

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 669 301**

51 Int. Cl.:

C07C 1/22	(2006.01)
B01J 23/66	(2006.01)
B01J 27/188	(2006.01)
B01J 29/70	(2006.01)
C07C 11/06	(2006.01)
C07B 61/00	(2006.01)
C12P 7/04	(2006.01)
C12P 7/28	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.03.2010 PCT/JP2010/054169**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.09.2010 WO10106966**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2010 E 10753458 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2431347**

54 Título: **Procedimiento para la producción de olefinas**

30 Prioridad:

16.03.2009 JP 2009062686

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

24.05.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OHKUBO, TSUNEYUKI;
FUJIWARA, KENJI;
FUJITA, TERUNORI y
ISHIBASHI, MASAYASU**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 669 301 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de olefinas

5 La presente invención se refiere a procedimientos para producir olefinas haciendo reaccionar una cetona e hidrógeno. En más detalle, la invención se refiere a procedimientos para producir olefinas con alta selectividad a partir de una cetona e hidrógeno como materiales de partida en una única etapa de reacción.

10 En particular, la invención se refiere a procedimientos para producir propileno haciendo reaccionar acetona e hidrógeno. En más detalle, la invención se refiere a procedimientos para producir propileno a partir de acetona e hidrógeno como materiales de partida en una única etapa de reacción.

Técnica anterior

15 Una reacción entre benceno y propileno proporciona cumeno. La oxidación de cumeno da como resultado hidroperóxido de cumeno. El hidroperóxido de cumeno es un ácido que se descompone en fenol y acetona. Una combinación de estas reacciones conocidas es el procedimiento de cumeno que actualmente es un procedimiento predominante para la producción de fenol.

20 El procedimiento de cumeno proporciona acetona como un subproducto, y es valioso cuando se requieren tanto fenol como acetona. Sin embargo, si la acetona producida supera la demanda, la eficiencia económica se deteriora debido a la diferencia de precio entre la acetona y el propileno como material de partida. Entonces, se han propuesto métodos en los que la acetona subproducto se reutiliza como un material en el procedimiento de cumeno a través de diversas reacciones.

25 La acetona se hidrogena fácilmente para dar isopropanol. El documento de patente 1 divulga un procedimiento en el que el isopropanol así obtenido se deshidrata para dar propileno y se hace reaccionar el propileno con benceno para proporcionar cumeno, en detalle la acetona se reutiliza como un material en el procedimiento de cumeno convirtiéndose en propileno a través de dos etapas de reacción.

30 En la reutilización de acetona, debe establecerse un procedimiento industrial y práctico que sea capaz de producir propileno a partir de acetona con alta selectividad. Además, el establecimiento de procedimientos industriales y prácticos capaces de producir no sólo propileno sino otras olefinas a partir de cetonas generales con alta selectividad también es valioso en otros diversos procedimientos.

35 El documento de patente 2 divulga un procedimiento en el que se obtiene propileno a través de la hidrogenación de acetona a 400 °C en presencia de un catalizador que contiene Cu (25 %), monóxido de zinc (35 %) y monóxido de aluminio (40 %). A pesar de la alta temperatura de reacción de 400 °C, sin embargo, la conversión de acetona es baja al 89 %. Además, la selectividad para propileno según este documento es de sólo el 89 % debido a una reacción secundaria que hidrogena propileno para dar propano.

Lista de referencias

Documentos de patente

45 Documento de patente 1: JP-A-H02-174737 (que corresponde al documento EP 0 361 755)

Documento de patente 2: patente de Alemania Oriental DD84378

50 El documento JP 2008-513449 describe un procedimiento de compuesto oxigenado a propileno (OTP) usando uno o más lechos fijos o móviles de un catalizador de conversión de compuestos oxigenados de función dual.

55 El documento WO 2009/008377 se refiere a una bacteria productora de alcohol isopropílico que tiene una actividad acetoacetato descarboxilasa, una actividad alcohol isopropílico deshidrogenasa, una actividad CoA transferasa y una actividad tiolasa que se le ha conferido y es capaz de producir alcohol isopropílico a partir de un material de origen vegetal.

Sumario de la invención**60 Problema técnico**

65 Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento novedoso de producción de olefinas que pueda establecerse como procedimiento industrial y práctico capaz de producir olefinas con alta selectividad haciendo reaccionar directamente una cetona e hidrógeno en una única etapa de reacción. En particular, un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento novedoso de producción de propileno en el que se obtiene propileno con alta selectividad haciendo reaccionar directamente acetona e hidrógeno.

Solución al problema

5 Los presentes inventores estudiaron con diligencia cómo lograr los objetos anteriores. Hallaron entonces que se producen olefinas con alta selectividad haciendo reaccionar una cetona e hidrógeno en una única etapa de reacción en presencia de un catalizador de deshidratación específico y un catalizador que contiene plata.

En particular, se ha hallado que puede producirse propileno con alto rendimiento a partir de acetona e hidrógeno como materiales de partida.

10 Un procedimiento de producción de olefinas según la presente invención comprende hacer reaccionar una cetona e hidrógeno en presencia de al menos un catalizador de deshidratación y un catalizador que contiene plata, seleccionándose el al menos un catalizador de deshidratación de catalizadores de óxido de metal que contienen al menos un elemento del grupo 6 (VIB), zeolitas, alúminas y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales.

15 En una realización preferida, el catalizador que contiene plata contiene además al menos un elemento del grupo 13 (IIIA).

20 El catalizador de deshidratación es preferiblemente al menos un catalizador de deshidratación seleccionado de zeolitas, γ -alúminas, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales.

En una realización preferida, la cetona es acetona y la olefina es propileno.

25 El heteropoliácido es preferiblemente al menos un heteropoliácido seleccionado de ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico y ácido silicomolibdico.

La sal de heteropoliácido está soportada preferiblemente sobre sílice.

30 La temperatura de reacción en la reacción está preferiblemente en el intervalo de 50 a 500 °C.

La reacción está catalizada preferiblemente por una mezcla del catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata.

35 La cetona es preferiblemente acetona obtenida con una bacteria productora de alcohol isopropílico que produce alcohol isopropílico y acetona a partir de un material derivado de plantas, y la olefina es preferiblemente propileno.

