

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 006**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 29/80</b>	(2006.01)
<b>C07C 29/82</b>	(2006.01)
<b>C07C 41/06</b>	(2006.01)
<b>C07C 1/24</b>	(2006.01)
<b>C07C 31/08</b>	(2006.01)
<b>C07C 11/04</b>	(2006.01)
<b>C07C 43/06</b>	(2006.01)
<b>C07C 41/09</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2014 PCT/EP2014/078853**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15097100**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2014 E 14816268 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 3087047**

54 Título: **Proceso para la deshidratación catalizada por ácido de etanol**

30 Prioridad:

**24.12.2013 EP 13199602**

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

**12.06.2018**

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:

**BOLTON, LESLIE WILLIAM;  
BROWN, NIGEL STEWART;  
HEPTONSTALL, LEWIS ADAM;  
HOGBEN, ANDREW JOHN;  
LITTLE, SUSAN ELIZABETH y  
SMITH, STEPHEN JAMES**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

**ES 2 672 006 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

Proceso para la deshidratación catalizada por ácido de etanol

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a procesos para la deshidratación catalizada por ácido de etanol, por ejemplo, un proceso para producir etileno y/o éter dietílico mediante la deshidratación en fase de vapor de etanol usando un catalizador de heteropoliácido tal como ácido silicotúngstico.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

**[0002]** El etanol se usa ampliamente a nivel comercial como aditivo para la gasolina o como combustible *per se*, como solvente, como germicida, como anticongelante, como componente en la industria de alimentos y bebidas, y como materia prima química. Es particularmente útil como materia prima para reacciones catalizadas por ácidos, tales como la deshidratación a etileno. Véase, por ejemplo, el documento WO 2008/138775 que describe un proceso para la deshidratación de uno o más alcoholes que comprende poner en contacto el uno o más alcoholes con un catalizador de heteropoliácido soportado en presencia de uno o más éteres; y el documento WO 2008/062157 que describe un catalizador de heteropoliácido y el uso del mismo en un proceso para la producción de olefinas a partir de compuestos oxigenados.

15

20 **[0003]** El etanol tiene una importancia creciente como materia prima química, ya que se puede obtener fácilmente a partir de fuentes biológicas, en particular mediante la fermentación de azúcares y/o biomasa. El etanol a partir de fuentes biológicas, el denominado bioetanol, proporciona así una forma de reducir la dependencia de los crudos para sus usos de combustible y como materias primas químicas.

25 **[0004]** El etanol, particularmente el bioetanol (o el etanol obtenido por fermentación) normalmente contiene bajos niveles de contaminantes que contienen nitrógeno. Una posible fuente de contaminantes que contienen nitrógeno puede ser el amoníaco que puede introducirse durante la etapa de fermentación. Una vez en el proceso, el amoníaco puede reaccionar con etanol y otras impurezas para formar una variedad de compuestos que contienen nitrógeno.

30

**[0005]** La presencia de contaminantes que contienen nitrógeno en el etanol es indeseable ya que estos compuestos pueden interferir con el procesamiento químico posterior en el que el etanol se usa como materia prima. Por ejemplo, los contaminantes que contienen nitrógeno, que pueden ser compuestos de nitrógeno volátiles como el acetónitrilo y el amoníaco, y particularmente el acetónitrilo, pueden envenenar, desactivar o interferir de otro modo (por ejemplo, actuar como precursor de un veneno de catalizador) con una serie de catalizadores que se pueden utilizar en el procesamiento de materias primas de alcohol, por ejemplo, neutralizando sitios ácidos en catalizadores ácidos heterogéneos. Esto puede dar lugar a una pérdida de eficacia del proceso y a la necesidad de reemplazar indeseablemente el catalizador con mayor frecuencia. Se han adoptado enfoques para reducir el nivel de acetónitrilo en las materias primas de etanol, con enfoques tales que incluyen la extracción acuosa, el sacrificio de ácido y la adsorción.

40

**[0006]** El documento WO 1997/045392 desvela un proceso para la producción de éteres en el que la desactivación de un catalizador de eterificación de resina de intercambio iónico ácido se reduce separando los nitrilos de una materia prima de olefina por extracción acuosa. Los nitrilos se separan posteriormente en una fase alcohólica y se hidrogenan para formar aminas que se pueden separar más fácilmente de la fase alcohólica por fraccionamiento.

45

**[0007]** El documento EP 1 176 132 A1 desvela un proceso 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 que se originan a partir 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 reciclarse a la zona de reacción. Se informa que esto reduce el nivel de nitritos en la corriente de alcohol reciclado en al menos un 50 %.

50

55 **[0008]** El documento WO 2010/060981 desvela un proceso para la purificación de un alcohol en el curso de un proceso para la preparación de olefinas por deshidratación catalizada por ácido del alcohol, el proceso que comprende poner en contacto el alcohol con uno o más materiales adsorbentes. En el documento WO 2010/060981 se desvela que, aunque el amoníaco y las aminas se pueden adsorber, las impurezas de nitrilo, tales como los acetónitrilos, se deben hidrogenar para proporcionar impurezas modificadas que se adsorben más fácilmente. Por lo

tanto, de acuerdo con el documento WO 2010/060981, la alimentación de alcohol se somete a una etapa de hidrogenación antes de poner en contacto el alcohol con uno o más materiales adsorbentes. Los ejemplos del documento WO 2010/060981 muestran la eliminación de compuestos básicos del bioetanol por adsorción en una resina de ácido sulfónico a temperatura y presión ambiente.

5

**[0009]** Sin embargo, dichos medios para reducir el nivel de acetonitrilo son relativamente ineficientes (por ejemplo, requieren etapas de proceso adicionales o una reducción relativamente pobre en el nivel de acetonitrilo) y dan lugar a otras desventajas tales como la necesidad de eliminar el extracto acuoso o la necesidad de reemplazar el material sobre el que se adsorben los contaminantes.

10

**[0010]** El documento WO 2011/089235 desvela un proceso para la deshidratación de un alcohol que tiene al menos dos átomos de carbono para hacer que la olefina correspondiente comprenda el contacto de una corriente que comprende el alcohol con un catalizador que es un silicato cristalino del grupo FER, MWW, EUO, MFS o TON que tienen una Si/Al por debajo de 100, o un derivado desaluminado o modificado con fósforo del mismo.

15

**[0011]** El documento US 5.415.741 desvela la separación de etanol de isopropanol por destilación azeotrópica usando agentes de destilación azeotrópica tales como acetonitrilo y cloruro de metileno.

**[0012]** El documento EP 0053917 desvela un proceso para purificar etanol en bruto para producir un azeótropo de etanol-agua puro usando solo dos columnas de destilación y condiciones de destilación de alta presión y baja relación de reflujo.

**[0013]** En consecuencia, sigue existiendo la necesidad de un medio para eliminar contaminantes que contienen nitrógeno, incluidos compuestos de nitrógeno volátiles (especialmente acetonitrilo) a partir de una materia prima de etanol, evitando los inconvenientes de los enfoques anteriores, tales como las ineficiencias antes mencionadas y la necesidad de reemplazar los medios que se emplean, para reducir el nivel de compuestos de nitrógeno volátiles en una materia prima de etanol.

