

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 950**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 29/76 (2006.01)

C07C 31/08 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2013 PCT/EP2013/068944**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14041091**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2013 E 13759794 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2895441**

54 Título: **Eliminación de impurezas que contienen nitrógeno de composiciones de alcohol**

30 Prioridad:

14.09.2012 EP 12184421

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

20.03.2018

73 Titular/es:

**TECHNIP E&C LIMITED (100.0%)
Witan Gate House, 500-600 Witan Gate West
Milton Keynes, Buckinghamshire MK9 1BA, GB**

72 Inventor/es:

**DOUGLAS, THOMAS MARK y
THAKAR, NAKUL**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 659 950 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

Eliminación de impurezas que contienen nitrógeno de composiciones de alcohol

5 [0001] La presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de composiciones de alcohol para eliminar los contaminantes que contienen nitrógeno. También se proporciona un procedimiento para la preparación de olefinas a partir de alcoholes mediante deshidratación, comprendiendo el procedimiento tratar una composición de alcohol para eliminar los contaminantes que contienen nitrógeno antes de la deshidratación de los alcoholes. También se describe en el presente documento composiciones de alcohol que pueden obtenerse mediante el procedimiento de tratamiento de la presente invención.

10 [0002] Los alcoholes, tales como alcoholes monovalentes saturados, son productos químicos importantes que se pueden utilizar como combustibles o como componentes de combustibles, como disolventes, y como materias primas para la preparación de otros productos químicos importantes. El etanol, en particular, es ampliamente utilizado comercialmente como un aditivo de la gasolina o como combustible per se, como disolvente, como germicida, como un anticongelante, como un componente en la industria de alimentos y bebidas, y como materia prima química.

15 [0003] El etanol, y en menor grado, el propanol y el butanol, son de creciente importancia como materias primas químicas, ya que son fácilmente obtenibles a partir de fuentes biológicas, en particular, mediante la fermentación de azúcares y/o biomasa. Los alcoholes de fuentes biológicas, los llamados bioalcoholes, por lo tanto, proporcionan una manera de reducir la dependencia de los aceites crudos para usos de combustible y como materias primas químicas.

20 [0004] Los bioalcoholes, y bioetanol, en particular, se producen típicamente mediante procedimientos de fermentación realizados sobre la biomasa y/o derivados de la misma. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "biomasa" incluye fuentes de azúcar, por ejemplo, remolacha azucarera, caña de azúcar, melaza y jarabe de maíz, almidones y materiales celulósicos, tales como lignocelulosa. Los almidones y materiales celulósicos son generalmente convertidos mediante hidrólisis enzimática o química para producir azúcares simples que a continuación se pueden convertir en bioalcoholes por fermentación. El etanol obtenido a partir de materiales celulósicos se conoce comúnmente como etanol celulósico o etanol lignocelulósico.

25 [0005] Los alcoholes obtenidos por fermentación contienen niveles bajos de contaminantes que contienen nitrógeno. Una posible fuente de contaminantes que contienen nitrógeno puede ser el amoníaco que puede ser introducido durante la etapa de fermentación. Una vez en el procedimiento, el amoníaco puede reaccionar con etanol y otras impurezas para formar una variedad de compuestos que contienen nitrógeno. Los contaminantes que contienen nitrógeno están también a menudo presentes en alcoholes de otras fuentes.

30 [0006] La presencia de contaminantes que contienen nitrógeno en composiciones de alcohol es indeseable ya que estos compuestos pueden interferir con el procesamiento químico posterior, en el que la composición de alcohol se utiliza como materia prima. Por ejemplo, los contaminantes que contienen nitrógeno pueden envenenar, desactivar o interferir de otro modo con un conjunto de catalizadores que se puede usar en el procesamiento de materias prima de alcoholes, por ejemplo mediante la neutralización de los sitios ácidos en catalizadores ácidos heterogéneos.

35 [0007] Un ejemplo de la utilización de catalizadores ácidos heterogéneos para el procesamiento de alcoholes es la deshidratación de alcoholes para formar olefinas. Las olefinas, tales como etileno, históricamente se han producido por vapor o craqueo catalítico de hidrocarburos derivados del petróleo crudo. Sin embargo, como el petróleo crudo es un recurso finito, se han propuesto métodos para la preparación de olefinas mediante la deshidratación de alcoholes. Por ejemplo, el documento WO 2009/098262 describe un procedimiento para la deshidratación catalítica de un alcohol a la olefina correspondiente, en la que el catalizador se selecciona de un silicato cristalino, un silicato cristalino desaluminado o una zeolita modificada con fósforo; el documento WO 2008/138775 describe un procedimiento para la deshidratación de uno o más alcoholes que comprende poner en contacto uno o más alcoholes con un catalizador de heteropoliácido soportado en presencia de uno o más éteres; y el documento WO 2008/062157 da a conocer un catalizador de heteropoliácido y el uso del mismo en un procedimiento para la producción de olefinas a partir de compuestos oxigenados.

40 [0008] Las olefinas producidas de esta manera tienen una gama de aplicaciones potenciales, por ejemplo como materias primas para la producción de materiales poliméricos. En particular, el etileno obtenido mediante la deshidratación de etanol se puede procesar de forma útil en polietileno. Del mismo modo, la deshidratación de propanoles proporciona una ruta a propileno que posteriormente se puede procesar en polipropileno.

45 [0009] Se ha observado que los catalizadores utilizados para la deshidratación de alcoholes, tales como silicato cristalino, silicato cristalino desaluminado, zeolita modificada con fósforo o catalizadores de heteropoliácido soportados, son sensibles a la presencia de niveles bajos de contaminantes que contienen nitrógeno en materias primas de alcohol. En

consecuencia, a fin de garantizar el rendimiento y la vida útil del catalizador comercialmente aceptable, es altamente deseable para el tratamiento de materiales prima de alcohol eliminar los contaminantes que contienen nitrógeno antes de la reacción de deshidratación. Como se señaló anteriormente, la presencia de niveles bajos de contaminantes que contienen nitrógeno es una característica de las composiciones de alcohol obtenidas a partir de al menos fuentes biológicas.

[0010] El uso de resinas de intercambio catiónico y sorbentes para la eliminación de compuestos que contienen nitrógeno de corrientes de hidrocarburos se conoce en la industria petroquímica. Sin embargo, la sensibilidad de muchos catalizadores ácidos, tales como catalizadores de heteropoliácido soportados mencionados anteriormente, a los contaminantes que contienen nitrógeno es tal que se requiere una eliminación muy rigurosa de estos compuestos, por ejemplo, a 1 ppm o menos, preferiblemente, a 0,5 ppm o menos, y más preferiblemente, a 0,2 ppm o menos; concentraciones muy bajas de contaminantes que contienen nitrógeno son deseables con el fin de obtener una vida útil del catalizador aceptable. Se ha observado que el uso solo de resinas de intercambio catiónico puede ser insuficiente para obtener dicha eliminación rigurosa de contaminantes que contienen nitrógeno de composiciones de alcohol y que puede ser necesario un tratamiento adicional de la composición de alcohol. Es por tanto de interés comercial significativo ser capaz de identificar nuevos procedimientos que sean capaces de eliminar los contaminantes que contienen nitrógeno de alcoholes, especialmente bioalcohole, tales como bio-etanol.

[0011] El documento WO 1997045392 da a conocer un procedimiento para la producción de éteres en el que la desactivación de un catalizador de eterificación de resina de intercambio iónico ácida se reduce mediante la separación de nitrilos de una materia prima de olefina mediante extracción acuosa. Los nitrilos se separan posteriormente en una fase de alcohol y se hidrogenan para formar aminas, que son más fácilmente separables de la fase de alcohol por fraccionamiento.

[0012] El documento EP 1 176 132 A1 da a conocer un procedimiento para preparar éteres que comprende hacer reaccionar un alcohol y una olefina en presencia de un catalizador ácido. El exceso de alcohol se recicla a la zona de reacción junto con compuestos de nitrilo procedentes de la alimentación de olefina. Para evitar la acumulación de nitrilos en el sistema y la desactivación del catalizador, el exceso de alcohol que comprende compuestos de nitrilo se pone en contacto en la fase líquida con un ácido sólido antes de ser reciclado a la zona de reacción. Se ha informado de que éste reduce el nivel de nitrilos en la corriente de alcohol reciclado en por lo menos 50%.

[0013] El documento US 6.770.790 describe un procedimiento para la eliminación de impurezas que contienen oxígeno de alcohol butílico terciario que comprende poner en contacto el alcohol butílico terciario en la fase líquida con al menos dos adsorbentes sólidos, en el que dichos al menos dos adsorbentes sólidos comprenden óxido de aluminio y una zeolita de poro grande .

[0014] El documento WO 2010/060981 da a conocer un procedimiento para la purificación de un alcohol en el transcurso de un procedimiento para la preparación de olefinas mediante deshidratación catalizada por ácido del alcohol, comprendiendo el procedimiento poner en contacto el alcohol con uno o más materiales adsorbentes. Se da a conocer en el documento WO 2010/060981 que mientras que el amoniaco y las aminas se pueden adsorber, las impurezas de nitrilo, tales como acetonitrilos, deben ser hidrogenadas para proporcionar impurezas modificados que se adsorben más fácilmente. Así, de acuerdo con el documento WO 2010/060981, el alcohol se somete a una etapa de hidrogenación antes de poner en contacto el alcohol con dicho uno o más materiales adsorbentes. Los ejemplos del documento WO 2010/060981 enseñan la eliminación de compuestos básicos de bioetanol mediante adsorción sobre una resina de ácido sulfónico a temperatura y presión ambiente.

[0015] Sigue existiendo la necesidad en la técnica de procedimientos que sean capaces de eliminar los contaminantes que contienen nitrógeno de forma sustancialmente completa de alcoholes, especialmente bioalcoholes, tales como bioetanol. Preferiblemente, un procedimiento de este tipo proporcionaría una reducción adicional en el contenido residual de compuestos que contienen nitrógeno del alcohol tratado sobre lo que se ha descrito en la técnica hasta la fecha y/o evitaría la necesidad de un pretratamiento de los alcoholes (por ejemplo, por hidrogenación) para convertir los contaminantes que contienen nitrógeno, tales como nitrilos, en contaminantes modificados que se eliminan más fácilmente.

[0016] En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para el tratamiento de una composición de alcohol que comprende los contaminantes que contienen nitrógeno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto la composición de alcohol en la fase vapor con un adsorbente en una zona de adsorción.

[0017] Después del contacto con el adsorbente, una composición de alcohol tratada puede recuperarse con un contenido reducido de contaminantes que contienen nitrógeno en comparación con la composición de alcohol no tratada. Esta composición de alcohol tratada es adecuada para uso en una serie de procedimientos químicos, y en particular los tipos de procedimientos químicos que son sensibles a la presencia de contaminantes que contienen nitrógeno en materiales de

alimentación de alcohol.

[0018] Por lo tanto, en otro aspecto (también denominado en este documento como el "segundo aspecto" de la presente invención), la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de olefinas a partir de una composición de alcohol que comprende un alcohol deshidratable y contaminantes que contienen nitrógeno, comprendiendo el procedimiento:

(i) poner en contacto la composición de alcohol en la fase vapor con un adsorbente en una zona de adsorción para producir una composición de alcohol tratada; y

(ii) poner en contacto la composición de alcohol tratada con un catalizador de deshidratación de alcohol en una zona de deshidratación de alcohol en condiciones eficaces para deshidratar el alcohol a la olefina correspondiente.

[0019] En un aspecto adicional, la presente divulgación proporciona una composición de alcohol derivada de la fermentación de la biomasa y/o derivados de biomasa y que tienen una concentración total de nitrógeno de 0,25 ppm en peso (partes por millón en peso) o menos, tal como 0,1 ppm en peso o menos o 0,05 ppm en peso o menos. Dicha composición un alcohol se puede obtener mediante el procedimiento según el primer aspecto de la invención.

[0020] En un aspecto adicional, la presente invención proporciona el uso de un aluminosilicato, tal como una zeolita, o una sílice-alúmina, como adsorbente para eliminar contaminantes que contienen nitrógeno de una composición de alcohol que contiene dichos contaminantes que contienen nitrógeno mediante el contacto dicha composición de alcohol en la fase vapor con dicho aluminosilicato o sílice-alúmina.

[0021] Los presentes inventores han encontrado inesperadamente que la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno de composiciones de alcohol es más eficaz cuando la composición de alcohol se encuentra en la fase vapor cuando se pone en contacto con el adsorbente, mientras que sería de esperar que las mayores temperaturas y/o presiones reducidas requeridas para que la composición de alcohol esté en la fase vapor induciría la desorción de los contaminantes que contienen nitrógeno del adsorbente.

