análisis de CG. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 6.

[Ejemplos comparativos 11]

Se preparó un catalizador de 5 % de Ag-1 % de In/sílice y se clasificó de la misma manera que en el Ejemplo 17. Este catalizador, que pesaba 5,0 g, se mezcló suficientemente con 1 g de un catalizador donde la sal de heteropoliácido $\text{H}_{0,5}\text{K}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (fosfotungstato de potasio, donde los átomos de hidrógeno en el ácido fosfotúngstico se han intercambiado parcialmente con potasio) se soportó sobre sílice con una relación en peso de 1:1. La mezcla se empaquetó en un reactor para formar una capa de catalizador. Este catalizador donde $\text{H}_{0,5}\text{K}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ estaba soportada sobre sílice con una relación en peso de 1:1 se había obtenido reproduciendo con precisión la producción descrita en el Ejemplo 7 de la literatura de patentes 3 (documento WO 2010/106966). A continuación, se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 22. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 6.

[Ejemplo 23]

Se proporcionó un gel de sílice que se había obtenido lavando CARIACT (Q-10) con ácido acético como se describe en el Ejemplo 6. A continuación, a 10,0 g del gel de sílice se añadieron 7,87 g de una solución acuosa de nitrato de plata al 10 % en peso y 20 ml de agua de intercambio iónico. Estos materiales se mezclaron usando un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante 1 hora. El agua se eliminó mediante destilación a una presión reducida de 20 mmHg a 40 hasta 50 °C. Así, la plata se apoyó sobre el gel de sílice. Este gel de sílice, que se había lavado con ácido acético y se había hecho soporte de plata como se ha descrito anteriormente, se sometió a un tratamiento de reducción donde la temperatura se aumentó escalonadamente de 100 °C a 300 °C en 5 horas bajo una corriente de hidrógeno. Como resultado, se obtuvieron 10,5 g de un catalizador negro de gel de sílice/5 % de Ag se lavaron con ácido acético. Una porción de 3,0 g del catalizador se empaquetó en un reactor para formar una capa de catalizador. La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 22, excepto que la cantidad de gas hidrógeno y la velocidad de alimentación de acetona se cambiaron a 21,8 ml / min y 0,85 g / h, respectivamente. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 6.

[Ejemplo comparativo 12]

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 22, excepto que el catalizador de deshidratación se cambió a γ -alúmina. Los resultados de la reacción se describen en la Tabla 6.

[Tabla 6]

	Temp. de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)	Velocidad de alimentación de acetona (g/h)	Resultados de la reacción (% mol)	
				Conversión de acetona	Selectividad de propileno (en base a la acetona)
Ej. 22	300	130	0,3	98,0	95,3
Ej. comp. 11	300	130	0,3	94,1	94,0
Ej. 23	300	122	0,85	97,2	95,2
Ej. comp. 12	300	110	0,3	67,1	74,2

En las Tablas 5 y 6, el tiempo de reacción indica la duración de tiempo desde el inicio de la reacción hasta que se obtuvieron los resultados de la reacción (conversión de acetona, selectividad).

A partir de la Tabla 6, se ha demostrado que se puede obtener propileno con alta selectividad catalizando la reacción con una mezcla del catalizador de gel de sílice que soporta plata y el gel de sílice (A2) como catalizador de deshidratación o con un catalizador donde la plata se soporta sobre el gel de sílice (A2). Los ejemplos comparativos 11 y 12, que implicaban una mezcla del catalizador de gel de sílice de soporte de plata y un catalizador de deshidratación conocido tal como una sal de heteropoliácido o γ -alúmina, dieron como resultado una conversión y selectividad deficientes en comparación con la presente invención.

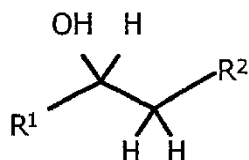
Aplicabilidad industrial

El método de la presente invención puede producir una olefina con alta eficiencia mediante reacción de deshidratación intramolecular de un alcohol incluso en presencia de una cetona, sin la aparición de reacciones secundarias, tales como la condensación de aldol de la cetona. Además, la invención proporciona también un método práctico en la industria que puede producir una olefina con alta selectividad en una única etapa de reacción, haciendo reaccionar directamente una cetona e hidrógeno. Con este método, el propileno puede producirse directamente a partir de acetona que se produce en la producción de fenol mediante el proceso de cumeno.

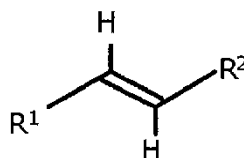
REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de olefina, que comprende producir una olefina representada por la fórmula general (II) a continuación a partir de un alcohol de fórmula general (I) siguiente usando un gel de sílice tratado químicamente (A) como catalizador de deshidratación que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 350 ppm:

[Quim. 1]



(I)



(II)

(en las fórmulas generales (I) y (II), R^1 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^2 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono).