Efectos ventajosos de la invención

40 Según los procedimientos de la invención, pueden producirse olefinas a partir de una cetona e hidrógeno como materiales de partida en una única etapa de reacción con ventajas industriales y prácticas. En particular, los procedimientos novedosos de producción de propileno de la invención pueden producir propileno con alta selectividad haciendo reaccionar directamente acetona e hidrógeno.

45 Descripción de realizaciones

50 En un procedimiento de producción de olefinas según la presente invención, se hacen reaccionar una cetona e hidrógeno en presencia de al menos un catalizador de deshidratación y un catalizador que contiene plata. El al menos un catalizador de deshidratación se selecciona de catalizadores de óxido de metal que contienen al menos un elemento del grupo 6 (VIB), zeolitas, alúminas y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales.

55 En la presente invención, se usan dos componentes como catalizadores, concretamente, un catalizador que contiene plata y al menos un catalizador de deshidratación seleccionado de catalizadores de óxido de metal que contienen al menos un elemento del grupo 6 (VIB), zeolitas, alúminas y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales. Los componentes del catalizador pueden usarse de cualquier modo sin limitación. En una realización, el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata pueden mezclarse físicamente a nivel de partícula de catalizador con un tamaño de centímetros. En otra realización, los catalizadores pueden pulverizarse finamente y mezclarse, y la mezcla puede conformarse para dar partículas de catalizador con un tamaño de centímetros. Todavía en otra realización, el catalizador de deshidratación puede usarse como un portador, y el catalizador que contiene plata puede estar soportado sobre el mismo. Alternativamente, el catalizador de deshidratación puede estar soportado sobre el catalizador que contiene plata como un portador.

65 En los procedimientos de producción de olefinas según la invención, se considera que el catalizador que contiene plata cataliza la hidrogenación de la cetona para dar un alcohol y el catalizador de deshidratación cataliza la

deshidratación del alcohol para dar una olefina. Cuando la cetona es acetona por ejemplo, se considera que las reacciones tienen lugar de tal manera que se hidrogena acetona para dar alcohol isopropílico con la catálisis del catalizador que contiene plata y se deshidrata el alcohol isopropílico mediante el catalizador de deshidratación para dar propileno y agua.

5 Es decir, se considera que la reacción de hidrogenación y la reacción de deshidratación tienen lugar de manera gradual en el procedimiento de producción de olefinas de la invención. Por consiguiente, los catalizadores pueden formar distintas capas de catalizador en el orden apropiado apto para las reacciones, o el catalizador que contiene plata y el catalizador de deshidratación pueden mezclarse en una razón de mezclado graduada.

10 Las cetonas usadas en la invención pueden seleccionarse apropiadamente dependiendo de las olefinas objetivo. Por ejemplo, se usa acetona para producir propileno, y se usa metil etil cetona para obtener 1-buteno.

15 Los procedimientos de producción de olefinas de la invención son aptos para la producción de propileno a partir de acetona.

20 Las cetonas pueden obtenerse mediante cualquier método sin limitación. Por ejemplo, pueden usarse la acetona que aparece como subproducto en la producción de fenol, y la metil etil cetona procedente de la deshidrogenación de 2-butanol. Cuando la cetona es acetona, puede usarse acetona que se obtiene con una bacteria productora de alcohol isopropílico que produce alcohol isopropílico y acetona a partir de un material derivado de plantas.

25 Los materiales derivados de plantas no están particularmente limitados siempre que sean fuentes de carbono obtenidas a partir de plantas y se metabolizan para dar alcohol isopropílico por bacterias. Los materiales derivados de plantas incluyen órganos tales como raíces, tallos, troncos, ramas, hojas, flores y semillas, plantas u órganos de plantas que tienen esos órganos, y productos de degradación de esos materiales derivados de plantas. Además, el término materiales derivados de plantas en la invención incluye fuentes de carbono obtenidas a partir de plantas, órganos de plantas o productos de degradación de los mismos que pueden usarse como fuentes de carbono por bacterias en cultivo. Ejemplos de las fuentes de carbono como materiales derivados de plantas incluyen azúcares tales como almidón, glucosa, fructosa, sacarosa, xilosa y arabinosa, y productos de degradación de plantas e hidrolizados de celulosa que contienen grandes cantidades de los azúcares anteriores. Además, las fuentes de carbono en la invención incluyen ácidos grasos y glicerol derivados de aceites vegetales. Materiales derivados de plantas preferidos incluyen cultivos agrícolas tales como cereales, y maíz, arroz, trigo, judías, caña de azúcar, remolacha y algodón. Estos materiales pueden usarse de cualquier forma sin limitación, y por ejemplo pueden usarse en forma de producto no procesado, zumo exprimido o producto molido. En una realización, las fuentes de carbono tal como se han descrito anteriormente pueden usarse directamente.

40 Las bacterias productoras de alcohol isopropílico no están limitadas siempre que puedan producir alcohol isopropílico y acetona a partir de los materiales derivados de plantas. Por ejemplo, pueden usarse bacterias que se cultiven en los materiales derivados de plantas y secreten alcohol isopropílico y acetona en el medio de cultivo después de un tiempo dado. Tales bacterias productoras de alcohol isopropílico se describen en la bibliografía, tal como el documento WO 2009/008377, la solicitud de patente china n.º CN1043956A, el documento JP-A-S61-67493 y Applied and Environmental Microbiology, vol. 64, n.º 3, págs. 1079-1085 (1998). En particular, se prefieren las bacterias productoras de alcohol isopropílico descritas en el documento WO 2009/008377.

45 A las bacterias productoras de alcohol isopropílico descritas en el documento WO 2009/008377 se les ha proporcionado actividad ácido acetoacético descarboxilasa, actividad alcohol isopropílico deshidrogenasa, actividad CoA transferasa y actividad tiolasa.

50 La expresión a las bacterias "se le han proporcionado" actividades significa que un gen que codifica para la enzima se introduce en las bacterias huésped desde el exterior de las bacterias, y que un gen de enzima que presentan las bacterias huésped en el genoma se expresa fuertemente mediante la potenciación de la actividad promotora o mediante la sustitución del promotor por otro promotor.

55 En una realización preferida, la actividad ácido acetoacético descarboxilasa, la actividad alcohol isopropílico deshidrogenasa, la actividad CoA transferasa y la actividad tiolasa se obtienen mediante la introducción de un gen que codifica para una enzima derivada de al menos una seleccionada del grupo que consiste en bacterias *Clostridium*, bacterias *Bacillus* y bacterias *Escherichia*.