[0022] Inesperadamente, las realizaciones de los procedimientos de la presente invención pueden ser capaces de eliminar eficazmente compuestos que contienen nitrógeno de composiciones de alcohol sin la necesidad de ninguna etapa de pretratamiento que se realiza sobre la composición de alcohol antes de poner en contacto la composición de alcohol con un adsorbente, tal como una etapa de hidrogenación para reducir los compuestos, tales como nitrilos. Además, puesto que la deshidratación de alcoholes se lleva a cabo típicamente en la fase vapor, el procedimiento de la presente invención puede integrarse fácilmente en un procedimiento global para la producción de olefinas a partir de alcoholes, en particular bioalcoholes, tales como bioetanol.

[0023] Tal como se utiliza en el presente documento, el término "composición de alcohol" se refiere a una composición que comprende al menos 50% en peso de alcohol. Preferiblemente, una composición de alcohol a tratar de acuerdo con el procedimiento de la presente invención comprende al menos 90% en peso de alcohol, más preferiblemente al menos 95% en peso de alcohol, tal como al menos 98% en peso de alcohol o al menos 99% en peso de alcohol.

[0024] La composición de alcohol puede comprender adicionalmente un componente inerte, en el que dicho componente inerte es cualquier componente que no reacciona con alcoholes o afecta negativamente a la etapa de tratamiento de alcohol en las condiciones utilizadas y no afectaría negativamente a un procedimiento para la deshidratación de alcoholes. A modo de ejemplo, el componente inerte puede seleccionarse de compuestos hidrocarbonados saturados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, naftenos, agua y gases inertes, tales como nitrógeno. Ventajosamente, la composición de alcohol puede comprender agua. Por ejemplo, la composición de alcohol puede ser una composición de alcohol hidratado que no ha sido sometido a una etapa de deshidratación.

[0025] La composición de alcohol puede comprender un único tipo de alcohol, o puede comprender una mezcla de dos o más alcoholes diferentes. En una realización particular, los alcoholes presentes en la composición de alcohol son sustancialmente un único tipo de alcohol, es decir, al menos el 95% en peso de los alcoholes presentes en la composición de alcohol son alcoholes que tienen el mismo número de átomos de carbono, preferiblemente al menos el 98% en peso, tal como al menos 99% en peso o al menos 99,5% en peso, de los alcoholes presentes en la composición de alcohol son alcoholes que tienen el mismo número de átomos de carbono. En esta realización, es preferible que los alcoholes que tienen el mismo número de carbono también sean sustancialmente de una sola forma isómera de los alcoholes que tienen el mismo número de carbonos.

[0026] La composición de alcohol comprende preferiblemente uno o más alcoholes seleccionados de alcoholes monovalentes saturados C₁ a C₆, más preferiblemente alcoholes monovalentes saturados C₂ a C₆, y aún más preferiblemente, alcoholes monovalentes saturados C₂ a C₄.

[0027] Preferiblemente, dicho uno o más alcoholes se seleccionan de alcoholes monovalentes saturados C₂ a C₆ deshidratables y más preferiblemente de alcoholes monovalentes saturados C₂ a C₄ deshidratables. Por alcohol deshidratable, se entiende que el alcohol es capaz de convertirse en la olefina correspondiente a través de la pérdida de una molécula de agua.

5

[0028] En una realización particular, la composición de alcohol comprende uno o más alcoholes seleccionados de etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol (2-metil-propan-1-ol), más preferiblemente un alcohol seleccionado de etanol, 1-propanol e isobutanol, y lo más preferiblemente, la composición de alcohol comprende etanol.

10 [0029] En una realización particular, la composición de alcohol comprende uno o más alcoholes producidos a partir de una fuente biológica, por ejemplo por fermentación de biomasa y/o un derivado del mismo. El término "biomasa", tal como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier fuente biológica de un hidrato de carbono que puede convertirse en un alcohol por fermentación de la biomasa directamente o fermentación de un derivado de la biomasa; por ejemplo, fuentes biológicas de azúcares, almidones y celulosa. Por ejemplo, se pueden obtener bioalcoholes, tales como bioetanol, mediante la fermentación de azúcares de fuentes, tales como remolacha azucarera, caña de azúcar, melaza o jarabe de maíz. Ejemplos de alcoholes producidos a partir de fuentes biológicas incluyen bioetanol, biopropanol y biobutanol. En una realización particular, la composición de alcohol comprende bioetanol, tal como se obtiene por fermentación de materias primas derivadas de caña de azúcar, tales como melaza de caña de azúcar y jugo de caña de azúcar; remolacha azucarera, tal como melaza de remolacha azucarera y jugo de remolacha azucarera; cultivos de cereales, tales como materias primas derivadas de maíz o de trigo, como jarabe de maíz; y materiales lignocelulósicos, tales como hierbas de crecimiento rápido o "hierbas de energía".

15

20

[0030] En una realización particular, la composición de alcohol comprende al menos 50% en peso de etanol, preferiblemente al menos 90% en peso de etanol, más preferiblemente al menos 95% en peso de etanol, tal como al menos 98% en peso de etanol o al menos 99% en peso etanol. En un aspecto de esta realización, el etanol es bioetanol.

25

[0031] En una realización de la presente invención, la composición de alcohol es una composición de etanol hidratado. Tales composiciones etanol hidratado pueden ser la composición de etanol crudo o en bruto que es resultante de la destilación de un producto de etanol que ha sido obtenido por fermentación de biomasa sin someter adicionalmente el etanol obtenido a una etapa de deshidratación. Tales composiciones de etanol hidratado pueden contener una cantidad de agua que es igual a o mayor que la cantidad de agua que se determina por el azeótropo de la composición de agua y etanol producida durante el procedimiento de fermentación.

30

[0032] La concentración de contaminantes que contienen nitrógeno en la composición de alcohol a tratar según el procedimiento de la presente invención estará generalmente en un nivel que es perjudicial para el rendimiento de un catalizador de deshidratación de alcohol ácido, tal como un catalizador de heteropoliácido soportado. En esta descripción, la concentración de contaminantes que contienen nitrógeno se describe como partes por millón en peso (ppm en peso) del contenido total de nitrógeno de dichos contaminantes que contienen nitrógeno. Las referencias en el presente documento a ppm en peso de nitrógeno se interpretarán como ppm en peso de nitrógeno en forma de contaminantes que contienen nitrógeno.

35

40

[0033] Por lo tanto, la composición de alcohol a tratar de acuerdo con el procedimiento de la invención comprende preferiblemente al menos 0,2 ppm en peso (partes por millón en peso) de nitrógeno, más preferiblemente al menos 0,25 ppm en peso de nitrógeno, más preferiblemente al menos 0,3 ppm en peso de nitrógeno, aún más preferiblemente al menos 0,4 ppm en peso de nitrógeno, y lo más preferiblemente al menos 0,5 ppm en peso de nitrógeno. Por ejemplo, la composición de alcohol a tratar de acuerdo con el procedimiento de la invención puede comprender al menos 0,6 ppm en peso, al menos 0,7 ppm en peso, al menos 0,8 ppm en peso, al menos 0,9 ppm en peso o al menos 1,0 ppm en peso de nitrógeno.

45

[0034] El límite superior de la concentración de nitrógeno de la composición de alcohol no es crítica para la invención. Por lo tanto, las concentraciones de contaminantes que contienen nitrógeno de más de 100 ppm en peso de nitrógeno, tal como más de 200 ppm en peso de nitrógeno, más de 500 ppm en peso de nitrógeno, o incluso más de 1000 ppm en peso de nitrógeno, son fácilmente tratables mediante el procedimiento de la presente invención. Sin embargo, para evitar el agotamiento rápido del adsorbente puede ser preferible que la composición de alcohol comprenda 50 ppm en peso o menos de nitrógeno, más preferiblemente 25 ppm en peso o menos de nitrógeno, más preferiblemente 10 ppm en peso o menos de nitrógeno, más preferiblemente 8 ppm en peso o menos de nitrógeno, por ejemplo 6 ppm en peso o menos de nitrógeno, 4 ppm en peso o menos de nitrógeno, o 2 ppm en peso o menos de nitrógeno. Por lo tanto, dependiendo de la concentración inicial de nitrógeno en la composición de alcohol a tratar, puede ser deseable someter las composiciones de alcohol que comprenden niveles muy altos de contaminantes que contienen nitrógeno a una etapa de pre-tratamiento para reducir el nivel de contaminantes que contienen nitrógeno. Dicho pre-tratamiento puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo poniendo en contacto la composición de alcohol con un adsorbente en la fase

55

60

líquida, dicho adsorbente puede ser un adsorbente tal como se indica en el presente documento para su uso en la fase vapor o una resina de intercambio iónico ácida.

5 **[0035]** La concentración de contaminantes que contienen nitrógeno en la composición de alcohol a tratar de acuerdo con el procedimiento de la invención se puede determinar mediante cualquier técnica analítica adecuada conocida por los expertos en la técnica. Las técnicas adecuadas incluyen cromatografía de gases en combinación con un detector de nitrógeno/fósforo (GC-NPD), métodos de quimioluminiscencia y cromatografía de intercambio de iones. Se ha encontrado que GC-NPD es una técnica particularmente eficaz para la observación de especies individuales que contienen nitrógeno en la composición de alcohol. El uso de un detector de nitrógeno/fósforo proporciona significativamente mayor intensidad de la señal para los compuestos de nitrógeno en comparación con las especies de carbono (una mejora de aproximadamente 10^4). Como resultado, los compuestos de nitrógeno son claramente visibles en el cromatograma GC junto con las señales para el alcohol y en algunos casos el correspondiente dialquil éter.

15 **[0036]** Una técnica de quimioluminiscencia adecuado puede implicar la vaporización y la oxidación de una composición de alcohol, la medición de la concentración de óxidos de nitrógeno en la composición de alcohol vaporizado y oxidado mediante quimioluminiscencia y por lo tanto la determinación de la concentración de átomos de nitrógeno en la composición de alcohol a partir de la concentración medida de óxidos de nitrógeno. Tales técnicas se describen con más detalle en los documentos US 4.018.562 y GB 2.373.856.

20 **[0037]** Los contaminantes que contienen nitrógeno pueden incluir un número de diferentes tipos de especies que contienen nitrógeno, por ejemplo nitrilos (es decir, compuestos que contienen uno o más restos nitrilo, tal como acetónitrilo), aminas (es decir, compuestos que contienen uno o más restos amina, tal como amoniaco, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, trimetilamina, etanolamina), cationes de amonio, amidas, imidas y mezclas de los mismos; adicionalmente, compuestos más complejos y heterocíclicos que contienen nitrógeno, tales como azinas, diazinas, pirroles, diazoles, triazoles y tetrazoles y mezclas de los mismos, y moléculas más complejas que contienen uno o más restos que contienen nitrógeno diferentes y otros grupos funcionales opcionales, tales como aminoácidos, también pueden estar presentes en la composición de alcohol. Los nitrilos tienen baja basicidad debido a la hibridación sp del átomo de nitrógeno que sitúa a la densidad de electrones del par solitario de nitrógeno cerca del núcleo de nitrógeno, con lo que el par solitario es relativamente no reactivo. En consecuencia, los nitrilos especialmente pasan a través de resinas de intercambio iónico de ácido fuerte con sustancialmente ninguna adsorción. No obstante, se encuentra que los nitrilos son capaces de desactivar cuantitativamente catalizadores ácidos usados para los procedimientos de deshidratación de alcohol. Se ha propuesto previamente llevar a cabo una etapa de pretratamiento para convertir nitrilos en aminas mediante hidrogenación, ya que las aminas se adsorben más fácilmente. Al emplear el procedimiento de la presente invención, se puede conseguir una reducción en la concentración de todos los compuestos que contienen nitrógeno a niveles muy bajos sin la necesidad de tratar previamente la composición de alcohol para modificar los contaminantes de nitrilo.

35 **[0038]** En realizaciones preferidas de la invención, la composición de alcohol tratada tiene un contenido de nitrógeno de menos de 2 ppm en peso, más preferiblemente menos de 1 ppm en peso, aún más preferiblemente menos de 0,5 ppm en peso, aún más preferiblemente menos de 0,25 ppm en peso, tal como menos de 0,1 ppm en peso o menos de 0,05 ppm en peso (50 partes por mil millones en peso, ppbw).

40 **[0039]** El adsorbente utilizado para el tratamiento de la composición de alcohol puede ser cualquier adsorbente capaz de adsorber compuestos que contienen nitrógeno y es estable bajo las condiciones en las que la composición de alcohol se pone en contacto con el mismo. Preferiblemente, el adsorbente utilizado para el tratamiento de la composición de alcohol es una zeolita sólida ácida porosa, sílice-alúmina; silicatos; sílices; aluminatos; alúminas, tales como alúminas activadas; tamices moleculares; materiales adsorbentes a base de carbono, tales como carbones activados; arcillas; y, aluminofosfatos. El adsorbente usado en el tratamiento de la composición de alcohol puede ser opcionalmente tratado o impregnado con un ácido, tal como ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o un ácido sulfónico, y/o puede estar opcionalmente modificado con un metal de transición. Preferiblemente, el adsorbente utilizado en el tratamiento de la composición de alcohol se selecciona de un aluminosilicato microporoso, un aluminosilicato mesoporoso o una sílice-alúmina. Más preferiblemente, el material adsorbente utilizado para el tratamiento de la composición de alcohol se selecciona del grupo que consiste en zeolitas, sílice-alúminas y mezclas de las mismas. El material adsorbente puede ser utilizado individualmente o en mezcla con otros materiales adsorbentes y/o materiales inertes.