2. El método de producción de olefinas según la reivindicación 1, donde el gel de sílice (A) es un gel de sílice (A1) que se obtiene poniendo un gel de sílice (X) preparado a partir de un ortosilicato de alquilo en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua y calcinando el producto del contacto y que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 20 ppm.

3. El método de producción de olefina de acuerdo con la reivindicación 1, donde el gel de sílice (A) es un gel de sílice (A2) que se obtiene a partir de un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino y que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 1 a 350 ppm.

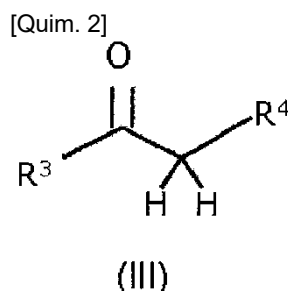
4. El método de producción de olefina de acuerdo con la reivindicación 3, donde el gel de sílice (A2) es un gel de sílice (A2-1) que se obtiene sometiendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7, y calcinando el producto.

5. El método de producción de olefinas de acuerdo con la reivindicación 3, donde el gel de sílice (A2) es un gel de sílice (A2-2) que se obtiene poniendo en contacto un gel de sílice (Y) de proceso húmedo a partir de un silicato alcalino en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua, y calcinando el producto del contacto.

6. El método de producción de olefina de acuerdo con la reivindicación 3, donde el gel de sílice (A2) es un gel de sílice (A2-3) que se obtiene sometiendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7, poniendo en contacto después el producto con un compuesto de aluminio soluble en agua y calcinando el producto del contacto.

7. El método de producción de olefina de acuerdo con la reivindicación 3, donde el gel de sílice (A2) es un gel de sílice (A2-4) que se obtiene poniendo un gel de sílice (Y) de proceso húmedo preparado a partir de un silicato alcalino en contacto con un compuesto de aluminio soluble en agua, sometiendo después el producto del contacto a un tratamiento de contacto con una solución acuosa ácida que tiene un pH de 0,5 a menos de 7 y calcinando el producto.

8. El método de producción de olefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde se deja que una cetona representada por la fórmula general (III) siguiente esté presente en una cantidad en términos de peso que es 0,01 a 10 veces la cantidad del alcohol representado por la fórmula general (I):

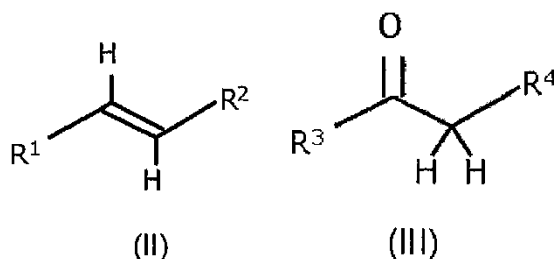


(en la fórmula general (III), R^3 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^4 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono).

9. El método de producción de olefinas de acuerdo con la reivindicación 8, donde R^3 en la fórmula general (III) es un grupo idéntico a R^1 en las fórmulas generales (I) y (II) y R^4 en la fórmula general (III) es un átomo o grupo idéntico a R^2 en las Fórmulas generales (I) y (II).

10. Un método de producción de olefinas, que comprende producir una olefina representada por la fórmula general (II) siguiente a partir de una cetona de fórmula general (III) a continuación e hidrógeno en una única etapa de reacción en presencia de un gel de sílice (A) tratado químicamente que contiene un compuesto de aluminio de 10 a 1000 ppm en términos de elemento de aluminio, así como un metal alcalino y un metal alcalinotérreo a un total de 0 a 350 ppm, y una sustancia inorgánica (B) que contiene plata:

[Quim. 3]



(en la fórmula general (II), R^1 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^2 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono; en la fórmula general (III), R^3 es un grupo seleccionado entre grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono, y R^4 es un átomo o un grupo seleccionado entre un átomo de hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 5 átomos de carbono y grupos arilo de 6 a 12 átomos de carbono; y R^3 en la fórmula general (III) y R^1 en la fórmula general (II) son los grupos idénticos, y R^4 en la fórmula general (III) y R^2 en la fórmula general (II) son los átomos o grupos idénticos).

11. El método de producción de olefinas de acuerdo con la reivindicación 10, donde la sustancia inorgánica que contiene plata (B) contiene al menos un elemento del Grupo 13 (IIIA) en la tabla periódica.

12. El método de producción de olefina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde la cetona representada por la fórmula general (III) es acetona y la olefina representada por la fórmula general (II) es propileno.

13. El método de producción de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, donde la reacción se lleva a cabo en presencia de una mezcla del gel de sílice (A) y la sustancia inorgánica que contiene plata (B).

14. El método de producción de olefinas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde la temperatura de reacción es de 50 a 500 °C.