## RESUMEN DE LA INVENCION

30

**[0014]** En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso para la deshidratación catalizada por ácido de etanol, el proceso que comprende las etapas de:

(a) destilar una materia prima de etanol (101) que comprende al menos un contaminante que contiene nitrógeno para formar una corriente superior (102) y una corriente inferior que comprende etanol (103), en la que la destilación tiene una relación de reflujo de al menos 20:1, y

(b) hacer reaccionar la corriente inferior en presencia de un catalizador ácido para formar una corriente de producto que comprende etileno y/o éter dietílico; en la que el contaminante que contiene nitrógeno comprende, o es, acetonitrilo y la materia prima de etanol comprende 50 ppm en peso o menos de nitrógeno.

40

Como alternativa a lo descrito, la presente invención se refiere a un proceso para la deshidratación catalizada por ácido de etanol, el proceso que comprende las etapas de:

(i) destilar una materia prima de etanol (101) que comprende al menos un contaminante que contiene nitrógeno para formar una corriente superior (102) y una corriente inferior que comprende etanol (103),

(ii) condensar la corriente superior para formar una corriente condensada (104) y una corriente gaseosa (105),

(iii) devolver una primera porción de la corriente condensada a la etapa (i) como corriente líquida de reflujo (106) y extraer una segunda porción de la corriente condensada como corriente de destilado (107), en la que la relación de reflujo, que es la velocidad de la corriente de líquido de reflujo devuelta a la velocidad de la corriente de destilado extraída, es al menos de 20:1; y

(iv) hacer reaccionar la corriente inferior en presencia de un catalizador ácido para formar una corriente de producto que comprende etileno y/o éter dietílico; en la que el contaminante que contiene nitrógeno comprende, o es, acetonitrilo y la materia prima de etanol comprende 50 ppm en peso o menos de nitrógeno.

**[0015]** También se describe en el presente documento un proceso para la preparación de una materia prima de etanol para la deshidratación catalizada por ácido de etanol a etileno, el proceso que comprende la etapa de destilar una materia prima de etanol que comprende al menos un contaminante que contiene nitrógeno en el que la destilación tiene una relación de reflujo de al menos 20:1 y la materia prima de etanol sale de la etapa de destilación en una corriente inferior.

55

[0016] En otro aspecto, la presente invención se refiere al uso de un proceso de acuerdo con el primer aspecto para deshidratar una materia prima de etanol empobrecida en contaminante que contiene nitrógeno, preferiblemente empobrecido en acetonitrilo, en presencia de un catalizador ácido. La presente divulgación también proporciona el uso del proceso del primer aspecto para hacer reaccionar una materia prima de etanol empobrecida en gas no condensable, preferiblemente un oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y/o nitrógeno empobrecido, en presencia de un catalizador ácido.

[0017] La presente divulgación también se refiere a productos obtenibles, preferiblemente obtenidos, a partir de un proceso de acuerdo con el primer aspecto.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

[0018] La Figura 1 muestra una representación esquemática de un proceso de acuerdo con la presente invención.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

[0019] En un primer aspecto, la presente invención proporciona procesos para la deshidratación catalizada por ácido de etanol y particularmente a métodos que implican la purificación de la materia prima de etanol antes de hacerla reaccionar en presencia de un catalizador ácido. La materia prima de etanol utilizada en el presente proceso en principio puede proceder de cualquier fuente, pero preferiblemente comprende bioetanol o es una materia prima de bioetanol.

[0020] Como se usa en el presente documento, el término "materia prima de etanol" se refiere a una composición que comprende al menos aproximadamente el 50 % de etanol. Preferiblemente, una materia prima de etanol a tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención es una materia prima de etanol que comprende al menos aproximadamente el 70 % en peso de etanol, más preferiblemente al menos aproximadamente el 80 % en peso de etanol, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 85 % en peso de etanol y aún más preferiblemente todavía al menos aproximadamente el 90 % de etanol. En algunas realizaciones, la materia prima de etanol es, o comprende, bioetanol. La materia prima de etanol puede comprender adicionalmente un componente inerte, en el que dicho componente inerte es cualquier componente que no reaccione con el etanol o afecte negativamente a la etapa de destilación en las condiciones utilizadas y no afecte negativamente a un proceso para la reacción de etanol catalizada por ácido, por ejemplo, la deshidratación de etanol a etileno y/o éter dietílico. A modo de ejemplo, el componente inerte se puede seleccionar entre compuestos de hidrocarburo saturados que tienen de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, naftenos y gases inertes tales como nitrógeno.

[0021] La materia prima de etanol puede comprender un único tipo de alcohol (es decir, solo etanol), o puede comprender una mezcla de dos o más alcoholes diferentes (por ejemplo, etanol más al menos un alcohol adicional).

[0022] En algunas realizaciones particulares, los alcoholes presentes en la materia prima de etanol son sustancialmente etanol, por ejemplo, al menos aproximadamente el 95 % en peso de los alcoholes presentes en la materia prima de etanol es etanol, preferiblemente al menos aproximadamente el 98 % en peso, como mínimo aproximadamente el 99 % en peso o al menos aproximadamente el 99,5 % en peso, de los alcoholes presentes en la materia prima de etanol es etanol.

[0023] En algunas realizaciones, la materia prima de etanol comprende etanol producido a partir de una fuente biológica (bioetanol), por ejemplo, mediante fermentación de biomasa y/o un derivado de la misma. 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 por fermentación de un derivado de la biomasa; por ejemplo, fuentes biológicas de azúcares, almidones y celulosa. Por ejemplo, el bioetanol puede obtenerse mediante la fermentación de azúcares de fuentes como la remolacha azucarera, la caña de azúcar, la melaza o el jarabe de maíz. Como tal, el bioetanol se puede obtener mediante la fermentación de materias primas derivadas de la caña de azúcar, como la melaza de caña de azúcar y el jugo de caña de azúcar; remolacha azucarera, como la melaza de remolacha azucarera y el jugo de remolacha azucarera; cultivos de cereales, tales como materias primas derivadas de maíz o trigo como el jarabe de maíz; y materiales lignocelulósicos, tales como pastos de crecimiento rápido o "pastos energéticos".

