

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 072**

51 Int. Cl.:

**C07C 1/24** (2006.01)

**B01J 21/04** (2006.01)

**C07C 11/02** (2006.01)

**C10G 3/00** (2006.01)

**C07B 61/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2010 PCT/JP2010/069314**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2011 WO11052732**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2010 E 10826862 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2495227**

54 Título: **Método para producir olefinas**

30 Prioridad:

**30.10.2009 JP 2009250630**

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

**05.10.2018**

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)  
14-10, Nihonbashi-Kayabacho, 1-chome Chuo-Ku  
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**TAKADA, SHINGO**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques  
o Bemerkungen) en el folleto original publicado  
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 685 072 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para producir olefinas

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir olefinas, y más particularmente, a un procedimiento para producir olefinas de cadena larga sometiendo alcoholes primarios alifáticos de cadena larga a reacción de deshidratación en fase líquida.

10

**Antecedentes de la técnica**

El procedimiento para producir compuestos olefínicos mediante reacción de deshidratación en fase gaseosa de alcoholes ya se conoce. Por ejemplo, el documento de patente 1 divulga un procedimiento para producir compuestos olefínicos en el que un alcohol secundario se somete a reacción de deshidratación en una fase gaseosa a una temperatura de desde 300 hasta 400 °C en presencia de óxido de circonio.

15

Sin embargo, en la reacción en fase gaseosa representada por el método descrito en el documento de patente 1, se requiere vaporizar todos los materiales de partida usados en la misma. En particular, cuando se usa un alcohol de punto de ebullición alto como material de partida, el consumo de energía del procedimiento tiende a llegar a ser excesivamente grande, dando como resultado desventajas desde el punto de vista de los costes. Además, tras la olefinación del alcohol en condiciones de temperatura alta, también tienden a producirse ramificación de olefinas debida a reorganización de alquilos y polimerización de las olefinas en la reacción de olefinación, provocando de ese modo problemas tales como escaso rendimiento del producto de reacción deseado.

20

25

Por otro lado, también se conoce el procedimiento para producir compuestos olefínicos en el que se somete un alcohol a deshidratación como reacción en fase líquida usando un catalizador de ácido homogéneo tal como ácido sulfúrico y ácido sulfónico concentrados. Mientras tanto, la "reacción en fase líquida" tal como se usa en el presente documento quiere decir una reacción tal que se lleva a cabo a una temperatura no superior al punto de ebullición del alcohol de partida, es decir, no superior a la temperatura a la que aún está presente la fase líquida del alcohol. Por ejemplo, el documento de patente 2 divulga un procedimiento para producir compuestos olefínicos en el que se somete un alcohol primario a deshidratación en una fase líquida usando ácido trifluorometanosulfónico como catalizador de deshidratación.

30

Sin embargo, el catalizador de ácido homogéneo usado en la reacción en fase líquida representada por el método descrito en el documento de patente 2 es generalmente corrosivo y por tanto tiende a provocar elución de componentes metálicos de un reactor. Además, la reacción en fase líquida necesita neutralización de catalizadores de desecho, etc., lo que da como resultado desventajas habida cuenta de los costes. Adicionalmente, en la olefinación usando un catalizador que tiene un sitio de ácido fuerte, de manera similar a la reacción anterior en condiciones de temperatura alta, también tienden a producirse ramificación de olefinas debida a reorganización de alquilos y polimerización de las olefinas en la reacción de olefinación, provocando de ese modo problemas tales como escaso rendimiento del producto de reacción deseado.

35

40

Por los motivos anteriores, se ha exigido que se proporcione un método para producir olefinas sometiendo alcoholes a deshidratación a una temperatura baja y en una fase líquida usando un catalizador de ácido sólido.

45

Sin embargo, se sabe generalmente que cuando la reacción de deshidratación de alcoholes se lleva a cabo en condiciones de temperatura baja, se produce preferentemente deshidratación intermolecular de los alcoholes para producir de ese modo un éter. Por ejemplo, el documento de patente 3 divulga un procedimiento para producir diisopropil éter en el que se hace reaccionar alcohol isopropílico a una temperatura de desde 150 hasta 300 °C usando una resina de intercambio iónico que contiene un grupo sulfónico como catalizador.

50

Por tanto, en la reacción de deshidratación de alcoholes, tienden a producirse en paralelo tanto deshidratación intramolecular como deshidratación intermolecular de los alcoholes. En particular, cuando la reacción de deshidratación de alcoholes se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja, la deshidratación intermolecular se produce preferentemente para producir de ese modo un éter. En consecuencia, se considera que las olefinas apenas se producen a una temperatura baja de una manera eficaz.