60 En una realización más preferida, la actividad ácido acetoacético descarboxilasa y la actividad alcohol isopropílico deshidrogenasa se obtienen mediante la introducción de un gen que codifica para una enzima derivada de bacterias *Clostridium*, y la actividad CoA transferasa y la actividad tiolasa se obtienen mediante la introducción de un gen que codifica para una enzima derivada de bacterias *Escherichia*.

65 En una realización particularmente preferida, la actividad ácido acetoacético descarboxilasa se obtiene mediante la introducción de un gen que codifica para una enzima derivada de *Clostridium acetobutylicum*, la actividad alcohol isopropílico deshidrogenasa se obtiene mediante la introducción de un gen que codifica para una enzima derivada

de *Clostridium beijerinckii*, y la actividad CoA transferasa y la actividad tiolasa se obtienen mediante la introducción de un gen que codifica para una enzima derivada de *Escherichia coli*.

5 En otra realización preferida, se obtiene cada una de la actividad ácido acetoacético descarboxilasa, la actividad alcohol isopropílico deshidrogenasa, la actividad CoA transferasa y la actividad tiolasa mediante la introducción de un gen que codifica para una enzima derivada de bacterias *Clostridium*.

Las bacterias productoras de alcohol isopropílico son preferiblemente *Escherichia coli*.

10 La producción de alcohol isopropílico y acetona a partir de los materiales derivados de plantas por las bacterias productoras de alcohol isopropílico proporciona habitualmente subproductos tales como agua y ácidos carboxílicos. Cuando se usa la acetona obtenida a partir del material derivado de plantas con las bacterias productoras de alcohol isopropílico como la cetona en la invención, puede purificarse la acetona hasta alta pureza retirando del producto el alcohol isopropílico, agua y otros subproductos.

15 Alternativamente, pueden concentrarse el alcohol isopropílico y la acetona en el producto hasta una alta concentración mientras que se retiran los subproductos. Cuando se usa tal acetona en el procedimiento de la invención, se suministrarán el alcohol isopropílico y el agua a un reactor junto con la acetona. El alcohol isopropílico se deshidrata mediante el catalizador de deshidratación, produciendo propileno y agua.

20 El hidrógeno que ha reaccionado con la cetona en la invención puede ser un gas de hidrógeno molecular o un hidrocarburo tal como ciclohexano que genera hidrógeno cuando se somete a las condiciones de reacción. Teóricamente, puede usarse el hidrógeno al menos en una cantidad equimolar con relación a la cetona. Desde el punto de vista de la separación y la recuperación, puede usarse preferiblemente el hidrógeno en una cantidad de equimolar a treinta veces la cantidad molar, y más preferiblemente en una cantidad de equimolar a quince veces la cantidad molar con relación a la cetona. Cuando se desea que la conversión de cetona sea menor del 100 %, la cantidad de hidrógeno puede controlarse para que sea menor que la cantidad equimolar con relación a la cetona. En la invención, el hidrógeno reacciona con el átomo de oxígeno en la cetona para formar agua, y el agua producida puede recuperarse desde una salida del reactor. Un exceso de hidrógeno con respecto a la cetona no se consume sustancialmente siempre que no tengan lugar reacciones secundarias no deseadas.

35 Se suministra generalmente el gas de hidrógeno a un reactor de modo continuo, pero los métodos de suministro no se limitan particularmente al mismo. En una realización, puede suministrarse el gas de hidrógeno de modo intermitente de tal manera que se suministra el hidrógeno al inicio de la reacción y el suministro se suspende durante la reacción y se reanuda después de un tiempo recomendado. En el caso de una reacción en fase líquida, el gas de hidrógeno puede suministrarse mientras que se disuelve en un disolvente. En un procedimiento de recirculación, puede volver a suministrarse el gas de hidrógeno recuperado desde la parte superior de la columna junto con fracciones con bajo punto de ebullición. La presión del hidrógeno suministrado es generalmente igual a la presión en el reactor, pero puede ajustarse apropiadamente dependiendo de los métodos de suministro de hidrógeno.

40 En la invención, la reacción puede llevarse a cabo mediante cualquier método en cualesquiera condiciones sin limitación. Se describen a continuación condiciones y métodos a modo de ejemplo.

45 El contacto entre los materiales de partida, es decir la cetona y el gas de hidrógeno, puede tener lugar en un flujo a contracorriente gas-líquido o un flujo en corriente paralela gas-líquido. Los sentidos de líquido y gas pueden ser líquido descendente/gas ascendente, líquido ascendente/gas descendente, líquido ascendente/gas ascendente o líquido descendente/gas descendente.

<Catalizador de deshidratación>

50 En la invención, se usa al menos un catalizador de deshidratación que se selecciona de catalizadores de óxido de metal que contienen al menos un elemento del grupo 6 (VIB), zeolitas, alúminas y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales. Pueden usarse los catalizadores de deshidratación individualmente, o pueden usarse dos o más clases en combinación.

55 Los catalizadores de óxido de metal que contienen al menos un elemento del grupo 6 (VIB) incluyen óxido de tungsteno y óxido de molibdeno.

60 Las zeolitas, que son compuestos porosos cristalinos inorgánicos que se componen principalmente de silicio y aluminio, son catalizadores de deshidratación adecuados desde los puntos de vista de resistencia al calor y fortaleza como ácido. Pueden seleccionarse apropiadamente zeolitas adecuadas dependiendo del diámetro molecular de los alcoholes que se consideran productos intermedios en la invención y las olefinas objetivo.

65 En detalle, se usan preferiblemente zeolitas que tienen un poro de anillo de oxígeno de ocho a dieciséis miembros.

Ejemplos de las zeolitas que tienen un poro de anillo de oxígeno de ocho a dieciséis miembros incluyen chabasita,

erionita, ferrierita, heulandita, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, NU-87, theta-1, weinbergerita, zeolita de tipo X, zeolita de tipo Y, zeolita de tipo USY, mordenita, mordenita desaluminada, β -zeolita, MCM-22, MCM-36, MCM-56, gmelinita, ofretita, cloverita, VPI-5 y UTD-1.