55 **[0040]** En una realización particular de la presente invención, el material adsorbente es una zeolita. La zeolita puede ser cualquier zeolita que sea eficaz para eliminar contaminantes que contienen nitrógeno de una composición de alcohol. Sin embargo, en realizaciones preferidas, la zeolita tiene al menos un canal definido por un anillo de 10 miembros o 12 miembros, y más preferiblemente, la zeolita tiene al menos un canal definido por un anillo de 12 miembros.

60 **[0041]** La zeolita es preferiblemente una zeolita de poro grande que tiene al menos un canal que tiene un diámetro de al menos 5 Å, preferiblemente al menos un canal que tiene un diámetro de al menos 6 Å, y lo más preferiblemente al menos

un canal que tiene un diámetro de al menos 7 Å.

[0042] Preferiblemente, la zeolita tiene el tipo de estructura FAU o MOR, y es preferiblemente una zeolita faujasita o una zeolita mordenita. Aún más preferiblemente, la zeolita tiene el tipo de estructura FAU, y lo más preferiblemente es una faujasita. Ejemplos de faujasitas son zeolita Y y la zeolita X. Preferiblemente, se utiliza la zeolita Y.

[0043] La zeolita está preferiblemente en forma ácida (H). De este modo, en una realización particular, las zeolitas preferidas incluyen H-faujasitas y H-mordenitas, más preferiblemente la zeolita es zeolita H-Y o zeolita H-X, y lo más preferiblemente, es zeolita H-Y.

[0044] La densidad de los sitios ácidos en zeolitas depende de la relación de sílice a alúmina (SAR) de la zeolita. Cuanto menor sea el valor de SAR mayor es la proporción de átomos de aluminio y mayor es la densidad de sitios ácidos. Se ha encontrado que la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno de composiciones de alcohol desactiva cuantitativamente los sitios ácidos del adsorbente de zeolita. De este modo, para una capacidad de adsorción óptima se prefiere utilizar zeolitas que tienen valores bajos de SAR. Por lo tanto, en realizaciones preferidas, la zeolita tiene una SAR de como máximo 100, por ejemplo en el intervalo de 1 a 100, más preferiblemente tiene una SAR de como máximo 50, por ejemplo en el intervalo de 1 a 50, más preferiblemente tiene una SAR de como máximo 20, por ejemplo en el intervalo de 1 a 20, todavía más preferiblemente tiene una SAR de como máximo 15, por ejemplo en el intervalo de 1 a 15, y lo más preferiblemente tiene una SAR de como máximo 10, por ejemplo en el intervalo de 1 a 10.

[0045] En una realización particular, el adsorbente de zeolita es zeolita H-Y que tiene un valor de SAR en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, por ejemplo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8.

[0046] La temperatura a la que la composición de alcohol entra en contacto con el adsorbente es preferiblemente al menos 0°C, más preferiblemente al menos 25°C, incluso más preferiblemente al menos 50°C, tal como al menos 75°C o al menos 100°C. Preferiblemente, la temperatura a la que la composición de alcohol entra en contacto con el adsorbente es como máximo de 300°C, más preferiblemente como máximo 275°C, incluso más preferiblemente como máximo 250°C, tal como máximo 225°C o como máximo 200°C; se pueden utilizar temperaturas máximas más bajas, tales como el uso de una temperatura máxima de como máximo 175°C o como máximo 150°C. Los intervalos de temperatura preferidos para poner en contacto la composición de alcohol con el adsorbente se pueden seleccionar de las combinaciones de las temperaturas mínimas preferidas identificadas anteriormente con las temperaturas máximas identificadas anteriormente. Ejemplos de intervalos de temperatura adecuados en los que la composición de alcohol puede ponerse en contacto con el adsorbente incluyen intervalos de temperatura de 0°C a 300°C, de 25°C a 300°C, de 50°C a 300°C, de 75°C a 300°C, de 100°C a 300°C, de 0°C a 275°C, de 25°C a 275°C, de 50°C a 275°C, de 75°C a 275°C, de 100°C a 275°C, de 0°C a 250°C, de 25°C a 250°C, de 50°C a 250°C, de 75°C a 250°C, de 100°C a 250°C, de 0°C a 225°C, de 25°C a 225°C, de 50°C a 225°C, de 75°C a 225°C, de 100°C a 225°C, de 0°C a 200°C, de 25°C a 200°C, de 50°C a 200°C, de 75°C a 200°C, de 100°C a 200°C, de 0°C a 175°C, de 25°C a 175°C, de 50°C a 175°C, de 75°C a 175°C, de 100°C a 175°C, de 0°C a 150°C, de 25°C a 150°C, de 50°C a 150°C, de 75°C a 150°C, de 100°C a 150°C. Se ha encontrado que mientras que la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno es eficaz a lo largo de estos intervalos de temperatura, algunos adsorbentes pueden catalizar la deshidratación de alcoholes a temperaturas más altas. Si se desea evitar cualquier deshidratación de la composición de alcohol, se pueden seleccionar fácilmente temperaturas apropiadas para minimizar cualquier deshidratación no deseada del alcohol.

[0047] En una realización particular, la composición de alcohol se pone en contacto con el adsorbente a una temperatura que es al menos 5°C, preferiblemente al menos 10°C, por encima de la temperatura de punto de rocío o de condensación de la composición de alcohol a la presión de funcionamiento de la zona de adsorción.

[0048] La presión se selecciona de tal manera que la composición de alcohol se encuentra en fase vapor a medida que se pone en contacto con el adsorbente. La persona experta es fácilmente capaz de seleccionar presiones de funcionamiento adecuadas dependiendo de la composición de alcohol. En general, sin embargo, la presión a la que la composición de alcohol entra en contacto con el adsorbente es preferiblemente de al menos 0,1 bara (bar absoluta), más preferiblemente al menos 0,25 bara, incluso más preferiblemente al menos 0,5 bara, incluso más preferiblemente al menos 0,75 bara y lo más preferiblemente al menos 1,0 bar absolutos (es decir, presión ambiente). Preferiblemente, la presión a la que la composición de alcohol entra en contacto con el adsorbente es como máximo de 25 bara, más preferiblemente como máximo 20 bara, incluso más preferiblemente como máximo 15 bara, se pueden utilizar beneficiosamente presiones máximas más bajas, tales como el uso de una presión máxima de como máximo 10 bara o incluso 5 bara. Los intervalos de presión preferidos para poner en contacto la composición de alcohol con el adsorbente se pueden seleccionar de las combinaciones de las presiones mínimas preferidas identificadas anteriormente con las presiones máximas identificadas anteriormente. Ejemplos de intervalos de presión adecuados a la que la composición de alcohol puede ponerse en contacto con el adsorbente incluyen intervalos de presión de 0,1 a 25 bara, de 0,25 a 25 bara, de 0,5 a 25 bara, de 0,75 a 25 bara, de 1,0 a 25 bara, de 0,1 a 20 bara, de 0,25 a 20 bara, de 0,5 a 20 bara, de 0,75 a 20 bara, de 1,0 a 20 bara, de 0,1 a 15 bara,

de 0,25 a 15 bara, de 0,5 a 15 bara, de 0,75 a 15 bara, de 1,0 a 15 bara, de 0,1 a 10 bara, de 0,25 a 10 bara, de 0,5 a 10 bara, de 0,75 a 10 bara, de 1,0 a 10 bara, de 0,1 a 5 bara, de 0,25 a 5 bara, de 0,5 a 5 bara, de 0,75 a 5 bara, de 1,0 a 5 bara.

5 **[0049]** En una realización particular, la composición de alcohol se pone en contacto con el adsorbente a una presión que es al menos 0,1 bar, preferiblemente de al menos 0,2 bar, por debajo de la presión del punto de rocío de la composición de alcohol a la temperatura de funcionamiento de la zona de adsorción.

10 **[0050]** Tal como se usa en el presente documento, la temperatura del punto de rocío de la composición de alcohol es la temperatura, a una presión determinada, a la que el componente o componentes de alcohol de la composición de alcohol en fase vapor comenzarán a condensarse fuera de la fase gaseosa. Del mismo modo, como se usa en el presente documento, la presión del punto de rocío de la composición de alcohol es la presión, a una temperatura determinada, a la que el componente o componentes de alcohol de la composición de alcohol en fase vapor comenzarán a condensarse fuera de la fase gaseosa.

15 **[0051]** La composición de alcohol se pone en contacto preferiblemente con el adsorbente a una velocidad espacial horaria del líquido con relación al volumen de adsorbente de 0,01 a 100 h⁻¹, más preferiblemente de 0,1 a 10 h⁻¹, tal como de 0,5 a 2 h⁻¹, basándose en el volumen de la composición de alcohol a 25°C y 1 bar. Se entenderá que, aunque la velocidad de flujo se define en el presente documento en términos de una velocidad espacial horaria del líquido, la composición de alcohol puede estar en fase vapor cuando se pone en contacto con el adsorbente.

20 **[0052]** Los procedimientos de la presente invención pueden funcionar como procedimientos continuos o discontinuos, preferiblemente como procedimientos continuos. Preferiblemente, los procedimientos de la invención se llevan a cabo haciendo pasar la composición de alcohol en fase vapor a través de un lecho fijo, lecho fluidizado o lecho móvil del adsorbente. También se pueden utilizar múltiples zonas de adsorción en el procedimiento de la presente invención, en el que cada zona de adsorción puede contener los mismos o diferentes adsorbentes y puede funcionar a las mismas o diferentes condiciones. Un ejemplo particular de la utilización de múltiples zonas de adsorción comprende el tratamiento del alcohol en un sistema que comprende al menos dos zonas de adsorción, en el que al menos una zona de adsorción está funcionando bajo condiciones tales que la composición de alcohol se pone en contacto con un adsorbente en la fase líquida y al menos una zona de adsorción está funcionando bajo condiciones tales que la composición de alcohol se pone en contacto con un adsorbente en fase vapor.

25 **[0053]** La composición de alcohol puede estar opcionalmente en contacto con el adsorbente en presencia de un gas portador inerte. Los ejemplos de gases portadores inertes adecuados incluyen nitrógeno (N₂) y argón.

30 **[0054]** En una realización adicional del procedimiento de la presente invención, antes de poner en contacto el alcohol con el adsorbente en la fase vapor, está el contacto con un adsorbente ácido sólido en la fase líquida en una zona de adsorción en fase líquida. En esta realización de la invención, el adsorbente utilizado en la zona de adsorción en fase líquida puede ser cualquier adsorbente, tal como se describe en el presente documento anteriormente. Convenientemente, el adsorbente utilizado en dicha zona de adsorción en fase líquida puede ser el mismo que el adsorbente usado en la zona de adsorción en la que la composición de alcohol se pone en contacto con el adsorbente en la fase vapor. Preferiblemente, el adsorbente utilizado en dicha zona de adsorción en fase líquida se selecciona de un aluminosilicato microporoso, un aluminosilicato mesoporoso, una sílice-alúmina o una resina de intercambio iónico ácida; más preferiblemente, el adsorbente utilizado en dicha zona de adsorción en fase líquida se selecciona del grupo que consiste en zeolitas, sílice-alúminas y mezclas de los mismos, o una resina de intercambio iónico ácida.

35 **[0055]** En el caso en el que la composición de alcohol comprende un alcohol que se puede deshidratar, el procedimiento para tratar una composición de alcohol de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención puede estar integrado con un procedimiento para la deshidratación de alcoholes para formar olefinas. Por lo tanto, según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de olefinas a partir de una composición de alcohol que comprende un alcohol deshidratable y los contaminantes que contienen nitrógeno, comprendiendo el procedimiento:

40 (i) poner en contacto la composición de alcohol en la fase vapor con un adsorbente en una zona de adsorción para formar una composición de alcohol tratada; y

45 (ii) poner en contacto la composición de alcohol tratada con un catalizador de deshidratación de alcohol en una zona de deshidratación de alcohol en condiciones eficaces para deshidratar el alcohol a la olefina correspondiente.

50 **[0056]** Como la etapa (i) del segundo aspecto de la presente invención corresponde con el primer aspecto de la presente invención, todas las preferencias y formas de realización expresadas en relación con el primer aspecto de la presente invención son igualmente aplicables en el segundo aspecto de la presente invención.