[0024] En algunas realizaciones de la presente invención, la materia prima de etanol puede comprender

agua. Por ejemplo, la materia prima de etanol puede ser una composición de etanol hidratado, por ejemplo, una que no se haya secado más allá de la composición azeotrópica de etanol-agua. Dichas composiciones de etanol hidratado pueden ser la composición de etanol crudo o en bruto que resulta de la producción de un producto de etanol que se ha obtenido mediante la fermentación de biomasa sin someter adicionalmente el etanol obtenido a una etapa de deshidratación que seque la composición más allá del azeótropo de etanol-agua. Dichas composiciones de etanol hidratado pueden contener una cantidad de agua que es igual o mayor que la cantidad de agua que se determina mediante el azeótropo de la composición de etanol-agua. Una composición de etanol hidratado incluye también aquellos a los que se ha añadido agua, por ejemplo, una composición de etanol o bioetanol a la que se le ha añadido agua del 0,01 % al 5 % de agua, preferiblemente del 0,5 % al 4 %, más preferiblemente del 1 % al 3 %, y aún más preferiblemente del 1,5 % al 2,5 %, tal como el 2 %, todo en peso de la composición de etanol. Adicional o alternativamente, la materia prima de etanol puede comprender un ácido orgánico tal como ácido acético. El ácido acético presente en la materia prima de etanol (o la cantidad de ácido acético añadido a la materia prima de etanol) puede ser de aproximadamente 10 ppb a aproximadamente 1000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 500 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 300 ppm, incluso más preferiblemente de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 200 ppm, y aún más preferiblemente todavía de aproximadamente 70 ppm a aproximadamente 150 ppm, tal como aproximadamente 100 ppm, en peso. Cualquiera de las cantidades de agua añadidas descritas anteriormente puede añadirse en combinación con los intervalos de ácido acético descritos anteriormente, o pueden añadirse diferentes niveles de agua, tales como del 0,7 % al 10 %, preferiblemente del 1,2 % al 7 %, y más preferiblemente del 1,8 % al 5 %, en peso. Una destilación que comprende agua adicional y/o ácido orgánico (especialmente ácido acético) puede operarse sin adherirse a las relaciones de reflujo descritas en el presente documento.

**[0025]** Como alternativa, la materia prima de etanol puede ser una composición de etanol anhidro, es decir, compuesta de alcohol anhidro. Dichas composiciones de etanol anhidro pueden contener una cantidad de agua que es menor que la cantidad de agua que se determina por el azeótropo de la composición de etanol-agua. Por ejemplo, en peso, una composición de etanol anhidro puede ser al menos aproximadamente el 95 % de etanol, preferiblemente al menos aproximadamente el 98 % de etanol, más preferiblemente al menos aproximadamente el 99 % de etanol e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 99,5 % de etanol. Aunque se denomina "anhidro", se entiende y se acepta que el resto de la composición además del etanol puede comprender agua, o ser sustancialmente agua.

**[0026]** La concentración de contaminantes que contienen nitrógeno en la materia prima de etanol a tratar de acuerdo con el proceso de la presente invención generalmente estará en un nivel que es perjudicial para el rendimiento de un catalizador ácido, tal como un catalizador de heteropolíácido soportado. En esta divulgación, las concentraciones de contaminantes que contienen nitrógeno se presentan habitualmente como partes por millón en peso (ppm en peso) del contenido de nitrógeno total de dichos contaminantes que contienen nitrógeno. Las referencias en este documento a ppm en peso de nitrógeno se interpretarán como ppm en peso de nitrógeno en forma de contaminantes que contienen nitrógeno. Los intervalos proporcionados a continuación pueden aplicarse a la suma de todos los contaminantes que contienen nitrógeno, a un subconjunto de ellos, o a un ejemplo particular, como el acetonitrilo. Por lo tanto, la materia prima de etanol a tratar de acuerdo con el proceso de la invención puede comprender más de 0,05 ppm en peso de nitrógeno, preferiblemente al menos 0,2 ppm 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 materia prima de etanol a tratar de acuerdo con el proceso 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.

**[0027]** Pueden aparecer niveles más altos de contaminantes que contienen nitrógeno en las materias primas de etanol. Sin embargo, para proporcionar en general un nivel de contaminante que contiene nitrógeno más bajo y para mejorar el rendimiento de etapas de purificación adicionales opcionales tales como la adsorción, la materia prima de etanol comprende 50 ppm en peso o menos de nitrógeno de acuerdo con la presente invención. Preferiblemente la materia prima de etanol comprende 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. Los niveles de contaminantes que contienen nitrógeno en la materia prima de etanol proporcionados anteriormente pueden ser aplicables al comienzo de un proceso global que implica la destilación de la presente invención (por ejemplo, uno que comprende etapas de purificación adicionales tales como adsorción) o puede aplicarse específicamente antes de la etapa de destilación. Por lo tanto, dependiendo de la concentración inicial de nitrógeno en la materia prima de etanol a tratar, puede ser deseable someter las materias primas de etanol que comprenden

niveles muy altos de contaminantes que contienen nitrógeno a una etapa de pretratamiento para reducir el nivel de contaminantes que contienen nitrógeno. Dicho pretratamiento puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica adecuada, por ejemplo, poniendo en contacto la materia prima de etanol con un adsorbente como se describe a continuación.

5

**[0028]** La concentración de contaminantes que contienen nitrógeno en la materia prima de etanol a tratar de acuerdo con el proceso 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 junto con un detector de nitrógeno/fósforo (GC-NPD), procedimientos de quimioluminiscencia y cromatografía de intercambio iónico. Se ha comprobado que la GC-NPD es una técnica particularmente efectiva para observar especies individuales que contienen nitrógeno en la materia prima de etanol. El uso de un detector de nitrógeno/fósforo proporciona una potencia de señal significativamente mejor para los compuestos de nitrógeno en comparación con las especies de carbono (mejora de aproximadamente  $10^4$ ). Como resultado, los compuestos de nitrógeno son claramente visibles en el cromatograma de GC junto con las señales para el alcohol y en algunos casos el correspondiente éter de dialquilo.

**[0029]** Una técnica adecuada de quimioluminiscencia puede implicar vaporizar y oxidar una materia prima de etanol, medir la concentración de óxidos de nitrógeno en la materia prima de etanol vaporizado y oxidado por quimioluminiscencia y determinar la concentración de átomos de nitrógeno en la materia prima de etanol a partir de la concentración medida de óxidos de nitrógeno. Dichas técnicas se describen con más detalle en los documentos US 4.018.562 y GB 2373856.