5 De las zeolitas, se prefieren aquellas que tienen un tamaño de poro aproximadamente igual al diámetro molecular de los alcoholes, y se prefieren más las zeolitas que tienen un poro de anillo de oxígeno de ocho a doce miembros. Ejemplos de las zeolitas que tienen un poro de anillo de oxígeno de ocho a doce miembros incluyen chabasita, erionita, zeolita de tipo Y, zeolita de tipo USY, mordenita, mordenita desaluminada, β -zeolita, MCM-22, MCM-56, ZSM-12 y ZSM-5. En las zeolitas, la razón de composición entre silicio y aluminio (silicio/aluminio) está en el intervalo de 2/1 a 200/1, y en vista de la actividad y la estabilidad frente al calor, preferiblemente en el intervalo de 5/1 a 100/1. Además, pueden usarse zeolitas sustituidas de manera isomorfa en las que se sustituyen átomos de aluminio en el esqueleto de la zeolita por otros metales tales como Ga, Ti, Fe, Mn o B.

15 Ejemplos de alúminas incluyen α -alúmina y γ -alúmina. En particular, se usa γ -alúmina preferiblemente desde los puntos de vista de resistencia al calor y fortaleza como ácido del catalizador de deshidratación.

20 En las sales de heteropoliácidos usadas en la invención, parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales, concretamente, al menos parte de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales. En una realización preferida, se selecciona al menos un heteropoliácido de ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico y ácido silicomolibdico. Estos heteropoliácidos preferidos pueden obtenerse en la industria. Cationes de metales preferidos son cationes de metales alcalinos y cationes de metales alcalinotérreos. Son más preferidos los cationes de metales alcalinos, y se prefieren particularmente los cationes de potasio y de cesio.

25 Ejemplos de las sales de heteropoliácidos incluyen fosfotungstato de potasio, silicotungstato de potasio, fosfomolibdato de potasio, silicomolibdato de potasio, fosfotungstato de cesio, silicotungstato de cesio, fosfomolibdato de cesio y silicomolibdato de cesio. En estas sales, debe intercambiarse al menos parte de los protones por los cationes de los metales, y pueden intercambiarse todos los protones por los cationes de metales.

30 La sal de heteropoliácido puede estar soportada sobre un portador. Ejemplos de los portadores incluyen sílice, alúmina, titanita, zircona, sílice-alúmina, sílice-titanita y sílice-zircona, prefiriéndose particularmente la sílice. En una realización preferida, la sal de heteropoliácido está soportada sobre sílice. La sal de heteropoliácido puede soportarse sobre el portador mediante métodos conocidos, por ejemplo mediante un método descrito en el documento JP-A-H06-91171.

35 En una realización preferida, se selecciona al menos un catalizador de deshidratación de las zeolitas, γ -alúmina, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales. Las sales de heteropoliácidos son las más preferibles porque se inhiben reacciones secundarias no deseadas tales como condensación aldólica de cetonas, oligomerización de olefinas e hidrogenación de olefinas.

45 La forma del catalizador de deshidratación no está particularmente limitada, y el catalizador de deshidratación puede estar en forma de esferas, columna cilíndrica, material extruido o partículas trituradas. El tamaño de las partículas de los catalizadores de deshidratación puede seleccionarse en el intervalo de 0,01 mm a 100 mm, dependiendo del tamaño de un reactor. Cuando el catalizador de deshidratación está soportado sobre el portador, el tamaño de partícula del catalizador soportado está preferiblemente en el intervalo anterior.

El catalizador de deshidratación puede usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases en combinación.

50 (Catalizadores que contienen plata)

Los catalizadores que contienen plata en la invención no están particularmente limitados siempre que los catalizadores contengan el elemento plata y funcionen como catalizadores de hidrogenación.

55 Los catalizadores que contienen plata pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases en combinación.

60 Los catalizadores que contienen plata catalizan la hidrogenación de cetonas pero no funcionan sustancialmente como catalizadores de hidrogenación para olefinas. Por consiguiente, las parafinas que aparecen como subproducto mediante la hidrogenación de olefinas pueden reducirse en comparación con las reacciones catalizadas, por ejemplo, por catalizadores de hidrogenación que contienen cobre. En el caso en el que la cetona es acetona, puede suprimirse la producción de propano subproducto mediante el uso del catalizador que contiene plata.

65 En una realización preferida, los catalizadores que contienen plata contienen además al menos un elemento del grupo 13 (IIIA). Los elementos del grupo 13 (IIIA) incluyen aluminio e indio. En particular, el catalizador que contiene plata que contiene además indio no induce la hidrogenación de las olefinas objetivo y puede reducir así la

subproducción de parafinas más eficazmente.

Ejemplos de los catalizadores que contienen plata incluyen Ag_2O (óxido de metal), AgCl (cloruro de metal) y compuestos de agrupaciones de metales tales como Cu-Ag .

El catalizador que contiene plata puede estar soportado sobre un portador. Ejemplos de los portadores incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, titania, magnesia, sílice-magnesia, zircona, óxido de zinc, carbono, arcilla ácida, tierra de diatomeas y zeolita. En una realización preferida, se selecciona al menos un portador de sílice, alúmina, sílice-alúmina, titania, magnesia, sílice-magnesia, zircona, óxido de zinc y carbono.

El catalizador que contiene plata puede estar soportado sobre el portador empapando el portador en una disolución acuosa de nitrato de plata o similar y calcinando el portador. Alternativamente, la plata puede unirse con un ligando de molécula orgánica para solubilizarse en disolventes orgánicos, y el portador puede empaparse en una disolución del complejo plata-ligando en un disolvente orgánico y calcinarse después de eso. Aprovechándose de la característica de que algunos de los complejos se vaporizan a vacío, tales complejos pueden estar soportados sobre el portador mediante deposición o similar. Además, puede adoptarse un método de coprecipitación en el que el portador se obtiene a partir de la sal de metal correspondiente en presencia de plata que formará el catalizador de hidrogenación y de ese modo se llevan a cabo simultáneamente la síntesis del portador y el soporte del catalizador que contiene plata.

Los catalizadores que contienen plata disponibles comercialmente incluyen catalizadores de sílice que soporta Ag y catalizadores de alúmina que soporta Ag . Los catalizadores que contienen plata pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases en combinación.