60

5 [0057] La composición de alcohol tratada de la etapa (i) puede condensarse total o parcialmente antes de la alimentación a la zona de deshidratación de alcohol en la etapa (ii) del procedimiento del segundo aspecto de la invención. Típicamente, los procedimientos de deshidratación de alcohol se llevan a cabo en la fase vapor, por lo tanto la composición de alcohol tratada puede pasar convenientemente de la zona de adsorción de la etapa (i) a la zona de deshidratación de alcohol de la etapa (ii) con el alcohol restante en la fase vapor.

10 [0058] Preferiblemente, en la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, la composición de alcohol tratada se pone en contacto con el catalizador de deshidratación de alcohol en la fase vapor. De esta manera, la vaporización del alcohol para la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno puede estar integrada con la deshidratación del alcohol en fase vapor. En tal realización, la temperatura y presión de la etapa de deshidratación de alcohol (ii) pueden ser mayores o menores que la temperatura y presión de la composición de alcohol tratada resultante de la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, por lo tanto la temperatura y la presión de la composición de alcohol tratada pueden necesitar ser ajustadas antes de poner en contacto la composición de alcohol tratada con el catalizador de deshidratación de alcohol; alternativamente, la temperatura y la presión de la etapa de tratamiento de alcohol (i) en el segundo aspecto de la presente invención se pueden seleccionar de tal manera que la composición de alcohol tratada resultante de la zona de adsorción está a la misma temperatura y presión que la zona de deshidratación de alcohol.

20 [0059] El catalizador de deshidratación de alcohol puede ser cualquiera de los catalizadores de deshidratación de alcohol que son conocidos en la técnica. Por ejemplo, el catalizador de deshidratación de alcohol puede ser un silicato cristalino, un silicato cristalino desaluminado o una zeolita modificada con fósforo, tal como se describe en el documento WO 2009/098262. Alternativamente, el catalizador de deshidratación de alcohol puede ser un catalizador de heteropoliácido, por ejemplo, tal como se describe por los documentos WO 2008/138775 y WO 2008/062157. En realizaciones preferidas, el catalizador de deshidratación de alcohol es un catalizador de heteropoliácido. El catalizador de heteropoliácido está soportado preferiblemente sobre un soporte inerte adecuado, tal como sílice o alúmina.

30 [0060] Las condiciones adecuadas para la deshidratación de alcoholes son bien conocidas en la técnica y por el experto en la materia, por ejemplo con referencia a los documentos de la técnica anterior citados en la presente memoria. Sin embargo, en el caso de un catalizador de deshidratación de alcohol de silicato cristalino o zeolita, las condiciones de reacción típicas incluyen una temperatura de 280 a 500°C, una presión total de 0,5 a 30 bar, y una presión parcial de alcohol que es preferiblemente de 1,2-4 bara. En el caso de un catalizador de heteropoliácido, las condiciones de reacción típicas incluyen una temperatura de 180 a 270°C y una presión de 1 a 45 bara.

35 [0061] Un producto de olefina se puede recuperar de la zona de deshidratación de alcohol y posteriormente se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones industriales, por ejemplo en la preparación de polímeros y oligómeros, como componentes de combustibles y lubricantes y en la preparación de agentes tensioactivos.

40 [0062] En realizaciones adicionales, la presente invención proporciona un producto polimérico obtenido por polimerización de olefinas producidas de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, un producto oligómero obtenido por oligomerización de olefinas producidas de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, composiciones de combustible y lubricante que comprenden dichas olefinas y/o dichos productos oligómeros o polímeros, y composiciones de tensioactivo que comprenden dichas olefinas y/o dichos productos oligómeros o productos poliméricos.

45 [0063] La presente invención se ilustrará a continuación, sin limitar el alcance de la misma, con referencia a los siguientes Ejemplos y las Figuras adjuntas, en las que:

La figura 1 muestra un esquema de un aparato experimental para probar la eliminación de compuestos de nitrógeno de composiciones de alcohol en la fase vapor.

La figura 2 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol A antes del tratamiento para la eliminación de compuestos que contienen nitrógeno. La parte del cromatograma de aproximadamente 0 a 5 min se muestra ampliada en el recuadro.

50 La figura 3 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol B antes del tratamiento para la eliminación de compuestos que contienen nitrógeno.

La figura 4 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol A después del contacto con la zeolita HY (SAR = 5,2) a 25°C en la fase líquida.

55 La figura 5 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol A después del contacto con la zeolita HY (SAR = 5,2) a 130°C en la fase líquida. La parte del cromatograma de aproximadamente 1 a 3 min se muestra ampliada en el recuadro.

La figura 6 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol A después del contacto con la zeolita HY (SAR = 5,2) a 200°C en la fase vapor.

La figura 7 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol A después del contacto con la zeolita HY (SAR = 5,2) a 150°C en la fase vapor. La parte del cromatograma de aproximadamente 1 a 3 min se muestra ampliada en el recuadro.

60 La figura 8 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol A después del contacto con la zeolita HY (SAR = 5,2) a 130°C en la fase de vapor. La parte del cromatograma de aproximadamente 1 a 3 min se muestra ampliada en el recuadro.

La figura 9 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol B después del contacto con la zeolita HY (SAR = 5,2) a 150°C en la fase de vapor. La parte del cromatograma de aproximadamente 1 a 3 min se muestra ampliada en el recuadro.

La figura 10 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol B después del contacto con zeolita H-mordenita (SAR = 20) a 25°C en la fase líquida. La parte del cromatograma de aproximadamente 1 a 3 min se muestra ampliada en el recuadro.

La figura 11 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol B después del contacto con zeolita H-mordenita (SAR = 20) a 100°C en la fase líquida. La parte del cromatograma de aproximadamente 1 a 3 min se muestra ampliada en el recuadro.

La figura 12 muestra un cromatograma GC-NPD para bioetanol B después del contacto con zeolita H-mordenita (SAR = 20) a 150°C en la fase de vapor. La parte del cromatograma de aproximadamente 1 a 3 min se muestra ampliada en el recuadro.

Ejemplos

[0064] En los siguientes Ejemplos, la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno utilizando adsorbentes de zeolita se examinó en las fases de líquido y vapor.

[0065] Se llevaron a cabo experimentos en fase líquida usando una unidad de reactor Vapourtec (TM). El aparato comprende un depósito de alimentación, y una bomba de HPLC, un precalentador, un tubo de reactor, una sección de enfriamiento y un depósito de producto. En cada experimento, el tubo reactor se cargó con 20 ml de adsorbente. El lecho adsorbente se lavó abundantemente con ~ 150 ml de etanol sintético puro usando caudales de hasta 7,5 ml/min. Este procedimiento elimina las burbujas de aire atrapadas del lecho de adsorbente evitando así la canalización. Las reacciones se llevaron a cabo con una LHSV de 1 con relación al volumen de adsorbente (0,333 ml/min). El procedimiento se llevó a cabo durante cuatro días consecutivos y se detuvo durante la noche (~ 24 horas de tiempo total de ejecución). El primer día de cada nuevo experimento usó una alimentación de etanol sintético puro para asegurar una línea de base fiable. El bioetanol se alimentó en los posteriores 3 días. Al reiniciar el procedimiento cada día, el lecho de adsorbente se lavó con ~ 40 ml de la alimentación de bioetanol antes de la recogida de muestras para evitar resultados distorsionados por la posible lixiviación de los contaminantes que contienen nitrógeno del lecho adsorbente en la fase de alcohol líquido estacionario durante la noche. Las muestras recogidas en cada uno de los cuatro días consecutivos fueron analizadas por técnicas de quimioluminiscencia, cromatografía iónica, GC y GC-NPD.

[0066] El montaje experimental para las reacciones en fase vapor se muestran en la figura 1. El aparato comprende un tubo de reactor de cuarzo (5) equipado con una frita de cuarzo de porosidad 1 (no mostrado) y conectado a una bomba de jeringa (10) para suministrar la composición de alcohol y a una fuente de gas portador de nitrógeno (15). El tubo de reactor se cargó con 12 ml de carborundo (20), 5 ml del material de zeolita activa (25) y 12 ml adicionales de carborundo (30) para actuar como vaporizador. Con el fin de garantizar un flujo de gas eficaz a través del lecho de zeolita, se presionaron todas las zeolitas (12 toneladas, juego de troqueles de 32 mm) y se tamizaron (250-500 µm) antes de su uso. El tubo de reactor se aseguró en un horno de tubo Carbolite® (35) y se calentó a la temperatura deseada. Se dispuso un atrapador de líquido (40) enfriado para recoger el alcohol tratado y se suministró un recipiente de recogida de gas (45) para recoger componentes no condensables.

[0067] En cada experimento de fase vapor, el caudal de N₂ fue de 50 ml/min y el caudal de líquido fue de 5 ml/hora (LHSV = 1). Las reacciones en fase vapor se llevaron a cabo a presión ambiente a menos que se indique lo contrario. Las muestras líquidas y gaseosas se analizaron mediante GC y GC-NPD.

Composiciones de alcohol

[0068] En los siguientes ejemplos, se examina el lavado de una composición de bioetanol; la composición de bioetanol tiene un contenido total de nitrógeno de aproximadamente 6,1 ppm en peso. Los detalles de las cantidades de contaminantes presentes en la composición de bioetanol se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1

Contaminante	Bioetanol A	Bioetanol B
Otros alcoholes	720 ppmw	425 ppmw
Oxigenatos no alcoholes	431 ppmw	1245 ppmw
Agua	0,54% en peso	0,15% en peso
Nitrógeno total	1,0 ppmw	6,1 ppmw
Nitrógeno como acetonitrilo	60 ppbw	240 ppbw
Acetonitrilo total	180 ppbw	700 ppbw

5 **[0069]** Los cromatogramas GC-NPD para bioetanol A y bioetanol B antes del tratamiento para eliminar los contaminantes que contienen nitrógeno se muestran en la figura 2 y la figura 3, respectivamente. El pico a aproximadamente 2,4 min es de etanol, y los picos restantes son contaminantes que contienen nitrógeno.

Ejemplos Comparativos A y B - Prueba en fase líquida

10 **[0070]** En estos Ejemplos, la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno de bioetanol A se examinó en la fase líquida usando zeolita HY (SAR = 5,2) como el adsorbente a 25°C (Ejemplo A) y a 130°C (Ejemplo B).

15 **[0071]** El cromatograma GC-NPD para la prueba a 25°C se muestra en la figura 4, el trazo de base en el cromatógrafo corresponde a una composición de etanol sintético que no contenía cantidades apreciables de contaminantes que contienen nitrógeno; los tres trazos restantes en los cromatógrafos corresponden, de abajo hacia arriba, al primer, segundo y tercer día. El cromatograma GC-NPD del líquido recogido de la prueba a 25°C mostró un número de señales consistentes con la presencia de contaminantes que contienen nitrógeno del bioetanol. Se encontró que el contenido de nitrógeno residual era de 0,4 ppm mediante quimioluminiscencia.

20 **[0072]** El cromatograma GC-NPD para la prueba a 130°C se muestra en la figura 5, con los resultados del primer al cuarto día mostrados en orden de abajo a arriba. El cromatograma mostró un número reducido de señales que son consistentes con la presencia de compuestos que contienen nitrógeno. Se encontró que el contenido de nitrógeno residual era de 0,3 ppm mediante quimioluminiscencia.

25 Ejemplos 1 a 3 – Prueba en fase vapor

[0073] En estos Ejemplos, la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno de bioetanol A se examinó en la fase vapor utilizando zeolita HY (SAR = 5,2) como el adsorbente a 200°C (Ejemplo 1), 150°C (Ejemplo 2) y 130°C (Ejemplo 3) y a presión ambiente.

30 **[0074]** Los contaminantes que contienen nitrógeno se eliminaron completamente de bioetanol B a 200°C. Sin embargo, esta temperatura también dio como resultado que el etanol se sometió a reacciones de eterificación y deshidratación para dar una mezcla de agua y los siguientes productos que contienen carbono; etanol (11,9%), éter dietílico (38,3%), etileno (49,1%) y etano (0,15%).

35 **[0075]** La reducción de la temperatura de reacción a 150°C dio lugar a una menor conversión del etanol a dietil éter (18,9%) y casi ninguna conversión a etileno (0,05%). No se observó etano a 150°C. El cromatograma GC-NPD de la fracción líquida muestra que casi todos los compuestos de nitrógeno se eliminaron de manera eficaz, la única excepción fue acetonitrilo que se observó a 130 ppb en peso (40 ppb en peso de nitrógeno).

40 **[0076]** A 130°C la conversión de etanol a dietil éter fue aún más baja (3,6%) sin formación observable de etileno o etano.

45 **[0077]** Se puede observar claramente a partir de la comparación de los resultados de GC-NPD de los Ejemplos comparativos A y B y de los Ejemplos 1 a 3, presentados en las figuras 4-5 y 6-8, respectivamente, que el contacto de la composición de alcohol con el adsorbente en la fase vapor conduce a una mejora inesperada en la eliminación de impurezas que contienen nitrógeno de la composición de alcohol en comparación a cuando la composición de alcohol se pone en contacto con el adsorbente en la fase líquida.