**[0030]** Los contaminantes que contienen nitrógeno pueden incluir varios tipos diferentes de compuestos que contienen nitrógeno, tales como contaminantes que contienen nitrógeno con un punto de ebullición más bajo que el etanol, por ejemplo, compuestos de nitrógeno volátiles. Ejemplos de contaminantes que contienen nitrógeno incluyen nitrilos (es decir, compuestos que contienen uno o más restos de nitrilo, tales como acetonitrilo), aminas (es decir, compuestos que contienen uno o más restos amina, tales como amoniaco, metilamina, etilamina, dimetilamina, dietilamina, trietilamina, trimetilamina, etanolamina), cationes de amonio, amidas, imidas y mezclas de los mismos; adicionalmente, compuestos que contienen nitrógeno más complejos y heterocíclicos, tales como azinas, diazinas, pirroles, diazoles, triazoles, 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 materia prima de etanol. Los nitrilos tienen baja basicidad debido a la hibridación  $sp$  del átomo de nitrógeno que coloca la densidad de electrones del par solitario de nitrógeno cerca del núcleo de nitrógeno, lo que hace que el par solitario sea relativamente no reactivo. Consecuentemente, los nitrilos tales como el acetonitrilo en particular pasan a través de adsorbentes ácidos sustancialmente sin adsorción a las concentraciones típicas en materias primas de etanol, especialmente bioetanol. No obstante, se comprueba que los nitrilos son capaces de desactivar cuantitativamente los catalizadores ácidos usados para los procesos de deshidratación del alcohol. Anteriormente se había propuesto llevar a cabo una etapa de pretratamiento para convertir los nitrilos en aminas mediante hidrogenación, ya que las aminas se adsorben más fácilmente. Empleando el procedimiento de la presente invención, se puede lograr una reducción en la concentración de todos los compuestos que contienen nitrógeno, especialmente nitrilos tales como acetonitrilo, a niveles muy bajos sin la necesidad de pretratar la materia prima de etanol para modificar químicamente los contaminantes de nitrilo. De acuerdo con la presente invención, el contaminante que contiene nitrógeno presente en la materia prima de etanol comprende, o es, acetonitrilo. Como se ve a lo largo de este documento, la expresión "contaminantes que contienen nitrógeno" puede referirse a todos los contaminantes que contienen nitrógeno, cualquier subconjunto de ellos (por ejemplo, la combinación de los citados anteriormente) o uno cualquiera (por ejemplo, acetonitrilo), como si simplemente se reemplazara con la terminología alternativa.

**[0031]** Los procesos de acuerdo con la invención comprenden la etapa de destilar una materia prima de etanol con una relación de reflujo de al menos 20:1 para formar una corriente superior y una corriente inferior. La destilación puede realizarse en una columna de destilación convencional con varias etapas (por ejemplo, etapas ideales) acordes con la relación de reflujo requerida, por ejemplo, entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 etapas de separación ideales. Como la columna normalmente elimina los componentes de ebullición más livianos, por tanto, sin estar sujeto a ninguna teoría, el punto de alimentación generalmente debe estar en la parte inferior de la columna. Aunque generalmente las columnas de destilación tienen un hervidor, en este caso si la alimentación se precalienta para contener al menos una mezcla de líquido y vapor, esto puede ser suficiente para proporcionar suficiente calor para impulsar la separación requerida dentro de la columna. La columna también suele estar equipada con un condensador superior para condensar el vapor superior para proporcionar la corriente de reflujo líquido y para permitir opcionalmente la separación de los componentes no condensables.

**[0032]** Los puntos de ebullición respectivos de acetonitrilo (81,48 °C) y etanol (78,37 °C) a presión atmosférica son tales que se esperaría que su separación por destilación fuera extremadamente difícil en condiciones normales (solo aproximadamente 3 °C de diferencia en el punto de ebullición) e incluso si se logra, se 5 esperaría que fuera el etanol el que se separara por ebullición y dejar la columna de destilación por encima, lo que hace que sea un proceso ineficiente que requiere mucha energía dado que la mayor fracción de la materia prima (en lugar de la fracción de impurezas más pequeña) se separa por ebullición. Sin embargo, los solicitantes han descubierto inesperadamente que operar una destilación de acuerdo con la presente invención permite la separación de acetonitrilo de la materia prima de etanol con destilado que comprende acetonitrilo (es decir, el 10 acetonitrilo es el destilado, o al menos una porción del destilado, o está en una mayor concentración en el destilado que las corrientes de etanol tratado o inferior de destilación), reduciendo así el nivel en la corriente de etanol usada para etapas de proceso adicionales, y por lo tanto reduciendo el grado de desactivación del catalizador cuando las etapas de proceso posteriores utilizan un catalizador ácido. Sin pretender imponer ninguna teoría, los solicitantes han reconocido que se forma una mezcla azeotrópica entre el etanol (55 % en moles) y el acetonitrilo (45 % en 15 moles) con un punto de ebullición (72,8 °C) que es inferior al del etanol (78,31 °C) (las proporciones citadas y los puntos de ebullición en el presente documento son a presión atmosférica). Sorprendentemente, este efecto azeotrópico está disponible incluso a concentraciones muy bajas de acetonitrilo y, por lo tanto, permite la eliminación del contaminante que contiene nitrógeno mediante destilación superior, reduciendo la energía requerida para la etapa del proceso. Dado que el nivel de acetonitrilo normalmente es bajo (tal como hasta aproximadamente 10 ppm) 20 en el etanol de la materia prima, la cantidad de etanol perdida a través de la destilación también es pequeña. También sorprendentemente, los solicitantes han encontrado que un efecto azeotrópico similar también permite la separación en presencia de agua, es decir, un azeótropo de etanol/acetonitrilo/agua (punto de ebullición 72,7 °C a presión atmosférica) y un azeótropo de etanol/agua (punto de ebullición 78,2 °C a presión atmosférica) sorprendentemente son capaces de facilitar la separación de acetonitrilo incluso a bajas concentraciones de 25 acetonitrilo. Los detalles de los puntos de ebullición de los principales componentes en una carga de alimentación típica de etanol y azeótropos aparecen en la tabla I a continuación (todas las temperaturas para la destilación son a presión atmosférica, es decir, 1 bar).

30 Tabla 1: Puntos de ebullición de los componentes y los azeótropos asociados a los componentes que se encuentran normalmente en el etanol

Etanol	78,31 °C
Acetonitrilo	81,48 °C
Agua	100,02 °C
Etanol (55 % en moles)/Acetonitrilo (45 % en moles)	72,8 °C
Etanol (49 % en moles)/Acetonitrilo (44 % en moles)/Agua (7 % en moles)	72,7 °C
Etanol (91 % en moles)/agua (9 % en moles)	78,2 °C
Acetonitrilo (68 % en moles)/agua (32 % en moles)	76,7 °C

**[0033]** La etapa de destilación se lleva a cabo con una relación de reflujo de al menos 20:1. Como se usa en el presente documento, la relación de reflujo es la relación de la velocidad del condensado que se devuelve a la columna de destilación (por ejemplo, de la corriente de reflujo) a la velocidad del condensado que se extrae (por 35 ejemplo, de la corriente de destilado) (en masa), por ejemplo, una relación de 20:1 indica 20 partes de condensado devuelto a 1 parte extraída. Las relaciones de reflujo de la presente memoria pueden calcularse en masa. Ventajosamente, la relación de reflujo puede estar en el intervalo de 20:1 a 5000:1, preferiblemente de 100:1 a 2000:1 y más preferiblemente de 500:1 a 1500:1.