Pueden prepararse los catalizadores que contienen plata que contienen además al menos un elemento del grupo 13 (IIIA) mediante, por ejemplo, el soporte de un elemento del grupo 13 (IIIA) sobre el catalizador que contiene plata.

Los catalizadores que contienen plata pueden lograr mayor actividad o selectividad mediante la adición a los mismos de sales de metales tales como PbSO_4 , FeCl_2 y SnCl_2 , metales alcalinos tales como K y Na , sales de metales alcalinos, o BaSO_4 . Pueden añadirse tales componentes de metal según se requiera.

La forma de los catalizadores que contienen plata no está particularmente limitada, y los catalizadores que contienen plata pueden estar en forma de esferas, columna cilíndrica, material extruido o partículas trituradas. El tamaño de las partículas de los catalizadores que contienen plata puede seleccionarse en el intervalo de 0,01 mm a 100 mm, dependiendo del tamaño de un reactor.

Tal como se describió anteriormente en el presente documento, el catalizador que contiene plata puede estar soportado sobre el catalizador de deshidratación. Por ejemplo, puede prepararse el catalizador que contiene plata soportado sobre el catalizador de deshidratación empapando el catalizador de deshidratación en una disolución acuosa de nitrato de plata o similar y calcinando el catalizador de deshidratación. Alternativamente, la plata puede unirse con un ligando de molécula orgánica para solubilizarse en disolventes orgánicos y el catalizador de deshidratación puede empaparse en una disolución del complejo plata-ligando en un disolvente orgánico y calcinarse después de eso. Aprovechándose de la característica de que algunos de los complejos se vaporizan a vacío, tales complejos pueden soportarse sobre el catalizador de deshidratación mediante deposición o similar. Además, puede adoptarse un método de coprecipitación en el que el catalizador de deshidratación se obtiene a partir de la sal de metal correspondiente en presencia de plata que formará el catalizador que contiene plata y de ese modo se llevan a cabo simultáneamente la síntesis del portador y el soporte del catalizador que contiene plata.

La temperatura de reacción en la invención no está particularmente limitada, pero está preferiblemente en el intervalo de 50 a 500 °C, y más preferiblemente de 60 a 400 °C. La presión de reacción está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 500 atm, y más preferiblemente de 0,5 a 100 atm.

La cantidad de los catalizadores no está particularmente limitada en la invención. En una realización en la que se realiza la reacción en un aparato de flujo de lecho fijo, la cantidad de catalizador puede ser tal que la cantidad de suministro (peso) del material de partida (cetona) por hora dividida entre el peso del catalizador (el peso total del catalizador que contiene plata y el catalizador de deshidratación), concretamente, la velocidad espacial horaria en peso (WHSV, *weight hourly space velocity*) está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 200 h^{-1} , y más preferiblemente de 0,02 a 100 h^{-1} .

La razón en peso del catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata no está particularmente limitada, pero el catalizador de deshidratación:catalizador que contiene plata (razón en peso) está habitualmente en el intervalo de 1:0,01 a 1:100, y preferiblemente de 1:0,05 a 1:50. Una razón en peso excesivamente baja del catalizador de deshidratación da como resultado una reacción de deshidratación insuficiente y un bajo rendimiento de olefinas, produciendo desventajas económicas. Una razón en peso excesivamente grande del catalizador de deshidratación puede resultar poco económica porque disminuye la conversión de cetona.

En el caso en el que se realiza la reacción en un reactor de lecho fijo, el modo de relleno del catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata puede afectar en gran medida a los resultados de reacción. Tal como se describió anteriormente en el presente documento, la reacción de hidrogenación y la reacción de deshidratación probablemente tienen lugar de manera gradual en la invención. Por consiguiente, los catalizadores se rellenan preferiblemente en el orden apropiado apto para las reacciones, para que se catalicen las reacciones eficazmente y se impidan reacciones secundarias no deseadas.

En particular, el aumento de la presión de hidrógeno o la temperatura de reacción para acelerar la velocidad de reacción implica habitualmente reacciones secundarias no deseadas que no se observan a baja presión de hidrógeno o baja temperatura de reacción. En tales casos, los resultados pueden verse influidos en gran medida por la manera de relleno del catalizador.

Por ejemplo, pueden rellenarse los catalizadores en el orden apropiado apto para las reacciones en una manera tal que: (1) el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata se mezclan conjuntamente y la mezcla se rellena en el reactor; (2) el catalizador que contiene plata forma una capa (en el lado aguas arriba) y el catalizador de deshidratación forma una capa (en el lado aguas abajo); (3) el catalizador de deshidratación que soporta el catalizador que contiene plata se rellena en el reactor; (4) el catalizador que contiene plata forma una capa (en el lado aguas arriba), y el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata forman conjuntamente una capa (en el lado aguas abajo); (5) el catalizador que contiene plata forma una capa (en el lado aguas arriba), y el catalizador de deshidratación que soporta el catalizador que contiene plata forma una capa (en el lado aguas abajo); (6) el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata forman conjuntamente una capa (en el lado aguas arriba) y el catalizador de deshidratación forma una capa (en el lado aguas abajo); o (7) el catalizador de deshidratación que soporta el catalizador que contiene plata forma una capa (en el lado aguas arriba) y el catalizador de deshidratación forma una capa (en el lado aguas abajo). En el presente documento, el término lado aguas arriba significa un lado de entrada del reactor, dicho de otro modo, este término indica que se hacen pasar los materiales de partida a través de la capa en la primera mitad de la reacción. El término lado aguas abajo significa un lado de salida del reactor, dicho de otro modo, este término indica que se hacen pasar los materiales a través de la capa en la última mitad de la reacción. En una realización de la reacción en la que se ponen en contacto la cetona e hidrógeno en un flujo a contracorriente gas-líquido, el lado de entrada del reactor indica una entrada para introducir la cetona.

En una realización para llevar a cabo la invención, la reacción puede llevarse a cabo en un sistema de reacción diluido mediante el suministro de un disolvente o un gas que es inerte frente a los catalizadores y los materiales de reacción.

La reacción puede realizarse mediante un procedimiento discontinuo, un procedimiento semicontinuo o un procedimiento de flujo continuo. La fase de reacción puede ser una fase líquida, una fase gaseosa o una fase mixta líquido-gas. Los modos de relleno del catalizador incluyen sistemas de lecho fijo, sistemas de lecho fluidizado, sistemas de lecho en suspensión y sistemas de lecho fijo multietapa.