55

El documento de patente 4 divulga una materia prima que se origina a partir de fuentes renovables que se convierte en hidrocarburos ramificados y saturados sin heteroátomos en el intervalo de destilación de aceites de base convirtiendo los ácidos grasos en olefinas, que se oligomerizan posteriormente. Según el ejemplo 1, se produjo un alcohol graso y después se deshidrató en un reactor de flujo con catalizador de circonio/ $\gamma$ -alúmina, y el alcohol graso se alimentó a un reactor mantenido a 300 °C con una velocidad espacial en peso de aproximadamente 6 l/h produciendo 1-hexadeceno.

60

65

El documento de patente 5 describe la preparación de olefinas lineales alifáticas moleculares superiores mediante

deshidratación de alcoholes moleculares superiores. Un procedimiento de este tipo se lleva a cabo en general usando un catalizador a una temperatura superior. Específicamente se lleva a cabo una deshidratación catalítica a una temperatura de 360 a 400 °C. Como ejemplo específico, se usa la deshidratación de alcohol n-dodecílico en la que se emplea ácido fosfórico libre de agua.

5 El documento de patente 6 describe que la deshidratación de alcoholes que contienen desde 2 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono en presencia de  $\gamma$ -alúmina puede tratarse con bases, empleando un gas portador inerte.

10 El documento de patente 7 divulga la preparación de hexadeceno por deshidratación de hexadecanol en presencia de circonita/gamma-alúmina a 300 °C.

### Lista de referencias

#### 15 Bibliografía de patentes

[Documento de patente 1]: JP 61-53230 A

20 [Documento de patente 2]: JP 2008-538206 A

[Documento de patente 3]: JP 9-157200 A

[Documento de patente 4]: DE 583 564

25 [Documento de patente 5] Charles A Walquer: "Vapor-phase dehydration of Dodecanol over Alumina", Industrial and Engineering Chemistry, 1949, 1 de enero de 1949, páginas 2640-2644

[Documento de patente 6] US 4 234 752

30 [Documento de patente 7] US 2007/299291

### Sumario de la invención

#### 35 Problema técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir olefinas de cadena larga con un rendimiento alto y una selectividad alta sometiendo alcoholes primarios alifáticos de cadena larga a reacción de deshidratación en fase líquida. Mientras tanto, la "reacción en fase líquida" tal como se usa en el presente documento quiere decir una reacción tal que se lleva a cabo a una temperatura no superior al punto de ebullición del alcohol de partida, es decir, no superior a la temperatura a la que aún está presente la fase líquida del alcohol.

#### Solución al problema

45 Los presentes inventores han realizado los experimentos en los que alcoholes primarios alifáticos de cadena larga se someten a reacción de deshidratación en fase líquida a una temperatura relativamente baja no superior a 280 °C en presencia de un catalizador de ácido sólido que tiene una fuerza de ácido baja tal como normalmente alúmina y fosfato de aluminio. Como resultado, se ha encontrado que, aunque se produce una mezcla que contiene un éter como componente principal en una fase inicial de la reacción, cuando se continúa la reacción adicionalmente incluso después de que se consuma el alcohol de partida, el éter experimenta inesperadamente descomposición para producir de ese modo olefinas.

50 Por tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir una olefina, que incluye la etapa de someter un alcohol primario alifático que tiene de 14 a 20 átomos de carbono a reacción de deshidratación en fase líquida en presencia de un catalizador de ácido sólido y a una temperatura de 200 a 290 °C, en el que la temperatura no es superior al punto de ebullición del alcohol de partida, en el que entre el contenido de ácido total (la cantidad total de ácido) del catalizador de ácido sólido tal como se mide mediante un método de desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD), el contenido de ácido del catalizador de ácido sólido tal como se calcula a partir de la cantidad de amoníaco desorbido a una temperatura no superior a 300 °C en el método es el 70 % o mayor del contenido de ácido total.

#### 60 Efectos ventajosos de la invención

Según el procedimiento de la presente invención, pueden producirse olefinas de cadena larga con un rendimiento alto y una selectividad alta sometiendo alcoholes primarios alifáticos de cadena larga a reacción de deshidratación en fase líquida. En el procedimiento de la presente invención, la reacción de deshidratación se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja en una fase líquida usando el catalizador de ácido sólido que tiene una fuerza de

ácido baja. Por tanto, el procedimiento puede llevarse a cabo con un consumo de energía menor, y apenas se produce ramificación de olefinas debida a reorganización de alquilos y polimerización de las olefinas en la reacción.

### Descripción de realizaciones

5 [Alcohol de partida]

El alcohol usado como material de partida en la presente invención incluye alcoholes primarios alifáticos que tienen de 14 a 20 átomos de carbono. Con el objetivo de llevar a cabo la reacción de deshidratación en fase líquida a una temperatura no superior al punto de ebullición del alcohol de partida en el procedimiento de la presente invención, el número de átomos de carbono contenidos en el alcohol de partida es preferiblemente de desde 16 hasta 20.