40 **[0034]** También ventajosamente, la etapa de destilación se puede llevar a cabo a una presión de 0,02 bares a menos de 2 bares, preferiblemente de 0,05 bares a 1,5 bares, más preferiblemente de 0,1 bares a 1,0 bares e incluso más preferiblemente de 0,2 bares a 0,6 bares. Los solicitantes han descubierto sorprendentemente que el azeótropo se mantiene a presión reducida y, en consecuencia, si se desea, se puede usar una columna de destilación con menos etapas para la etapa de destilación junto con (si se usa vapor de calderín) vapor de calderín 45 de menor grado, lo que mejora la eficiencia general del proceso. Sin embargo, también es preferible operar dentro de los límites de presión especificados anteriormente para limitar o evitar la necesidad de usar refrigerante (dependiendo del entorno en el que se esté llevando a cabo el proceso) en la corriente superior para condensar y opcionalmente enfriar el líquido de reflujo a la columna. La temperatura de la destilación es consistente con la presión seleccionada.

50 **[0035]** En consecuencia, al operar la etapa de destilación de acuerdo con la presente invención, el experto

puede seleccionar una combinación adecuada de relación de reflujo, número de etapas de separación, ubicación del punto de alimentación y el estado de la alimentación, es decir, líquido, líquido calentado, mezcla vapor/líquido, vapor o vapor sobrecalentado, para obtener los niveles deseados de recuperación de etanol y separación de contaminantes (por ejemplo, acetonitrilo). Por ejemplo, la relación de reflujo puede estar en el intervalo de 100:1 a 5 1500:1 en masa, siendo ideales entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 etapas de separación, con un punto de alimentación ubicado aproximadamente en el centro de la columna y con la alimentación calentada para equipararse aproximadamente con la temperatura del líquido en la columna en el punto de alimentación.

10 **[0036]** En algunas realizaciones preferidas de la invención, la materia prima de etanol tratada (es decir, la corriente inferior de la destilación) tiene un contenido de nitrógeno de menos de aproximadamente 2 ppm en peso, más preferiblemente menos de aproximadamente 1 ppm en peso, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 0,5 ppm en peso, aún más preferiblemente menos de aproximadamente 0,25 ppm en peso, tal como menos de aproximadamente 0,1 ppm en peso o menos de aproximadamente 0,05 ppm en peso (50 partes por mil millones en peso, ppb en peso).

15 **[0037]** Una ventaja adicional que se ofrece es que la destilación de acuerdo con la presente invención también actúa para desgasificar la materia prima de etanol, eliminando componentes gaseosos no condensables como oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y nitrógeno que pueden afectar negativamente a la especificación del producto final, por ejemplo, contaminando una corriente de etileno producto a partir de una 20 deshidratación catalizada por ácido de etanol.

**[0038]** La etapa de destilación puede ocurrir, en principio, en cualquier etapa después de proporcionar una materia prima de etanol. Por ejemplo, puede ser una parte integral de un proceso de producción de etanol o bioetanol. Los procesos de producción de bioetanol normalmente forman una corriente de pasta (aproximadamente 25 el 10 % de pasta en agua) que se alimenta a una columna de pasta para eliminar los sólidos y el agua y a continuación a una columna rectificadora para eliminar el agua. También puede haber presente una etapa de secado opcional después de la rectificación, tal como, por ejemplo, un tamiz molecular o destilación extractiva con etilenglicol u otro material adecuado. La etapa de destilación por tanto puede situarse entre la columna de rectificación y la etapa de secado o después de la etapa de secado. Ventajosamente, la etapa de destilación está 30 separada de la producción de etanol, es decir, en el caso de la producción de bioetanol, la etapa de destilación se produce después de la etapa de rectificación para reducir la energía requerida para la destilación.

**[0039]** La etapa de destilación puede ser una etapa compuesta, es decir, una etapa que comprende destilaciones múltiples. Dicha etapa de destilaciones múltiples puede comprender una o más destilaciones de 35 acuerdo con la presente invención y puede o puede no estar en combinación con una o más etapas de destilación adicionales que tienen diferentes condiciones, por ejemplo, a fin de apuntar a la eliminación de otros contaminantes además los contaminantes que contienen nitrógeno tratados particularmente por la presente invención. Cuando se utilizan destilaciones múltiples, puede o puede no haber otras etapas de proceso entre ellas, por ejemplo, una etapa de destilación puede ir seguida por una etapa de adsorción y a continuación otra etapa de destilación, una etapa de 40 destilación descrita a continuación (con referencia a la Figura 1) que incluye el calderín puede ir seguida de otra etapa de destilación con o sin el calderín, o una etapa de destilación puede ir seguida directamente de otra etapa de destilación. Un experto en la materia reconocerá qué corriente debería pasar de una etapa de destilación a la siguiente para continuar la purificación de la materia prima de etanol.

45 **[0040]** Pueden aparecer etapas de procesamiento adicionales como parte del presente proceso después de la etapa de destilación y antes de la etapa de reacción catalizada por ácido. Por ejemplo, las reacciones catalizadas por ácido de etanol a menudo se realizan en la fase de vapor. Por consiguiente, dado que la corriente de etanol tratada de la etapa de destilación de la presente invención es la corriente inferior de la columna de destilación y por tanto puede estar en la fase líquida, puede ser deseable evaporar la corriente inferior antes de hacerla reaccionar en 50 presencia de un catalizador ácido. También puede ser deseable cambiar la presión de la corriente inferior desde la columna de destilación o pasarla a través de un lecho protector en fase líquida o de vapor. Por consiguiente, la materia prima de etanol tratada que resulta de la destilación se puede condensar y/o evaporar total o parcialmente antes de alimentar la etapa de reacción catalizada por ácido del proceso de la invención.

55 **[0041]** Después de la destilación, la corriente inferior (es decir, la materia prima de etanol tratada) se hace reaccionar en presencia de un catalizador ácido para formar un producto. La reacción catalizada por ácido puede ser cualquier reacción disponible, por ejemplo, esterificación o deshidratación. Preferiblemente, la reacción catalizada por ácido es una reacción de deshidratación, por ejemplo, la deshidratación de etanol a etileno y/o éter dietílico. A menudo, el etileno es el producto preferido de dichas reacciones.

**[0042]** Normalmente, las reacciones de etanol catalizadas por ácido como los procesos de deshidratación de etanol se realizan en la fase de vapor, por lo tanto, la materia prima de etanol tratada puede pasar fácilmente de la destilación (por ejemplo, una columna de destilación) a la reacción catalizada por ácido (por ejemplo, un reactor catalítico) a través de un calderín/evaporador para llevar el etanol tratado a la fase de vapor.

**[0043]** Preferiblemente, en el proceso de acuerdo con la invención, la materia prima de etanol tratada está en la fase de vapor cuando entra en contacto con el catalizador ácido (por ejemplo, catalizador de deshidratación). Esto se puede lograr vaporizando la materia prima de etanol tratada antes de la reacción catalizada por ácido en fase de vapor (por ejemplo, deshidratación con etanol). La temperatura y presión de la etapa de reacción catalizada por ácido puede ser mayor o menor que la temperatura y la presión de la materia prima de etanol tratada resultante de la etapa de destilación del proceso según la invención, por lo tanto, la temperatura y presión de la materia prima de etanol tratada puede ajustarse antes de poner en contacto la materia prima de etanol tratada con el catalizador ácido; como alternativa, la temperatura y la presión de la etapa de reacción catalizada por ácido en la presente invención se pueden seleccionar de modo que la materia prima de etanol tratada resultante de la etapa de destilación esté a la misma temperatura y presión que la etapa de reacción catalizada por ácido.