Ejemplo 4 – Prueba en fase vapor

50 **[0078]** En este Ejemplo, la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno del bioetanol B se examinó en la fase vapor utilizando zeolita HY (SAR = 5,2) como el adsorbente a 150°C y a presión ambiente. El cromatograma GC-NPD se muestra en la Figura 9.

55 **[0079]** Los contaminantes que contienen nitrógeno se eliminaron casi completamente a 150°C, con la única excepción de una pequeña cantidad de acetonitrilo (290 ppb en peso, que corresponde a 100 ppb en peso de nitrógeno). Este resultado muestra que, aunque el acetonitrilo no se ha eliminado completamente, la concentración se reduce significativamente y las grandes cantidades de otros contaminantes que contienen nitrógeno en bioetanol B se eliminaron completamente.

60 Ejemplos Comparativos C y D – Prueba en fase líquida

[0080] En estos Ejemplos, la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno de bioetanol B se examinó en la fase

5 líquida usando H-mordenita (H-MOR; SAR = 20) como el adsorbente a 25°C (ejemplo comparativo C) y a 100°C (ejemplo comparativo D); los cromatogramas GC-NPD se muestran en las Figuras 10 y 11, respectivamente. En cada una de las figuras 10 y 11, el trazo de fondo en el cromatógrafo corresponde a una composición de etanol sintético que no contenía cantidades apreciables de contaminantes que contienen nitrógeno; los tres trazos restantes en los cromatógrafos corresponden, de abajo hacia arriba, al primer, segundo y tercer día.

10 **[0081]** El experimento usando H-MOR (SAR 20) a 25°C con bioetanol B mostró un resultado inusual en que se detectó menos de 100 ppb de acetonitrilo. Sin embargo, las concentraciones de un número significativo de otros compuestos orgánicos de nitrógeno se mantuvieron sin cambios.

15 **[0082]** A 100°C el H-MOR (SAR 20) mostró una eliminación de compuestos orgánicos de nitrógeno (en comparación con el experimento a 25°C) mejorada, pero se mantuvo a niveles significativos (véase la Figura 11). Se eliminó el acetonitrilo inicialmente por debajo de 100 ppb en peso (véase el segunda cromatograma en la Figura 11), pero a esta temperatura el efecto fue de corta duración con avance observado sólo en el segundo día de la prueba (ver el tercer y cuarto cromatogramas de la Figura 11).

Ejemplo 5 – Prueba en fase vapor

20 **[0083]** En este Ejemplo, la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno de bioetanol B se examinó en la fase de vapor utilizando H-MOR (SAR = 20) como el adsorbente en 150°C. El cromatograma GC-NPD para esta prueba se muestra en la Figura 12.

25 **[0084]** Los contaminantes que contienen nitrógeno se eliminaron casi completamente a 150°C, con la única excepción de una pequeña cantidad de MeCN (250 ppb en peso, que corresponde a 85 ppb en peso de nitrógeno).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de una composición de alcohol que comprende contaminantes que contienen nitrógeno, comprendiendo el procedimiento poner en contacto la composición de alcohol en la fase vapor con un adsorbente en una zona de adsorción.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la composición de alcohol comprende uno o más alcoholes seleccionados de alcoholes monvalentes saturados C₁ a C₆.
- 10 3. Procedimiento, según la reivindicación 2, en el que la composición de alcohol comprende uno o más alcoholes seleccionados de etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, 2-butanol e isobutanol (2-metil-propan-1-ol).
- 15 4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de alcohol comprende uno o más alcoholes producidos a partir de una fuente biológica.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que la composición de alcohol comprende bioetanol.
6. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los contaminantes que contienen nitrógeno comprenden una o más especies que contienen nitrógeno seleccionadas del grupo que consiste en nitrilos, aminas, cationes de amonio, amidas, imidas y mezclas de los mismos.
- 20 7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de alcohol tratada tiene un contenido de nitrógeno de menos de 2 ppm en peso.
- 25 8. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente se selecciona de un aluminosilicato microporoso, un aluminosilicato mesoporoso o una sílice-alúmina.
9. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el adsorbente es una zeolita.
- 30 10. Procedimiento, según la reivindicación 9, en el que la zeolita tiene al menos un canal definido por un anillo de 10 miembros o 12 miembros.
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, en el que la zeolita está en la forma ácida (H).
- 35 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de alcohol se pone en contacto con el adsorbente a una temperatura en el intervalo de 0°C a 300°C, o de 25°C a 275°C, o de 50°C a 250°C, o de 75°C a 225°C o de 100°C a 200°C.
- 40 13. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de alcohol se pone en contacto con el adsorbente a una presión de 0,1 a 25 bara, o de 0,5 a 20 bara, o de 0,75 a 15 bara, o de 1 a 15 bara.
- 45 14. Procedimiento para la preparación de olefinas a partir de una composición de alcohol que comprende un alcohol deshidratable y contaminantes que contienen nitrógeno, comprendiendo el procedimiento:
 - (i) poner en contacto la composición de alcohol en la fase vapor con un adsorbente en una zona de adsorción para formar una composición de alcohol tratada; y
 - (ii) poner en contacto la composición de alcohol tratada con un catalizador de deshidratación de alcohol en una zona de deshidratación de alcohol en condiciones eficaces para deshidratar el alcohol a la olefina correspondiente.
- 50 15. Procedimiento, según la reivindicación 14, en el que la composición de alcohol tratada se pone en contacto con el catalizador de deshidratación de alcohol en la fase vapor.
16. Procedimiento, según la reivindicación 14 o la reivindicación 15, en el que el catalizador de deshidratación de alcohol se selecciona de silicatos cristalinos, silicatos cristalinos desaluminados, zeolitas modificadas con fósforo y heteropoliácidos soportados.
- 55 17. Uso de un aluminosilicato o una sílice-alúmina como adsorbente en la eliminación de contaminantes que contienen nitrógeno de una composición de alcohol que contiene dichos contaminantes que contienen nitrógeno poniendo en contacto dicha composición de alcohol en la fase vapor con dicho aluminosilicato o sílice-alúmina.
- 60 18. Uso de una zeolita como adsorbente para eliminar los contaminantes que contienen nitrógeno de una composición de alcohol que contiene dichos contaminantes que contienen nitrógeno poniendo en contacto dicha composición de alcohol

en la fase vapor con dicha zeolita.