En la invención, el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata pueden deshidratarse mediante métodos conocidos. En el caso del sistema de reacción de lecho fijo, el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata pueden deshidratarse manteniéndose a una temperatura de 300 °C o más durante al menos 10 minutos mientras se hace pasar un gas inerte tal como nitrógeno o helio a través del reactor relleno con los catalizadores. Para desarrollar la actividad del catalizador que contiene plata, el tratamiento de deshidratación puede ser seguido por un tratamiento con una corriente de hidrógeno.

En el caso de que la actividad del catalizador disminuya después de un tiempo de reacción, pueden regenerarse el catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata mediante métodos conocidos para recuperar la actividad.

Para mantener el rendimiento de las olefinas, pueden disponerse dos o tres reactores en paralelo para adoptar un sistema de carrusel en el que se regeneran los catalizadores de un reactor mientras que se lleva a cabo la reacción de modo continuo en el uno o dos reactores restantes. Cuando el procedimiento implica tres reactores, dos de esos reactores pueden conectarse en serie para estabilizar la capacidad de producción. Cuando la reacción se lleva a cabo en un sistema de reacción de flujo de lecho fluidizado o en un sistema de reacción de lecho móvil, puede retirarse parte o la totalidad del catalizador del reactor de modo continuo o de modo intermitente mientras que se añade nuevamente una cantidad correspondiente de los catalizadores para mantener la actividad a un nivel constante.

Ejemplos

La presente invención se describirá en mayor detalle mediante la presentación de ejemplos sin limitar el alcance de la invención.

[Ejemplo de producción 1]

Se cargó un matraz piriforme de 300 ml con 50,0 g de gel de sílice (Wakogel C-100, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), 4,77 g de lactato de plata (semihidratado) y 100 ml de agua sometida a intercambio iónico. Se mezclaron conjuntamente estos materiales usando un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante 1 hora. Se eliminó el agua por destilación a una presión reducida de 20 mm Hg a de 40 a 50 °C. Por tanto, se soportó plata sobre el gel de sílice. Se sometió el gel de sílice que soportaba plata a un tratamiento de reducción en el que se aumentó gradualmente la temperatura desde 100 °C hasta 300 °C en 5 horas bajo una corriente de hidrógeno. Como resultado, se obtuvieron 52,5 g de un catalizador negro con el 5 % de Ag/sílice. Se tamizó el catalizador negro con el 5 % de Ag/sílice hasta de 250 a 500 μm .

[Ejemplo 1]

Se usó un aparato de reacción de lecho fijo, que estaba equipado con una bomba de alimentación de alta presión, un controlador de flujo másico de hidrógeno de alta presión, un controlador de flujo másico de nitrógeno de alta presión, un horno eléctrico, un reactor que tenía una parte de relleno de catalizador, y una válvula de contrapresión. Se llevó a cabo una reacción de flujo descendente en fase líquida a presión en el aparato de reacción.

El reactor era un reactor SUS 316 que tenía un diámetro interno de 1 cm. Se mezclaron 6 g del catalizador con el 5 % de Ag/sílice (clasificado hasta de 250 a 500 μm) del ejemplo de producción 1 con 0,6 g de β -zeolita (fabricada por JGC Catalysts and Chemicals Ltd., compactada a 20 MPa y clasificada hasta de 250 a 500 μm). Se rellenó con la mezcla el reactor desde el lado de salida para formar una capa de catalizador.

Se aumentó la presión hasta 3,0 MPa con hidrógeno. Bajo una corriente de hidrógeno a 12 ml/min, se hizo pasar acetona desde el lado de entrada del reactor a una velocidad de 0,30 g/h a 180 °C.

Se introdujo nitrógeno a 50 ml/min en la parte central entre la salida del reactor y la válvula de contrapresión a través del controlador de flujo másico de nitrógeno de alta presión. Un CG (cromatógrafo de gases) estaba ubicado en la línea aguas abajo de la válvula de contrapresión, y se determinaron cuantitativamente en línea los productos de reacción. Se exponen los resultados de reacción en la tabla 1. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 1.

[Ejemplo de producción 2]

Se cargó un matraz piriforme de 300 ml con 29,1 g del catalizador con el 5 % de Ag/sílice del ejemplo de producción 1, 0,43 g de nitrato de indio trihidratado y 100 ml de agua sometida a intercambio iónico. Se mezclaron conjuntamente estos materiales usando un evaporador rotatorio a temperatura ambiente durante 1 hora. Se eliminó el agua por destilación a una presión reducida de 20 mm Hg a de 40 a 50 °C. Por tanto, se soportó en nitrato de indio sobre el catalizador con el 5 % de Ag/sílice. Se sometió el catalizador con el 5 % de Ag/sílice que soportaba indio a un tratamiento de reducción en el que se aumentó gradualmente la temperatura desde 100 °C hasta 300 °C en 3 horas bajo una corriente de hidrógeno. Como resultado, se obtuvieron 29,2 g de un catalizador negro con el 5 % de Ag-0,5 % de In/sílice. Se tamizó el catalizador con el 5 % de Ag-0,5 % de In/sílice hasta de 250 a 500 μm .

[Ejemplo 2]

Se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto en que se sustituyó el catalizador con el 5 % de Ag/sílice por el catalizador con el 5 % de Ag-0,5 % de In/sílice del ejemplo de producción 2, y se aumentó la velocidad de flujo de hidrógeno desde 12 ml/min hasta 22 ml/min.

Se exponen los resultados de reacción en la tabla 1. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 1.

[Ejemplo 3]

Se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto en que se aumentó la temperatura de reacción desde 180 °C hasta 240 °C.

Se exponen los resultados de reacción en la tabla 1. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 1.

[Ejemplo 4]

Se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 2, excepto en que se aumentó la temperatura de reacción desde 180 °C hasta 280 °C.

Se exponen los resultados de reacción en la tabla 1. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 1.

[Ejemplo 5]

5 Se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto en que se sustituyeron 0,6 g de la β -zeolita por 1,0 g de γ -alúmina (N611N fabricada por JGC CORPORATION, compactada a 20 MPa y clasificada hasta de 250 a 500 μm).