**[0044]** La reacción del etanol está catalizada por ácido. En principio, cualquier ácido o mezcla de ácidos puede ser el catalizador para la reacción posterior. Ventajosamente, el ácido es adecuado para su uso en catálisis heterogénea. Los ejemplos de catalizadores ácidos incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido tungstíco, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el catalizador ácido comprende, o es, un heteropoliácido, por ejemplo, ácido silicotungstíco, ácido silicomolibdico, ácido fosfotungstíco o ácido fosfomolibdico. Más preferiblemente, el catalizador ácido comprende, o es, ácido silicotungstíco.

**[0045]** En algunas realizaciones, el catalizador ácido es un catalizador de deshidratación de alcohol, tal como un catalizador de deshidratación de etanol, y como tal puede ser cualquiera de los catalizadores de deshidratación de alcohol o catalizadores de deshidratación de etanol que se conocen en la técnica. Por ejemplo, el catalizador ácido puede ser, o comprender, un silicato, tal como un silicato cristalino o zeolita, y preferiblemente puede ser un silicato cristalino que tiene una relación de Si:Al de al menos 100, un silicato cristalino desaluminado o una zeolita modificada con fósforo, por ejemplo, como se describe en el documento WO 2009/098262. Como alternativa, el catalizador ácido puede ser un catalizador de heteropoliácido, por ejemplo, como se describe en los documentos WO 2008/138775 y WO 2008/062157. En realizaciones preferidas, el catalizador ácido es un catalizador de heteropoliácido. El catalizador de heteropoliácido (ventajosamente ácido silicotungstíco) se soporta preferiblemente sobre un soporte inerte adecuado, tal como sílice o alúmina.

**[0046]** Las condiciones adecuadas para las reacciones de etanol catalizadas por ácido (por ejemplo, la deshidratación de etanol) son bien conocidas en la técnica y para el experto en la materia, por ejemplo, con referencia a los documentos de la técnica anterior citados en el presente documento. Sin embargo, en el caso de un catalizador de silicato cristalino ácido, alúmina, sílice-alúmina, zeolita (o mezclas de los mismos), las condiciones de reacción típicas incluyen una temperatura de aproximadamente 280 °C a aproximadamente 500 °C, una presión total de aproximadamente 0,5 bares a aproximadamente 30 bares, y una presión parcial de alcohol (o etanol) que preferiblemente es de aproximadamente 1,2 bares a aproximadamente 4 bares. En el caso de un catalizador de heteropoliácido, las condiciones de reacción típicas incluyen una temperatura de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 270 °C y una presión de aproximadamente 1 bares a aproximadamente 45 bares.

**[0047]** Se puede recuperar un producto de olefina y posteriormente se puede usar en una amplia gama de aplicaciones industriales como se conoce en la técnica, por ejemplo, en la preparación de polímeros y oligómeros (y/o sus precursores), como componentes de combustibles y lubricantes y en la preparación de tensioactivos.

**[0048]** En realizaciones adicionales, por lo tanto, la presente invención puede proporcionar un producto polimérico obtenido por polimerización de olefinas producidas según los procesos de la presente invención, un producto oligomérico obtenido por oligomerización de olefinas producidas de acuerdo con la invención, composiciones de combustibles y lubricantes que comprenden dichas olefinas y/o dichos productos oligoméricos o poliméricos, y composiciones tensioactivas que comprenden dichas olefinas y/o dichos productos oligoméricos o poliméricos.

**[0049]** En algunas realizaciones, la materia prima de etanol puede someterse a etapas de tratamiento adicionales para reducir o gestionar los niveles de uno o más contaminantes especificados o no especificados que contienen nitrógeno u otros contaminantes, como el tratamiento con un material adsorbente (por ejemplo, en un

lecho protector en fase líquida o de vapor) o cualquiera de las otras técnicas conocidas en la técnica y/o referenciadas en este documento, tales como las descritas en los documentos WO1997/045392, EP1176132A1 o US6770790. Dichas etapas adicionales pueden aparecer antes y/o después de la etapa de destilación de acuerdo con el presente proceso, o entre las etapas de destilación si se usan múltiples etapas de destilación.

5

**[0050]** Si se usa, el adsorbente que se puede usar para el tratamiento de la materia prima de etanol en la fase líquida o de vapor (o en cada fase sucesivamente) puede ser cualquier adsorbente capaz de adsorber compuestos que contienen nitrógeno y que es estable bajo las condiciones en las que la materia prima de etanol se pone en contacto con ella. Preferiblemente, el adsorbente utilizado para el tratamiento de la materia prima de etanol es un adsorbente ácido sólido poroso. Los ejemplos de materiales adsorbentes adecuados incluyen aluminosilicatos tales como zeolitas, sílice-alúmina; silicatos; sílices; aluminatos; alúminas tales como alúminas activadas; tamices moleculares; materiales adsorbentes basados en carbono tales como carbonos activados (particularmente para su uso en fase líquida); arcillas (particularmente para su uso en fase líquida); resinas, por ejemplo resinas de intercambio iónico de ácido fuerte tales como resina de ácido sulfónico; y aluminofosfatos. Particularmente para el uso en fase de vapor, el adsorbente puede tratarse o impregnarse opcionalmente con un ácido, tal como ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o un ácido sulfónico, y/o puede modificarse opcionalmente con un metal de transición. Preferiblemente, el adsorbente se selecciona del grupo que consiste en zeolitas, sílice-alúminas y mezclas de los mismos. El material adsorbente puede usarse individualmente o en mezcla con otros materiales adsorbentes y/o materiales inertes, y así, por ejemplo, puede llevarse a cabo una etapa de adsorción tanto en la fase líquida como en la fase de vapor con cualquier etapa de adsorción que preceda a la otra.

**[0051]** La temperatura, presión y velocidades espaciales a las que la materia prima de etanol entra en contacto con el adsorbente se pueden seleccionar para que sean adecuadas para la fase de la materia prima de etanol deseada y el material adsorbente utilizado.

25

**[0052]** La adsorción puede llevarse a cabo pasando la materia prima de etanol en la fase de vapor a través de un lecho fijo, lecho fluidizado o lecho móvil del adsorbente. Normalmente, la adsorción en fase líquida se puede llevar a cabo a través de un lecho fijo. También se pueden usar múltiples zonas de adsorción en esta etapa, en donde cada zona de adsorción puede contener los mismos o diferentes adsorbentes y puede operarse en las mismas condiciones o condiciones diferentes. Un ejemplo particular del uso de zonas de adsorción múltiples comprende tratar la materia prima de etanol en un sistema que comprende al menos dos zonas de adsorción, en la que al menos una zona de adsorción está operando en condiciones tales que la materia prima de etanol se pone en contacto con un adsorbente en la fase líquida y al menos una zona de adsorción está funcionando en condiciones tales que la composición de alcohol se pone en contacto con un adsorbente en la fase de vapor.