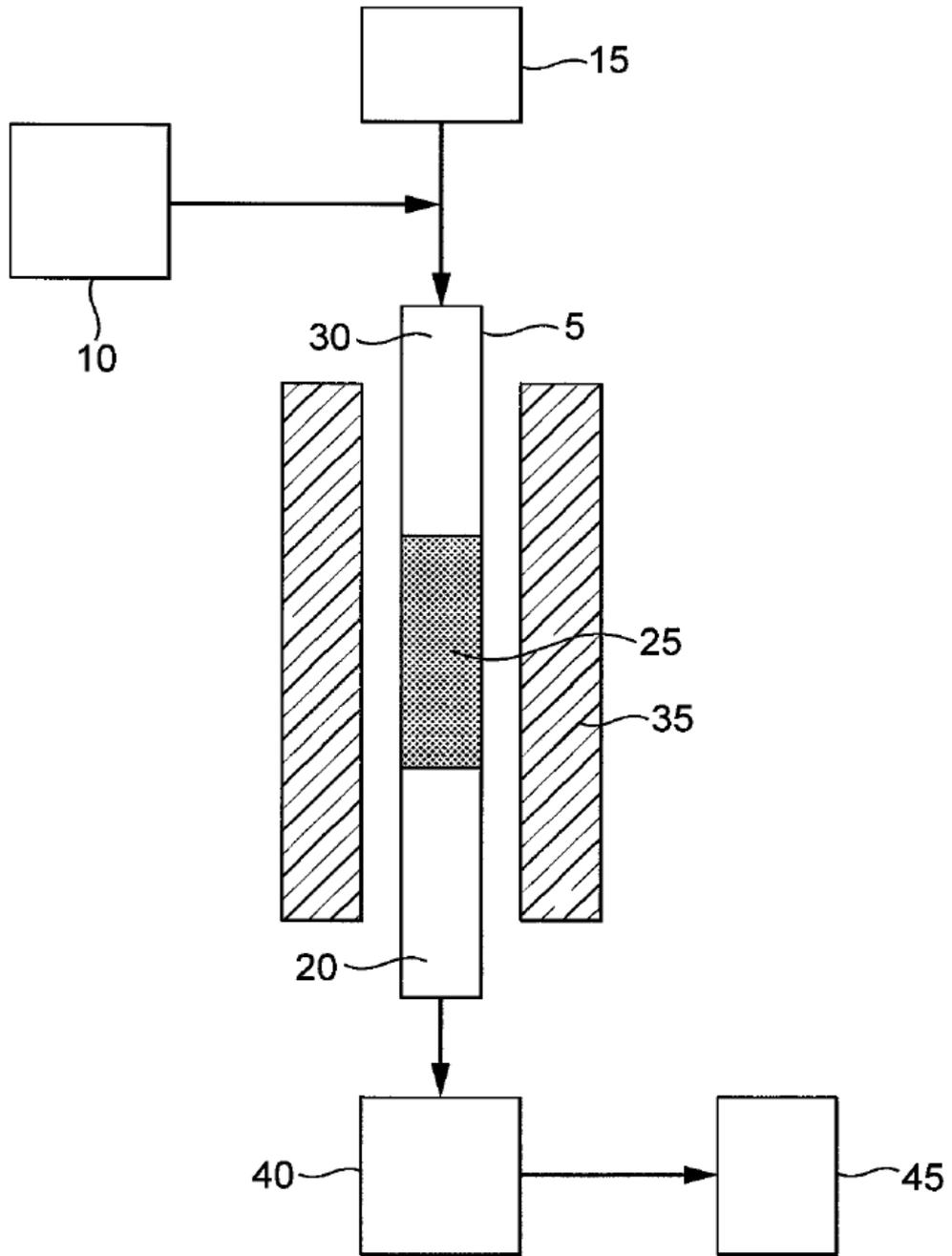


Figura 1

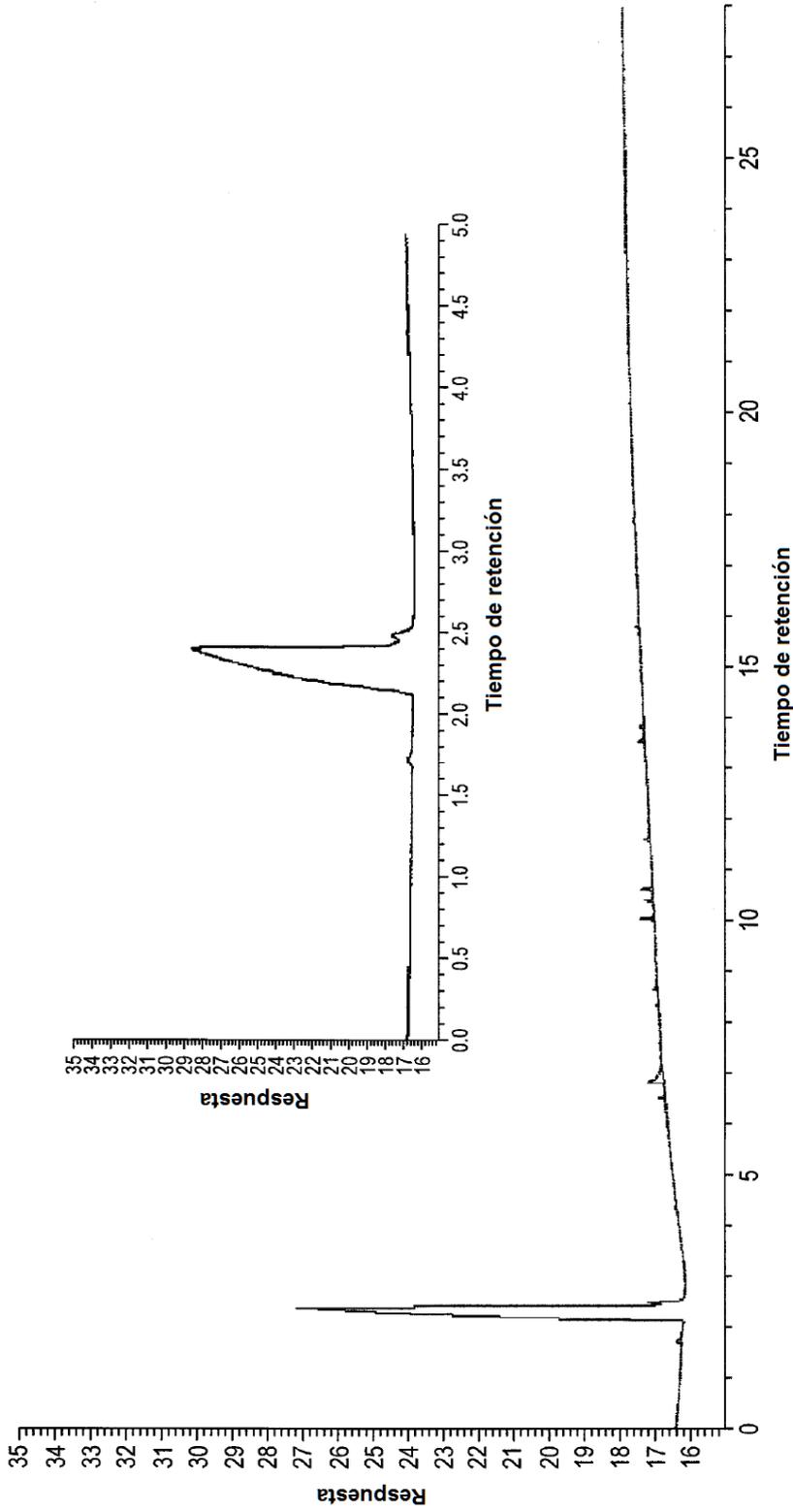


Figura 2

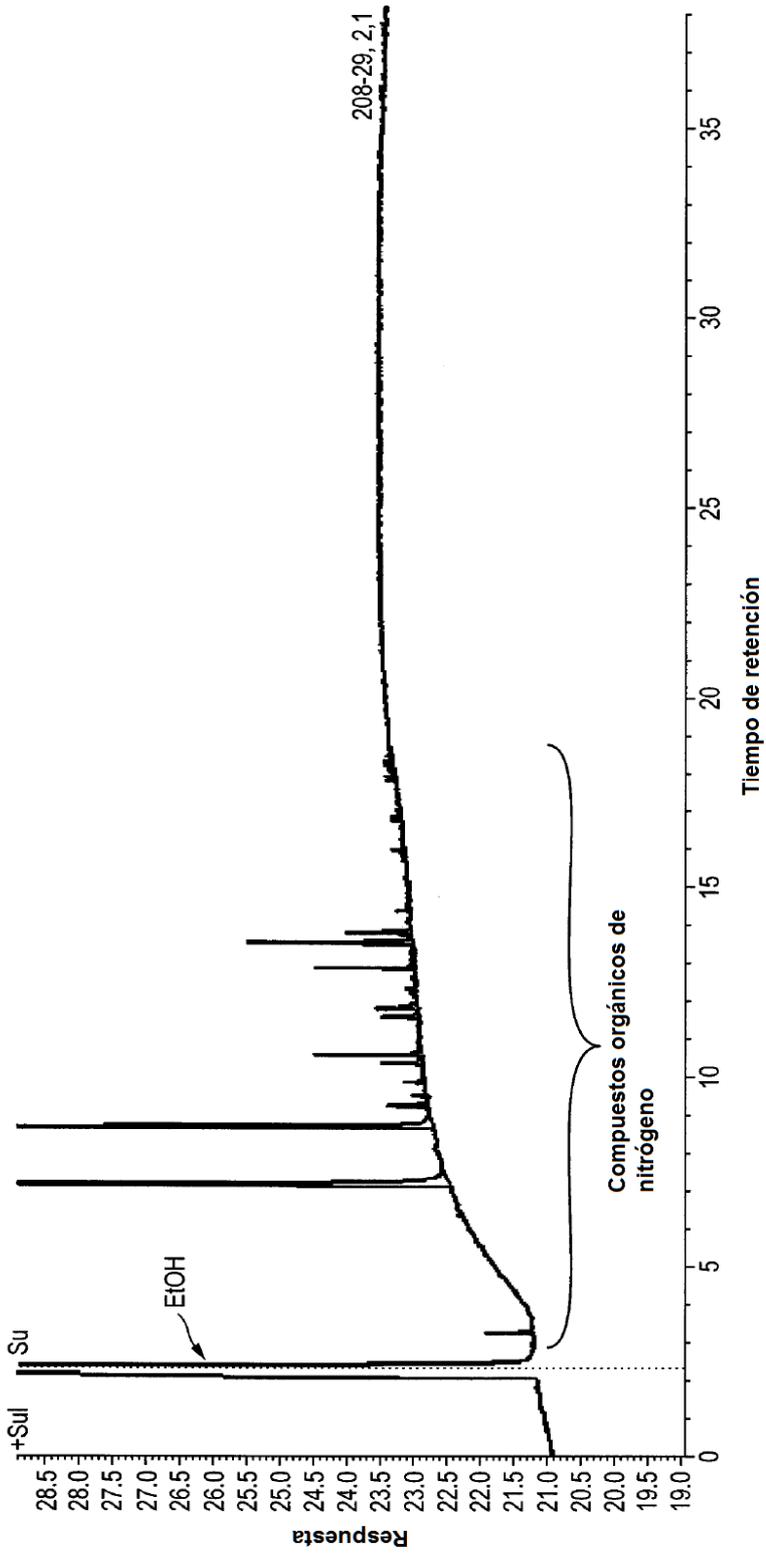


Figura 3

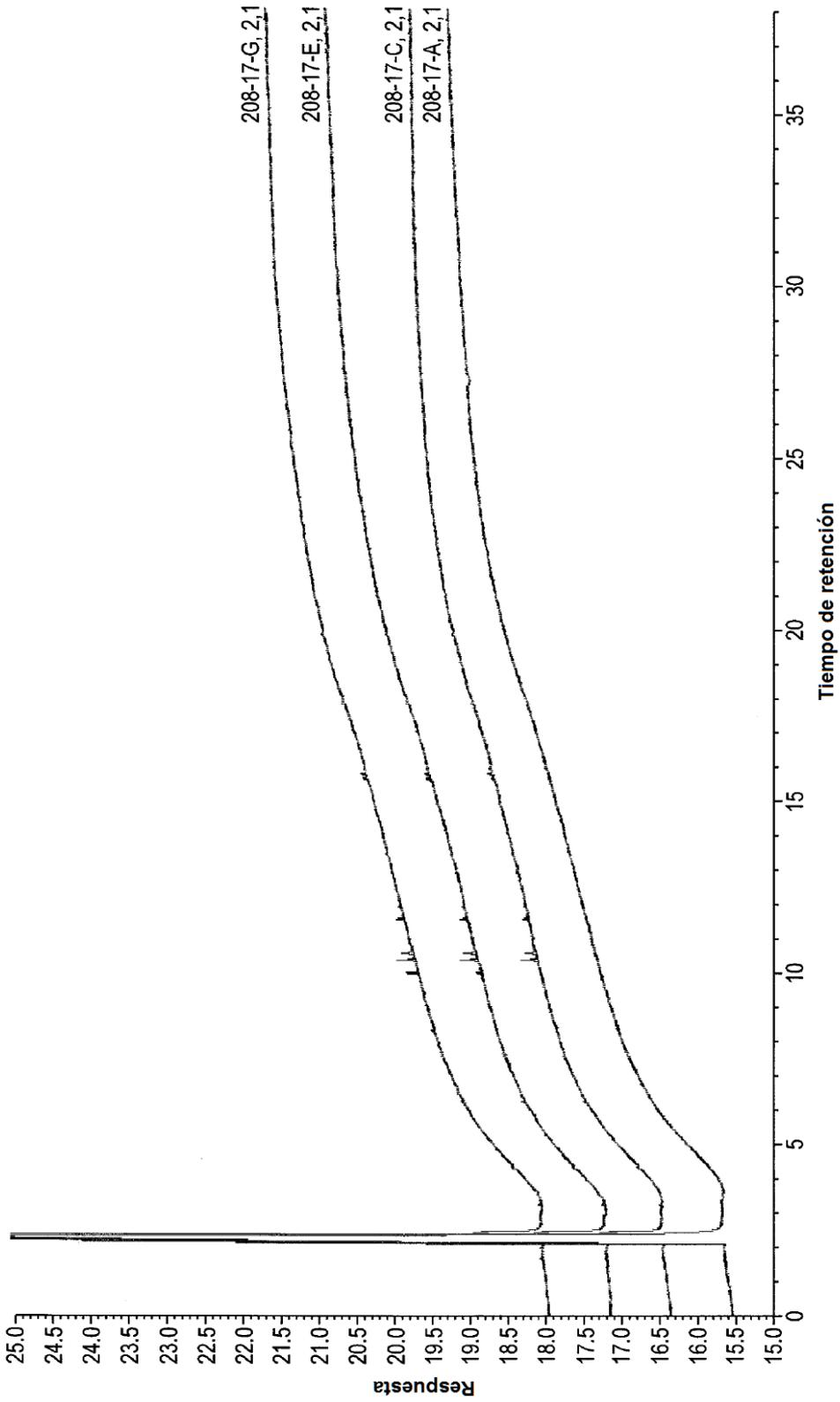


Figura 4