Los ejemplos específicos del alcohol de partida incluyen 1-tetradecanol, 1-pentadecanol, 1-hexadecanol, 1-heptadecanol, 1-octadecanol, 1-nonadecanol y 1-icosanol.

Estos alcoholes de partida pueden usarse solos o en combinación de dos o más cualesquiera de los mismos.

[Catalizador de ácido sólido]

20 El catalizador de ácido sólido usado en la presente invención presenta un contenido de ácido (una cantidad de ácido) tal que entre el contenido de ácido total del catalizador de ácido sólido tal como se mide mediante un método de desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD), el contenido de ácido del mismo tal como se calcula a partir de la cantidad de amoníaco desorbido a una temperatura no superior a 300 °C en el método (contenido de ácido débil, o cantidad de ácido débil) es el 70 % o más del contenido de ácido total. Por tanto, el catalizador de ácido sólido usado en la presente invención tiene una gran proporción del contenido de ácido débil y por tanto presenta una fuerza de ácido baja en su totalidad.

El método de desorción a temperatura programada de amoníaco es un método tal que se adsorbe amoníaco sobre el catalizador de ácido sólido, y entonces el catalizador se calienta continuamente controlando mientras la velocidad de aumento de temperatura hasta un valor predeterminado para medir la cantidad de amoníaco desorbido del catalizador así como la temperatura usada tras la desorción. El amoníaco adsorbido sobre sitios de ácido débil entre los sitios de ácido totales del catalizador de ácido sólido tiende a desorberse a una temperatura baja, mientras que el amoníaco adsorbido sobre sitios de ácido fuerte entre los sitios de ácido totales del catalizador de ácido sólido tiende a desorberse a una temperatura alta. Por tanto, el contenido de ácido y la fuerza de ácido del catalizador pueden medirse por el método de desorción a temperatura programada de amoníaco. La medida mediante el método de desorción a temperatura programada de amoníaco puede llevarse a cabo, por ejemplo, usando un analizador de catalizador "Full-Automatic Temperature-Programmed Desorption Apparatus TPD-1At" (nombre comercial) disponible de Bel Japan, Inc. En el método de TPD anterior, la cantidad de sitios de ácido del catalizador de ácido sólido se determina como una cantidad relativa basándose en 0,99 mmol/g como cantidad de sitios de ácido de zeolita de tipo ZSM-5 "JRC-Z5-25H" (nombre comercial) disponible de Exxon Mobil Catalyst, Inc., que se mide a un pico alto (pico en el lado de temperatura alta entre dos clases de picos observados). El pico se detecta mediante determinación cuantitativa de amoníaco usando un fragmento m/e=17 del amoníaco en un espectro de masas.

La TPD (desorción a temperatura programada de amoníaco) puede medirse por un método de medida habitual usado generalmente para la misma. Por ejemplo, la medición de TPD puede llevarse a cabo después de someter secuencialmente el catalizador de ácido sólido a un pretratamiento, un tratamiento de adsorción de NH<sub>3</sub> y un tratamiento al vacío en las siguientes condiciones.

Pretratamiento: La temperatura se eleva hasta 200 °C en helio a lo largo de 20 min, y se mantiene a la misma temperatura durante 1 h;

Tratamiento de adsorción de NH<sub>3</sub>: Se adsorbe NH<sub>3</sub> a 50 °C bajo 2,7 kPa durante 10 min;

Tratamiento a vacío: Tratado a 50 °C durante 4 h; y

Medición de TPD: Mientras que fluye un gas helio a un caudal de 50 ml/min, la temperatura se aumenta hasta 600 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/min.

En la presente invención, el contenido de ácido débil del catalizador de ácido sólido se calcula a partir de la cantidad de amoníaco desorbido en un intervalo de temperatura de desde una temperatura inicial tras el inicio de la medición hasta 300 °C como temperatura de desorción, mientras que el contenido de ácido fuerte (la cantidad de ácido fuerte) del mismo se calcula a partir de la cantidad de amoníaco desorbido en un intervalo de temperatura que excede de 300 °C como temperatura de desorción en la que se desorbió la cantidad completa de amoníaco a partir del catalizador de ácido sólido. El contenido de ácido total del catalizador de ácido sólido se define como la suma del contenido de ácido débil y el contenido de ácido fuerte.

La proporción del contenido de ácido débil con respecto al contenido de ácido total se calcula a partir de la siguiente fórmula:

5 Proporción (en %) del contenido de ácido débil = contenido de ácido débil (mmol/g)/contenido de ácido total (mmol/g) x 100.