35

**[0053]** Cualquier etapa dentro de los procesos de la presente invención (y/o el proceso como un todo) puede operarse como un proceso continuo o discontinuo, preferiblemente como procesos continuos.

**[0054]** Con referencia ahora a la Figura 1, se proporciona un esquema de un proceso de acuerdo con la presente invención, en el que se suministra una materia prima de etanol en la corriente de alimentación 101 a una columna de destilación 201. La corriente de alimentación 101 puede calentarse, por ejemplo, para que coincida con la temperatura del líquido en la columna en el punto de alimentación. La columna de destilación forma al menos una corriente superior 102 y una corriente inferior 103, cada una con su respectivo punto de salida. La corriente inferior puede ser mayor que aproximadamente el 95 % de la velocidad de la masa de alimentación, preferiblemente desde aproximadamente el 98 % hasta aproximadamente el 99,999 % de la velocidad de la masa de alimentación. El punto de alimentación para la materia prima de etanol puede colocarse intermedio entre los puntos de salida de la corriente superior 102 y la corriente inferior 103. La corriente superior 102 se pasa a un condensador 202 (que puede ser cualquier tipo de condensador, por ejemplo, un condensador convencional conocido en la técnica) formando una corriente condensada 104 y una corriente gaseosa 105. Al menos una porción (corriente de reflujo 106) de la corriente condensada 104 se recicla en la columna de destilación 201 para proporcionar líquido de reflujo a la columna. El resto (corriente de destilado 107) se puede pasar a etapas adicionales 203 (no mostradas esquemáticamente), por ejemplo, otros usos (por ejemplo, como etanol de grado combustible) o eliminar como desecho. La relación de reflujo por tanto es la relación de la velocidad de la corriente de reflujo 106 devuelta a la columna de destilación 201 a la velocidad de la corriente de destilado 107 extraída a etapas 203 adicionales. La corriente de destilado 107 puede ser muy pequeña, por ejemplo, menos de aproximadamente el 5 % de la velocidad de la masa de alimentación, preferiblemente de aproximadamente el 0,0001 % a aproximadamente el 2 % de la velocidad de la masa de alimentación. La corriente gaseosa 105 se puede desechar como residuo o capturarse de otro modo 204 (no mostrado esquemáticamente), por ejemplo, pasando opcionalmente la corriente gaseosa a un condensador de ventilación para minimizar la liberación de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera. La

50

55

corriente inferior 103 es la materia prima de etanol tratada. La corriente inferior 103 puede pasar a un calderín 205 opcional que da como resultado una corriente evaporada 108 y una corriente de producto 109. La corriente evaporada 108 puede reciclarse en la columna de destilación 201 para proporcionar vapor y calor a la columna de destilación 201. La corriente de producto 109 puede pasarse a la reacción catalizada por ácido de acuerdo con la presente invención (206, no mostrada esquemáticamente), directamente o a través de etapas de procesamiento adicionales (por ejemplo, como se detalla en el presente documento). Como alternativa, la corriente inferior 103 se puede pasar a la etapa de reacción catalizada por ácido directamente o a través de etapas de procesamiento adicionales, por ejemplo, aquellas destacadas en el presente documento.

10 **[0055]** La columna de destilación puede ofrecer una eficiencia energética mejorada mediante el intercambio de calor de la corriente de producto 109 con la corriente de alimentación 101. Podrían considerarse otras opciones de integración de calor con procesos aguas arriba y aguas abajo. Los ejemplos incluyen, pero no están limitados a:

- El uso de una fuente de calor de repuesto para precalentar la corriente de alimentación 101, por ejemplo, calor de repuesto de un proceso aguas arriba o aguas abajo en relación con la etapa de destilación
- El uso de una fuente de calor de repuesto como utilidad de calderín
- El uso de la corriente de producto 109 como fuente de calor en un intercambio de calor con otra corriente, tal como la corriente de alimentación 101
- El uso de vapor de expansión (generado a partir de un condensado de alta presión) como utilidad de calderín

20 **[0056]** La presente divulgación también se refiere a un proceso para la preparación de una materia prima de etanol para la deshidratación catalizada por ácido de etanol a etileno, el proceso que comprende la etapa de destilar una materia prima de etanol que comprende al menos un contaminante que contiene nitrógeno en el que la destilación tiene una relación de reflujo de al menos 20:1, especialmente en el que la materia prima de etanol sale de la etapa de destilación en una corriente inferior.

30 **[0057]** En otro aspecto, la presente invención proporciona el uso de un proceso de acuerdo con el primer aspecto para deshidratar una materia prima de etanol empobrecida en contaminantes, que contienen nitrógeno, preferiblemente empobrecida en acetonitrilo, en presencia de un catalizador ácido. La presente divulgación también proporciona un uso de un proceso de acuerdo con el primer aspecto para deshidratar un etanol empobrecido en gas condensado, preferiblemente un oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y/o nitrógeno, en presencia de un catalizador ácido.

35 **[0058]** La presente divulgación también proporciona productos obtenibles a partir de, preferiblemente obtenidos a partir de, un proceso de acuerdo con el primer aspecto, especialmente un producto que comprende etileno y/o éter dietílico con respecto al primer aspecto.

**EJEMPLOS**

40 **[0059]** Se llevaron a cabo una serie de destilaciones discontinuas de acuerdo con la presente invención en los ejemplos 1-5 a continuación.

Ejemplo	Detalles
1	100 % en peso de bioetanol <sup>1</sup>
2	98 % en peso de bioetanol <sup>1</sup> /2 % en peso de agua
3	95,5 % en peso de bioetanol <sup>1</sup> /4,5 % en peso de agua
4	bioetanol <sup>1</sup> con 100 ppm de ácido acético
5	95,5 % en peso de bioetanol <sup>1</sup> /4,5 % en peso de agua con 100 ppm de ácido acético

<sup>1</sup> La muestra de bioetanol contenía 8,5 ppm de nitrógeno en masa, de los cuales 850 ppb eran acetonitrilo.

45 **[0060]** En todos los casos, se usó un matraz de fondo redondo de tres bocas y 2 l como depósito, con 20 bandejas (10 etapas teóricas) de cristal de 1" de diámetro que constituyen la columna de destilación. Se colocó un termopar en el depósito y en el punto de extracción para permitir la medición de la temperatura en ambos lugares. El punto de extracción en sí tenía un volumen de retención de aproximadamente 10 ml, lleno al cerrar una llave de Young en una derivación. Se dejó abierto, excepto inmediatamente antes (es decir, 2-3 minutos antes) de que se tomaran muestras de la parte superior. El depósito se cargó con el ejemplo a estudiar y se tomó una muestra de este ejemplo. Se colocó una manta calefactora (520 W) en contacto con el depósito a plena potencia y el aparato de destilación se dejó hasta que la columna estaba a reflujo vigorosamente. Luego se dejó durante una hora más antes

de recoger una serie de muestras de 5 ml de la parte superior de la columna en intervalos de 10 minutos. La columna se desconectó después de una hora (incluido el tiempo de toma de muestras) y, una vez frío, se tomó una muestra final del depósito. Las muestras se analizaron por cromatografía de gases con un detector de fósforo de nitrógeno y análisis de trazas. Modelando las condiciones anteriores se determinó que la destilación funcionaba con una relación de reflujo de aproximadamente 120:1.