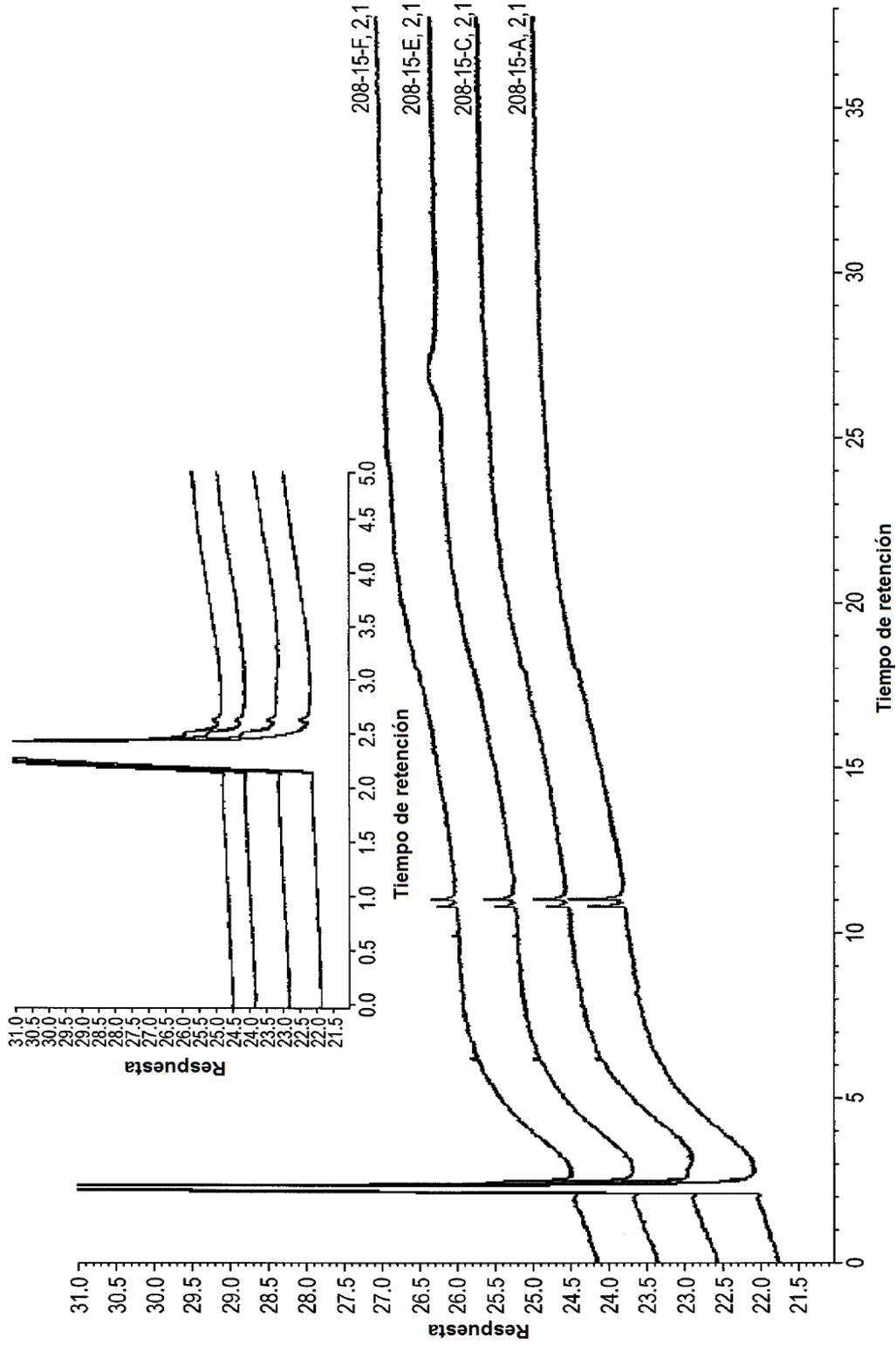


Figura 5

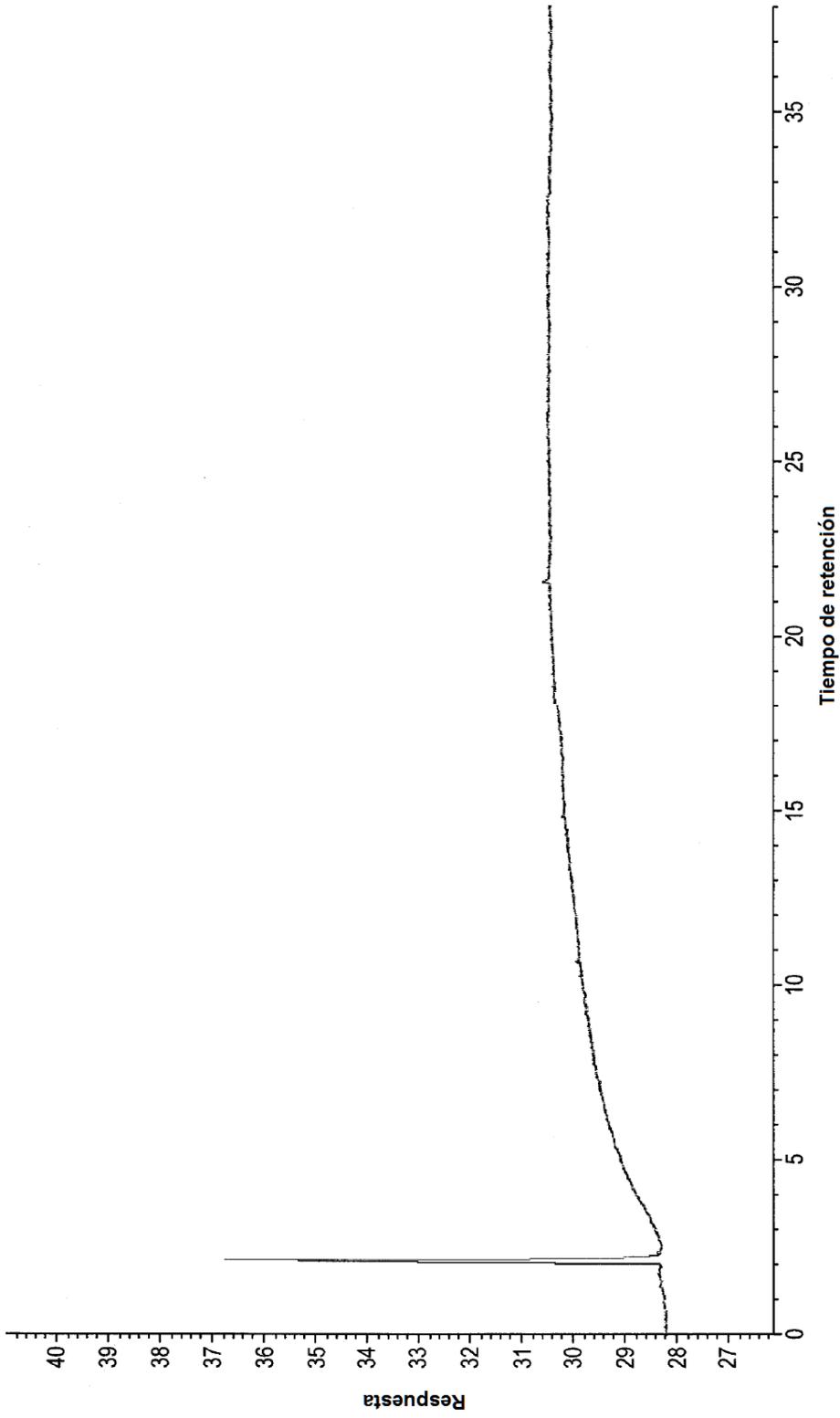


Figura 6

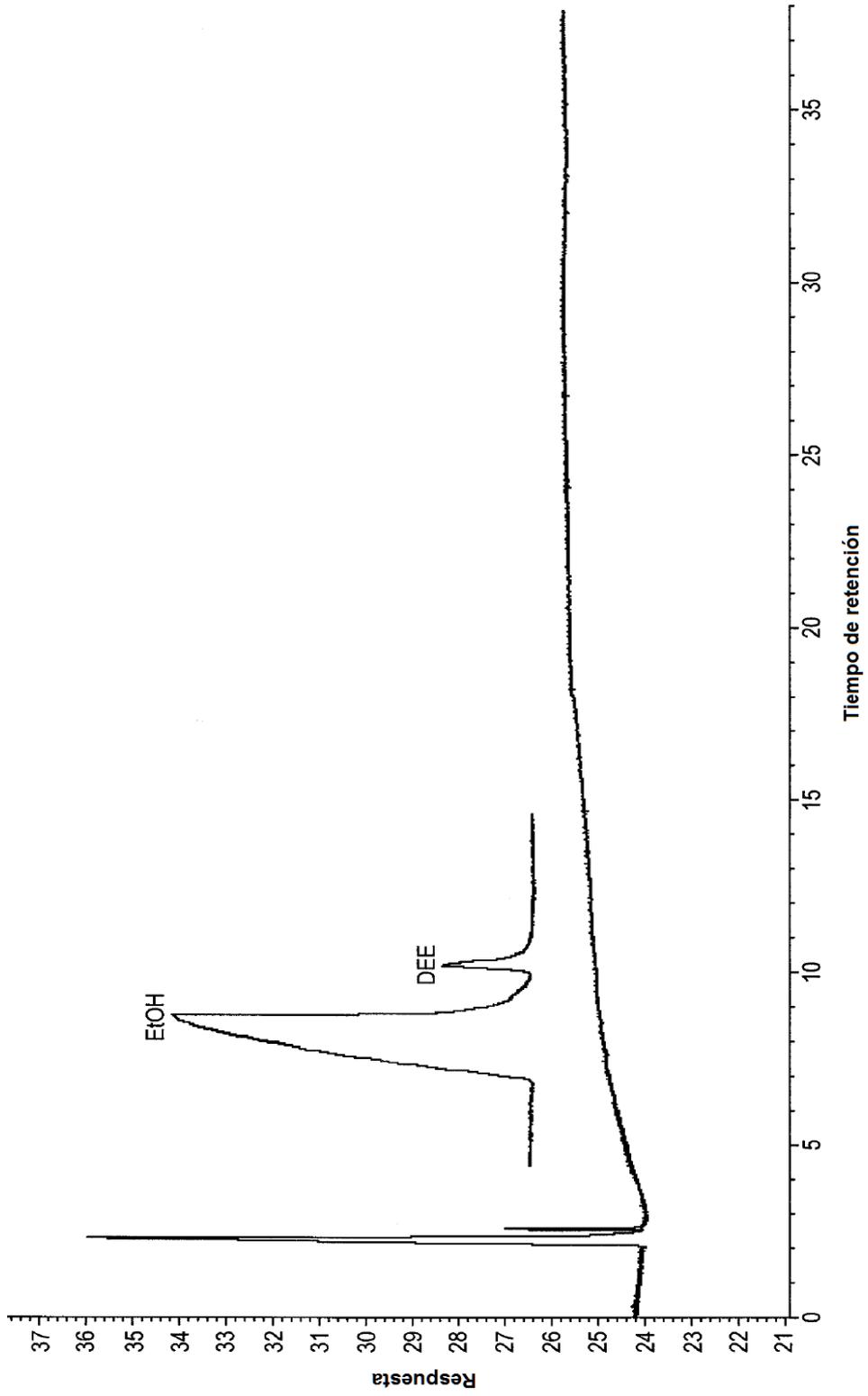


Figura 7

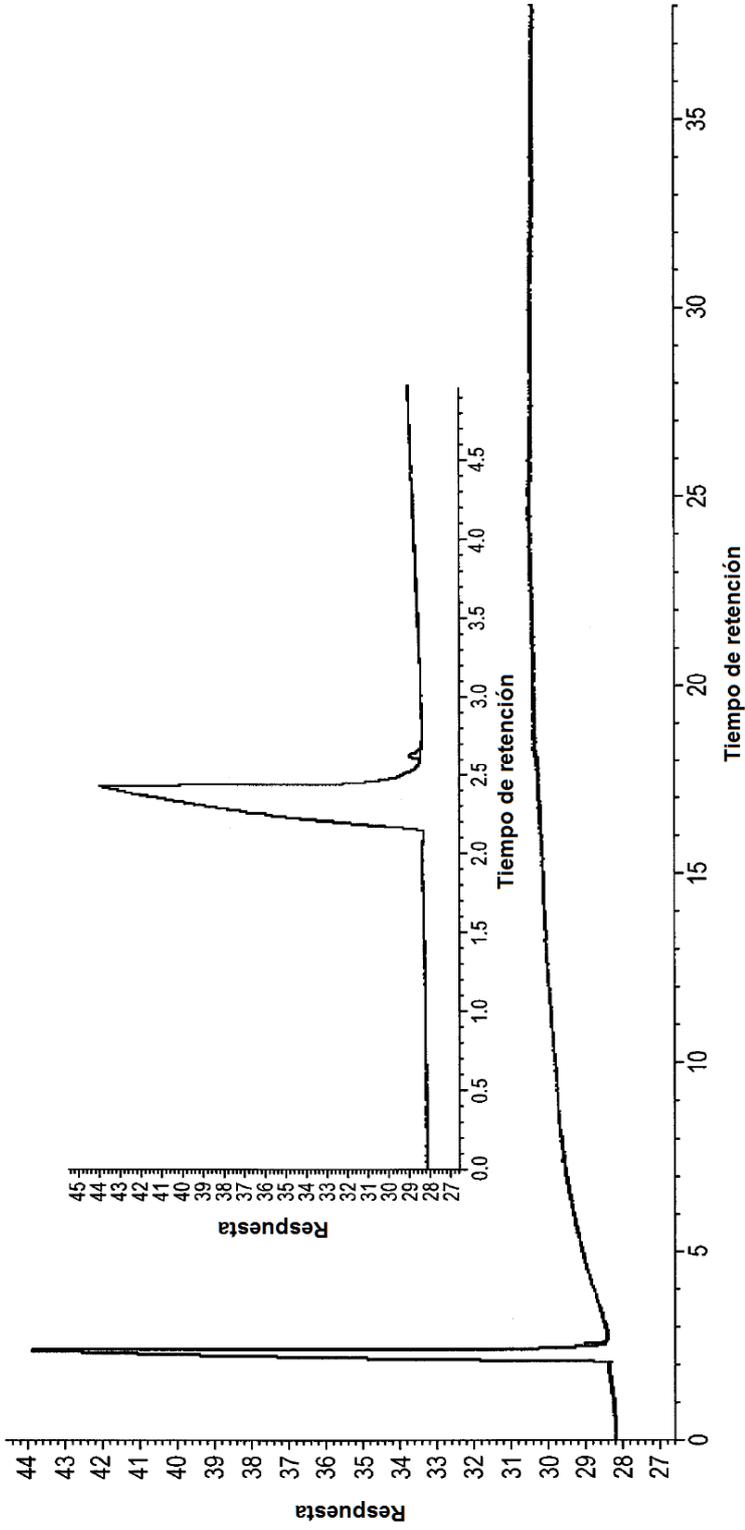
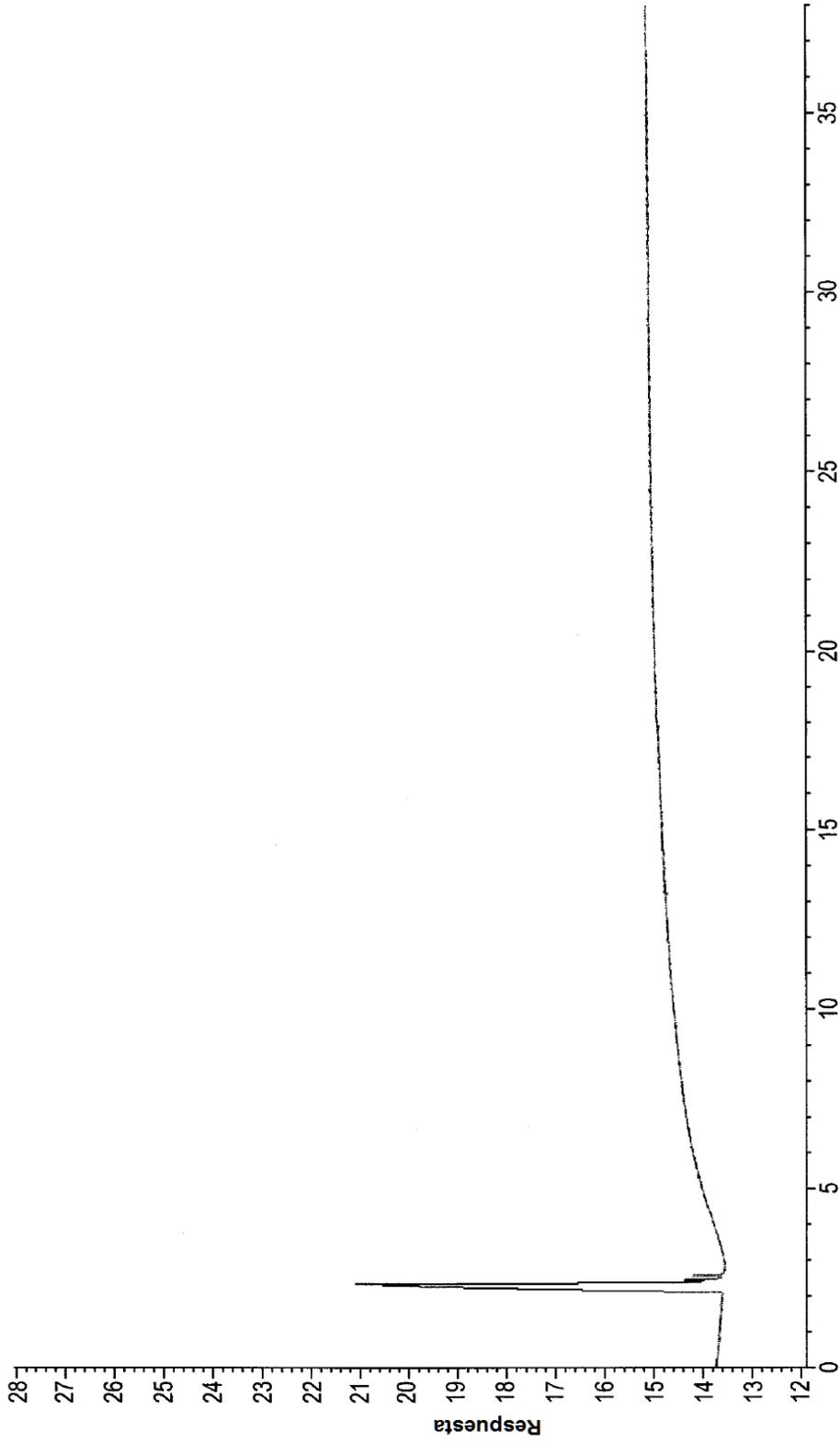