10 Se exponen los resultados de reacción en la tabla 1. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 1.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción	Hidrógeno / acetona (razón molar)	Conversión de acetona (%)	Selectividad (%) / acetona		Selectividad (%) / (acetona-IPA-DIPE)			
					IPA (%)	DIPE (%)	Propileno	Propano	Dímero de propileno	Otros
Ej. 1	80 h	180°C	6	99,9	7,3	1,4	92,2	5,9	1,9	0,0
Ej. 2	80 h	180°C	11	73,1	12,7	2,0	92,9	0,0	2,4	4,7
Ej. 3	80 h	240°C	11	90,3	1,3	0,6	91,6	0,0	1,6	6,8
Ej. 4	80 h	280°C	11	99,9	0,1	0,1	92,1	0,5	4,8	2,6
Ej. 5	80 h	280°C	11	99,8	0,3	0,7	83,6	0,6	9,6	6,2

IPA = isopropanol

DIPE = diisopropil éter

[Ejemplo 6]

Se usó un aparato de reacción de lecho fijo que estaba equipado con una bomba de alimentación de alta presión, un controlador de flujo másico de hidrógeno de alta presión, un controlador de flujo másico de nitrógeno de alta presión, un horno eléctrico, un reactor que tenía una parte de relleno de catalizador, y una válvula de contrapresión. Se llevó a cabo una reacción de flujo descendente en fase líquida a presión en el aparato de reacción.

El reactor era un reactor SUS 316 que tenía un diámetro interno de 1 cm. Se relleno con una cantidad de 3,0 g del catalizador con el 5 % de Ag-0,5 % de In/sílice (clasificado hasta de 250 a 500 μm) del ejemplo de producción 2 a través de la salida del reactor para formar una capa de catalizador aguas arriba. Además, se relleno con una mezcla de 3,0 g del catalizador de hidrogenación y 1,0 g de óxido de tungsteno (WO_3) para formar una capa de catalizador aguas abajo.

Se aumentó la presión hasta 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 la parte central entre la salida del reactor y la válvula de contrapresión a través del controlador de flujo másico de nitrógeno de alta presión. Un cromatógrafo de gases estaba ubicado en la línea aguas abajo de la válvula de contrapresión, y se determinaron cuantitativamente en línea los productos de reacción. Se exponen los resultados de reacción en la tabla 2. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 2.

[Ejemplo 7]

(Producción del catalizador de deshidratación)

Se añadió una cantidad de 2,0 g de $\text{H}_{0,5}\text{K}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (fosfotungstato de potasio en el que se intercambiaron parcialmente los átomos de hidrógeno en el ácido fosfotúngstico por potasio) a 15 ml de etanol, y se agitó la mezcla a 40 °C durante 1 hora. Posteriormente, se añadieron a la misma gota a gota 6,9 g de tetraetoxisilano y se agitó la mezcla a 40 °C durante 1 hora. Además, se añadieron 3,0 g de agua a la misma y se agitó la mezcla a 80 °C durante 24 horas. Se evaporó el sol resultante hasta sequedad, y se añadió el sólido obtenido a agua a 80 °C, seguido por agitación durante 15 horas. Se filtró el sólido, se lavó con agua, se secó y calcinó a 300 °C para producir un catalizador de deshidratación en el que estaba soportado $\text{H}_{0,5}\text{K}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre sílice en una razón en peso de 1:1.

(Reacción)

Se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que se sustituyó el óxido de tungsteno (WO_3) por 1,0 g del catalizador de deshidratación anterior (en el que estaba soportado $\text{H}_{0,5}\text{K}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre sílice). Se exponen los resultados de reacción en la tabla 2. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 2.

[Ejemplo 8]

(Producción del catalizador de deshidratación)

Se preparó un catalizador de deshidratación en el que estaba soportado $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre sílice en una razón en peso de 1:1 de la misma manera que en el ejemplo 7, excepto en que se sustituyó el $\text{H}_{0,5}\text{K}_{2,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (fosfotungstato de potasio en el que se intercambiaron parcialmente los átomos de hidrógeno en el ácido fosfotúngstico) por $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (fosfotungstato de potasio en el que se intercambiaron todos los átomos de hidrógeno en el ácido fosfotúngstico por potasio).

(Reacción)

Se realizó la reacción de la misma manera que en el ejemplo 6, excepto en que se sustituyó el óxido de tungsteno (WO_3) por 1,0 g del catalizador de deshidratación anterior (en el que estaba soportado $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ sobre sílice). Se exponen los resultados de reacción en la tabla 2. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 2.

[Tabla 2]

Tabla 2

	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción	Hidrógeno / acetona (razón molar)	Conversión de acetona (%)	Selectividad (%) / acetona					
					IPA (%)	DIPE (%)	Propileno	Propano	Dímero de propileno	Otros
Ej. 6	100 h	300°C	11	99,9	0,0	0,0	93,4	4,1	1,2	1,3
Ej. 7	100 h	300°C	11	99,9	0,0	0,0	97,5	0,5	1,7	0,3
Ej. 8	100 h	300°C	11	99,9	0,0	0,0	98,2	0,5	1,2	0,1

IPA = isopropanol

DIPE = diisopropil éter

[Ejemplo 9]

(Producción de alcohol isopropílico y acetona)

5 Se produjo alcohol isopropílico usando bacterias *Escherichia coli* productoras de alcohol isopropílico (cepa pGAP-laaa/B de *Escherichia coli*) descritas en el ejemplo 4 del documento WO 2009/008377. En el presente documento, se usó un aparato 10 de producción tal como se ilustra en la figura 1 del documento WO 2009/008377. Un tanque de cultivo, un tanque con trampa, un tubo de inyección, un tubo de conexión y un tubo de descarga estaban todos compuestos por vidrio. El tanque de cultivo y el tanque con trampa tenían cada uno una capacidad de 3 l. El tanque con trampa contenía 1,8 l de agua como líquido de la trampa (agua de la trampa). El agua de la trampa se había enfriado hasta 10 °C.

15 Se conectó un tubo de residuos al tanque de cultivo, y se controló el aumento del líquido de cultivo mediante la alimentación de azúcares o agentes neutralizantes mediante la descarga apropiada del líquido de cultivo del tanque de cultivo.