Ejemplo	Concentración de acetonitrilo (ppb)						
	Depósito		Columna (tiempo después de una hora de reflujo vigoroso)				
	Comienzo	Terminación	0 min	10 min	20 min	30 min	40 min
1	945	215	49500	33500	27300	21750	17300
2	875	155	62930	21930	16700	12775	9810
3	820	215	41645	26870	23160	17535	13985
4	965	155	42800	31010	26245	18985	14335
5	900	35	47470	26020	21860	16690	12910

**[0061]** Los resultados muestran claramente la eficacia de la destilación de acuerdo con la presente invención para eliminar contaminantes que contienen nitrógeno de una materia prima de etanol.

10

**[0062]** Las dimensiones y valores desvelados en este documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos citados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de dichas dimensiones pretende significar tanto el valor recitado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor.

15

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la deshidratación catalizada por ácido de etanol, el proceso que comprende las etapas de:
- 5 (a) destilar una materia prima de etanol (101) que comprende al menos un contaminante que contiene nitrógeno para formar una corriente superior (102) y una corriente inferior que comprende etanol (103), en la que la destilación tiene una relación de reflujo de al menos 20:1; y  
 (b) hacer reaccionar la corriente inferior en presencia de un catalizador ácido para formar una corriente de producto  
 10 que comprende etileno y/o éter dietílico;  
 en el que el contaminante que contiene nitrógeno comprende, o es, acetonitrilo y la materia prima de etanol comprende 50 ppm en peso o menos de nitrógeno.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de destilación de la materia prima de  
 15 etanol se lleva a cabo a una relación de reflujo de 20:1 a 5000:1, preferiblemente de 100:1 a 2000:1 y más preferiblemente de 500:1 a 1500:1.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de  
 20 destilación de la materia prima de etanol se lleva a cabo a una presión de 0,02 bares a menos de 2 bares, preferiblemente de 0,05 bares a 1,5 bares, más preferiblemente de 0,1 bares a 1,0 bares e incluso más preferiblemente de 0,2 bares a 0,6 bares.
4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que además comprende la etapa de  
 25 pasar la corriente inferior a un calderín (203) para formar una corriente evaporada (108) y una corriente de producto (109) donde la corriente de producto reemplaza la corriente inferior en la etapa (b).
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que al menos una porción de la corriente  
 evaporada se recicla a la etapa (a).
- 30 6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la materia prima de etanol se introduce en la etapa (a) en una posición intermedia entre las posiciones en las que la corriente superior y la corriente inferior salen de la etapa (a).
7. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que además comprende la etapa de  
 35 añadir agua a la materia prima de etanol antes de la etapa (a), preferiblemente en la que la cantidad de agua añadida es del 0,01 % al 5 %, más preferiblemente del 0,5 % a 4 %, incluso más preferiblemente del 1 % al 3 % e incluso más preferiblemente del 1,5 % al 2,5 %, en peso de la materia prima de etanol.
8. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el catalizador ácido comprende  
 40 un heteropoliácido, preferiblemente ácido silicotúngstico.
9. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que el catalizador ácido comprende  
 un silicato, preferiblemente un silicato o una zeolita cristalina, más preferiblemente un silicato cristalino que tiene una  
 45 relación de Si:Al de al menos 100, un silicato cristalino desaluminizado o una zeolita modificada con fósforo.
10. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que la materia prima de etanol  
 comprende bioetanol, o en el que la materia prima de etanol es una materia prima de bioetanol.
11. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que además comprende la etapa de  
 50 poner en contacto la materia prima de etanol con un adsorbente en el que la materia prima de etanol está en la fase líquida o de vapor, preferiblemente en el que la materia prima de etanol está en la fase líquida.
12. Un proceso para la preparación de una materia prima de etanol para la deshidratación catalizada por  
 ácido de etanol a etileno, el proceso que comprende la etapa de destilar una materia prima de etanol (101) que  
 55 comprende al menos un contaminante que contiene nitrógeno en el que la destilación tiene una relación de reflujo de al menos 20:1 y la materia prima de etanol sale de la etapa de destilación en una corriente inferior.
13. Uso de un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para deshidratar una  
 materia prima de etanol empobrecida en contaminante que contiene nitrógeno, preferiblemente empobrecida en

acetonitrilo, en presencia de un catalizador ácido para producir etileno y/o éter dietílico.

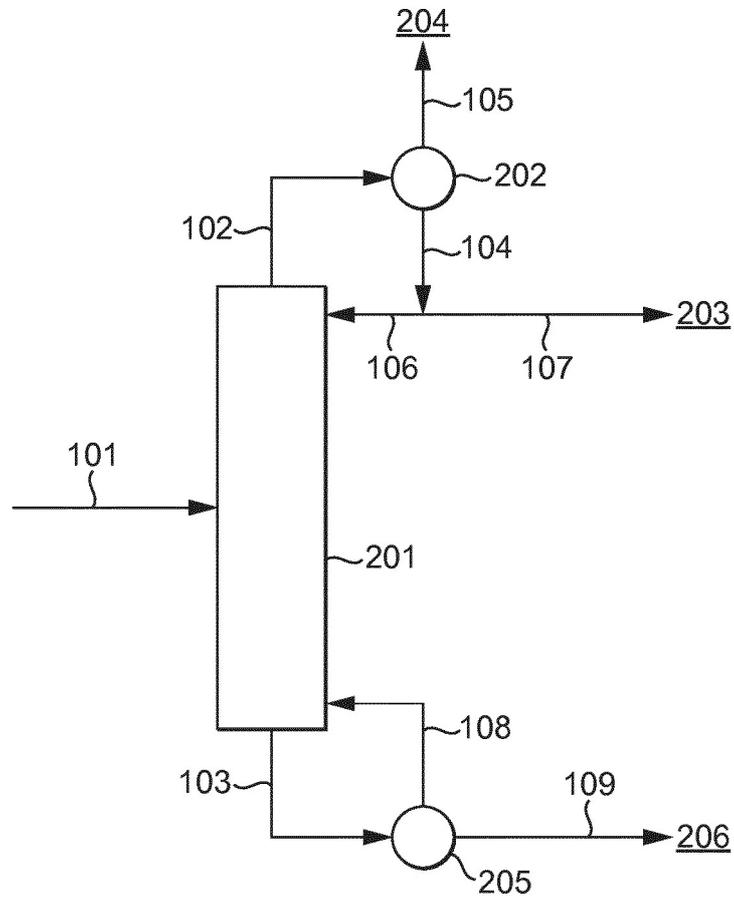


FIG. 1