Figura 8



Tiempo de retención

Figura 9

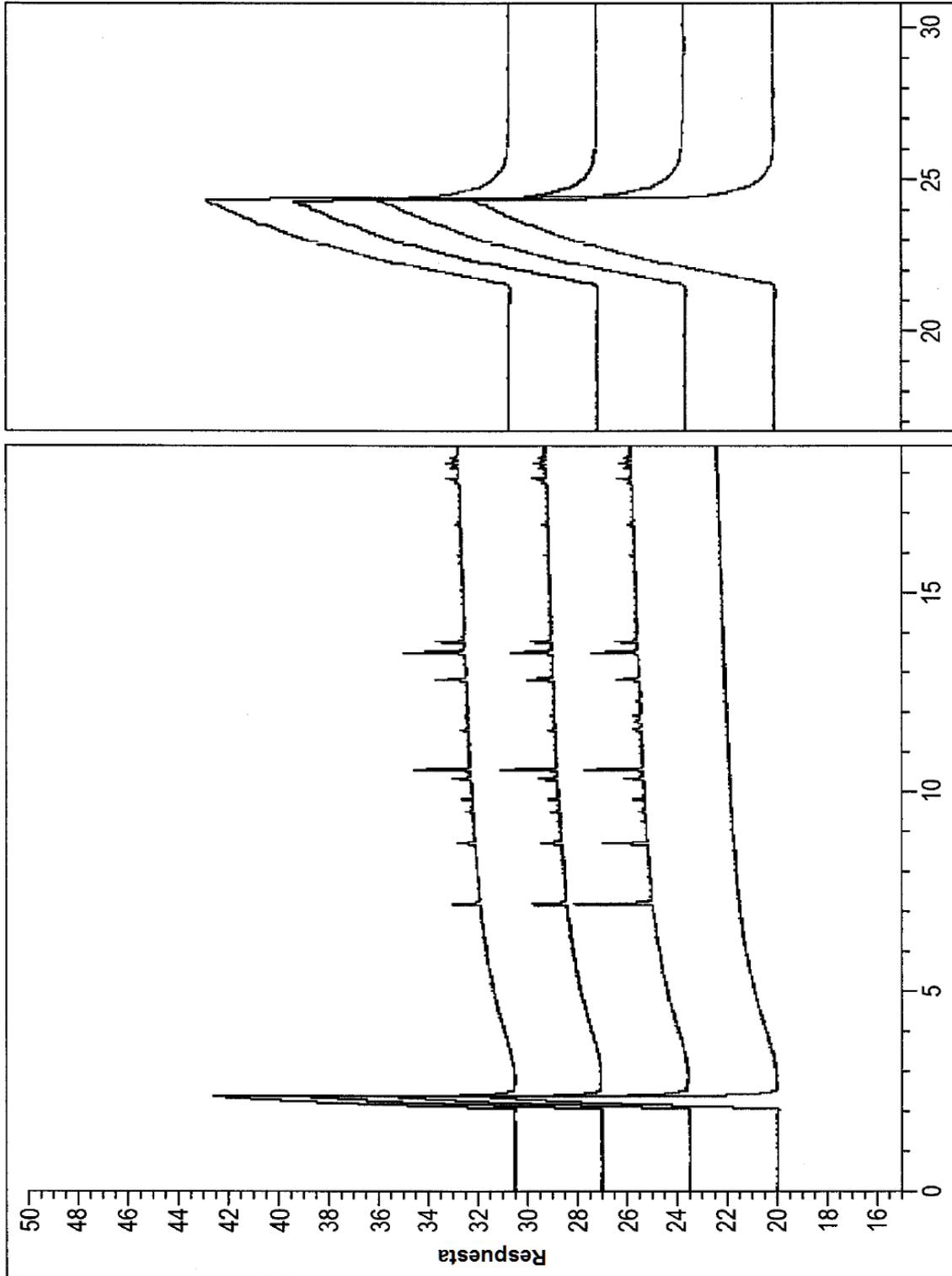


Figura 10

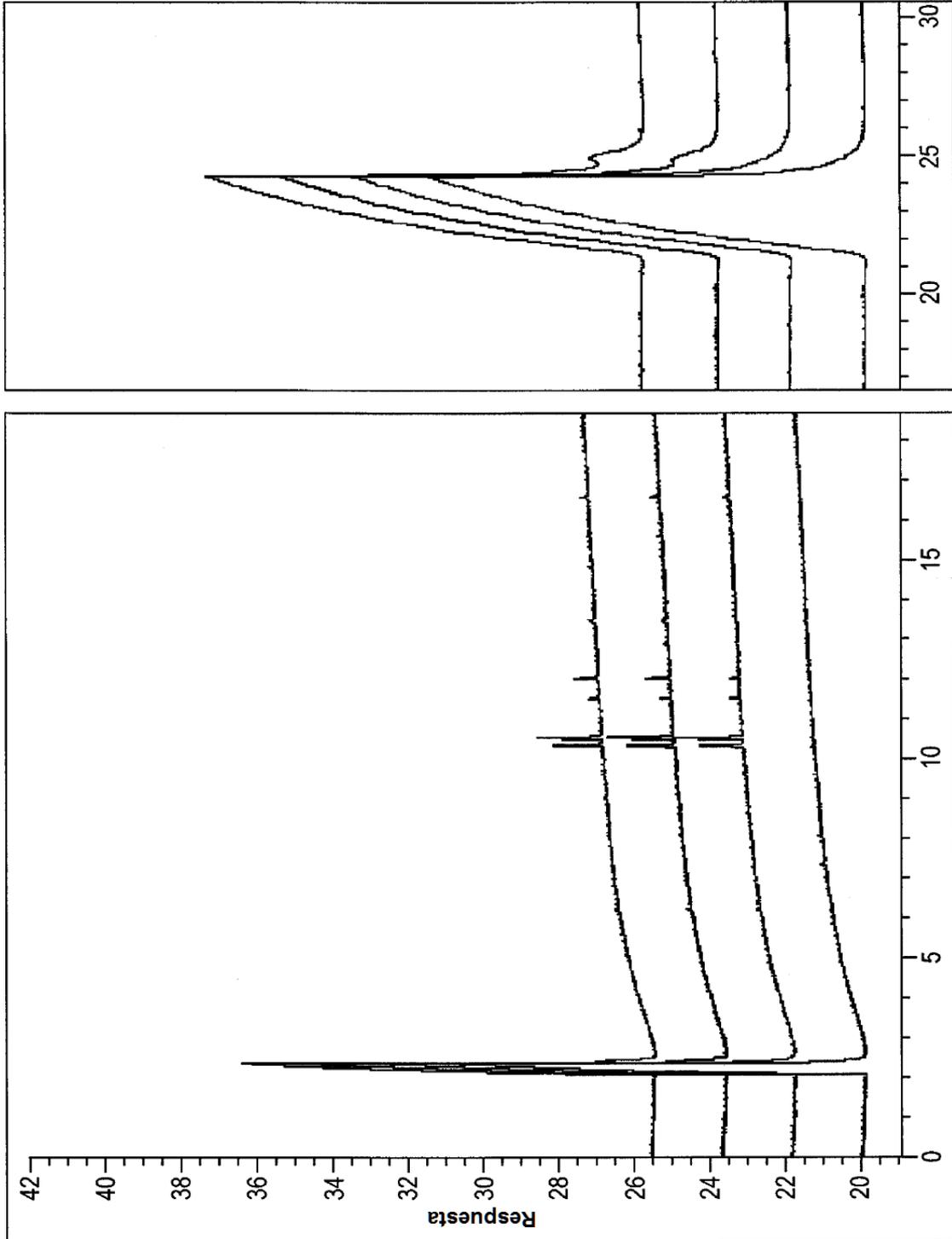
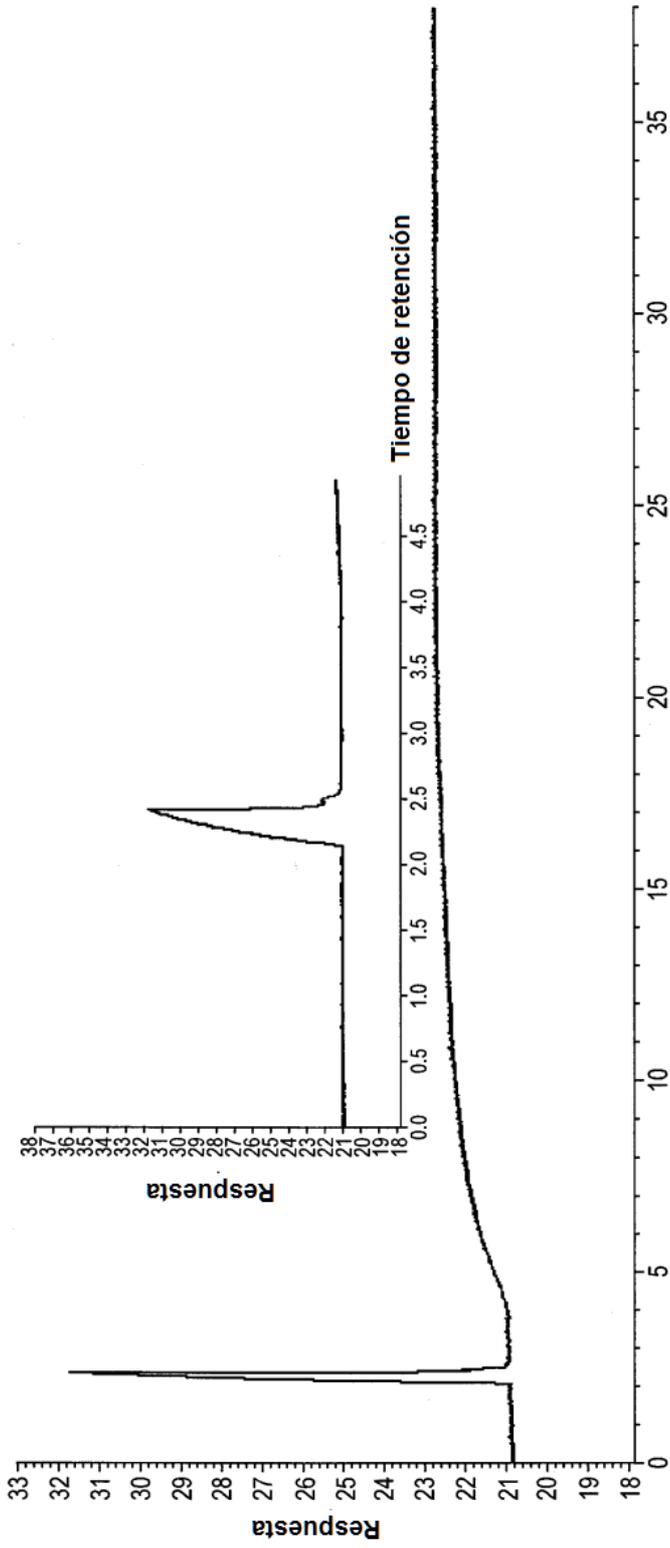


Figura 11



Tiempo de retención
Figura 12