20 Se inoculó la cepa pGAP-laaa/B en un matraz cónico de 100 ml que contenía 25 ml de caldo LB, líquido de cultivo Miller (Difco 244620) que contenía 50 µg/ml de ampicilina, y se precultivó durante la noche con agitación a 120 rpm y una temperatura de cultivo de 35 °C. Se transfirió la cantidad total del líquido de cultivo al tanque de cultivo de 3 l (fermentador BMS-PI fabricado por ABLE & Biott Co., Ltd.) que contenía 1475 g de un medio de cultivo que tenía la composición que se menciona a continuación. Se cultivó el líquido de cultivo con aireación a 1,5 l/min a presión atmosférica, una velocidad de agitación de 550 rpm, una temperatura de cultivo de 35 °C y pH de 7,0 (ajustado con una disolución acuosa de NH₃). Se añadió una disolución acuosa de glucosa al 45 % p/p, a 7,5 g/l/h durante 8 horas para la iniciación del cultivo. Luego, se añadió la disolución acuosa de glucosa al 45 % p/p, a 15 g/l/h. Se analizó mediante CG el agua de la trampa 130 horas después de la iniciación de cultivo y se halló que contenía el 1,6 % en peso de acetona y el 5,6 % en peso de alcohol isopropílico.

(Composición del medio de cultivo)

30 Agua de maceración de maíz (NIHON SHOKUJIN KAKO CO., LTD.): 20 g/l

Fe₂SO₄·7H₂O: 0,09 g/l

35 K₂HPO₄: 2 g/l

KH₂PO₄: 2 g/l

MgSO₄·7H₂O: 2 g/l

40 (NH₄)₂SO₄: 2 g/l

ADEKA NOL LG126 (ADEKA CORPORATION): 0,6 g/l

45 Agua: el resto

(Producción de propileno)

50 Se destiló la disolución acuosa que contenía alcohol isopropílico y acetona (el agua de la trampa después de 130 horas después de la iniciación del cultivo) para concentrar el alcohol isopropílico y la acetona.

55 En detalle, se hicieron pasar 1947,0 g de la disolución acuosa a 500 ml/h a través de una columna rellena con 240 ml de una resina de intercambio catiónico (AMBERLYST 31WET fabricada por ORGANO CORPORATION), retirando así el amoníaco residual. Se destiló el líquido tratado a presión normal para separar fracciones que tenían un punto de ebullición de 53 a 81,6 °C. La cromatografía de gases mostró que las fracciones contenían el 22,6 % en peso de acetona, el 58,7 % en peso de alcohol isopropílico y el resto, agua.

60 Se llevó a cabo la reacción de la misma manera que en el ejemplo 8, excepto en que se sustituyó la acetona por la mezcla de líquido anterior que contenía alcohol isopropílico, acetona y agua, y se aumentó la cantidad del catalizador de K₃PW₁₂O₄₀-sílice desde 1,0 g hasta 1,5 g. Se exponen los resultados de reacción en la tabla 3. Se produjo propileno con buena selectividad tal como se muestra en la tabla 3.

[Tabla 3]

Tabla 3

Ej.	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción	Hidrógeno / acetona (razón molar)	Conversión de acetona (%)	Selectividad (%) / (acetona + IPA)					
					IPA (%)	DIPE (%)	Propileno	Propano	Dimero de propileno	Otros
Ej. 9	100 h	300°C	11	99,9	0,0	0,0	98,0	0,5	1,0	0,5

IPA = Isopropanol
DIPE = diisopropil éter

5 En las tablas 1 a 3, el tiempo de reacción indica el lapso de tiempo desde la iniciación de la reacción después del cual se obtuvieron los resultados de reacción (conversión de acetona, selectividad). En detalle, la tabla 1 muestra que se obtuvieron los resultados de reacción después de 80 horas, después de la iniciación de la reacción, y las tablas 2 y 3 muestran que se obtuvieron los resultados de reacción después de 100 horas, después de la iniciación de la reacción.

Aplicabilidad industrial

10 Según la presente invención, se hacen reaccionar directamente una cetona e hidrógeno en una única etapa de reacción para producir una olefina con alta selectividad. Por tanto, los procedimientos de la invención proporcionan ventajas industriales y prácticas. Mediante los procedimientos de la invención, puede obtenerse propileno directamente a partir de acetona que aparece como subproducto en la producción de fenoles mediante el procedimiento de cumeno.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de producción de olefinas, que comprende hacer reaccionar una cetona e hidrógeno en presencia de al menos un catalizador de deshidratación y un catalizador que contiene plata, seleccionándose el al menos un catalizador de deshidratación de catalizadores de óxido de metal que contienen al menos un elemento del grupo 6 (VIB), zeolitas, alúminas y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en los heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales.
- 10 2. El procedimiento de producción de olefinas según la reivindicación 1, en el que el catalizador que contiene plata contiene además al menos un elemento del grupo 13 (IIIA).
- 15 3. El procedimiento de producción de olefinas según la reivindicación 1, en el que el catalizador de deshidratación es al menos un catalizador de deshidratación seleccionado de zeolitas, γ -alúminas, óxido de tungsteno, óxido de molibdeno y sales de heteropoliácidos en las que parte o la totalidad de los protones en heteropoliácidos se intercambian por cationes de metales.
- 20 4. El procedimiento de producción de olefinas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cetona es acetona y la olefina es propileno.
- 25 5. El procedimiento de producción de olefinas según la reivindicación 1, en el que el heteropoliácido es al menos un heteropoliácido seleccionado de ácido fosfotúngstico, ácido silicotúngstico, ácido fosfomolibdico y ácido silicomolibdico.
- 30 6. El procedimiento de producción de olefinas según la reivindicación 1, en el que la sal de heteropoliácido está soportada sobre sílice.
- 35 7. El procedimiento de producción de olefinas según la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción en la reacción está en el intervalo de 50 a 500 °C.
8. El procedimiento de producción de olefinas según la reivindicación 1, en el que la reacción está catalizada por una mezcla del catalizador de deshidratación y el catalizador que contiene plata.
9. El procedimiento de producción de olefinas según la reivindicación 1, en el que la cetona es acetona obtenida con una bacteria productora de alcohol isopropílico que produce alcohol isopropílico y acetona a partir de un material derivado de plantas, y la olefina es propileno.