10 La proporción del contenido de ácido débil del catalizador de ácido sólido es preferiblemente el 80 % o mayor, más preferiblemente el 90 % o mayor, aún más preferiblemente el 93 % o mayor y adicionalmente aún más preferiblemente el 95 % o mayor. El límite superior de la proporción del contenido de ácido débil del catalizador de ácido sólido es preferiblemente el 100 %. A medida que la proporción del contenido de ácido débil del catalizador de ácido sólido aumenta, es posible suprimir más eficazmente la aparición de reorganización de alquilos y dimerización que tienden a producirse en sitios de ácido fuerte del catalizador de ácido sólido y de ese modo potenciar el rendimiento de las olefinas como producto deseado.

15 El contenido de ácido débil del catalizador de ácido sólido satisface preferiblemente la proporción especificada anteriormente del contenido de ácido débil del catalizador de ácido sólido, y el valor absoluto del contenido de ácido débil es preferiblemente 0,01 mmol/g o mayor, más preferiblemente 0,05 mmol/g o mayor y aún más preferiblemente 0,1 mmol/g o mayor.

20 El catalizador de ácido sólido usado en la presente invención no está particularmente limitado, y puede usarse cualquier catalizador de ácido sólido siempre que la proporción del contenido de ácido débil en el mismo sea el 70 % o mayor. Los ejemplos específicos del catalizador de ácido sólido adecuado incluyen alúmina y fosfato de aluminio.

25 La cantidad del catalizador de ácido sólido usado en la reacción no está particularmente limitada. En la reacción de lecho en suspensión, desde los puntos de vista de una velocidad de reacción alta, la cantidad del catalizador de ácido sólido usada en la misma es preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 200 % en masa, más preferiblemente desde el 0,5 al 100 % en masa y aún más preferiblemente desde el 1 hasta el 50 % en masa basándose en el alcohol de partida. Dado que el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura relativamente baja, no tienden a producirse reacciones secundarias no deseadas incluso cuando la cantidad del catalizador usado en el presente documento se aumenta. Por tanto, es posible controlar apropiadamente el tiempo de reacción aumentando o disminuyendo la cantidad del catalizador usado.

[Reacción de olefinación]

35 La reacción usada en el procedimiento de la presente invención es una reacción de condensación por deshidratación del alcohol. Por tanto, en la reacción, si el agua producida como subproducto se queda o permanece en el sistema de reacción, la velocidad de reacción tiende a disminuir. Por este motivo, desde el punto de vista de potenciar la velocidad de reacción, se introduce preferiblemente nitrógeno dentro del sistema de reacción mientras se agita a una presión reducida que oscila habitualmente entre aproximadamente 0,03 y aproximadamente 40 0,09 MPa o a presiones normales para llevar a cabo la reacción mientras que se extrae el agua tal como se produce del sistema de reacción.

45 La temperatura de reacción no es superior al punto de ebullición del alcohol de partida desde los puntos de vista de alcanzar una velocidad de reacción alta y suprimir la aparición de reacciones secundarias no deseadas tales como reorganización de alquilos y polimerización de las olefinas. La temperatura de reacción es de desde 200 hasta 290 °C y preferiblemente desde 240 hasta 280 °C.

50 Desde el punto de vista de un alto rendimiento de olefinas como producto deseado, el tiempo de reacción puede controlarse de manera que la tasa de conversión del alcohol y la tasa de conversión del éter como producto de reacción intermedio son respectivamente del 95 % preferiblemente o mayor, más preferiblemente del 97 % o mayor y aún más preferiblemente del 98 % o mayor. Un tiempo de reacción de este tipo puede variar dependiendo de la temperatura de reacción así como la clase y cantidad del catalizador de ácido sólido usado. En la reacción de lecho en suspensión, el tiempo de reacción es preferiblemente de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20 h, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 10 horas y aún más preferiblemente 55 desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 5 horas. Mientras que, en la reacción de lecho fijo, la LHSV (velocidad espacial horaria de líquido) es preferiblemente de desde 0,1 hasta 5,0/h, más preferiblemente desde 0,2 hasta 3,5/h y aún más preferiblemente desde 0,3 hasta 2,0/h.

60 En el procedimiento de la presente invención, el alcohol se somete a reacción de deshidratación a una temperatura relativamente baja usando el catalizador de ácido sólido que tiene una fuerza de ácido baja, y por tanto se produce en primer lugar la deshidratación intermolecular del alcohol para producir de ese modo un éter. La velocidad de conversión del éter en olefinas (velocidad de olefinación) tiende a ser muy lenta en presencia del alcohol, y el éter se produce por tanto con un rendimiento alto hasta que el alcohol se convierte casi completamente en el éter. Después de que el alcohol se consuma y convierta en el éter completamente, la velocidad de olefinación se potencia 65 considerablemente, de modo que las olefinas pueden producirse eficazmente.

Por tanto, en el procedimiento de la presente invención, dado que el alcohol de partida se convierte una vez en el éter antes de producir las olefinas deseadas, se requiere un tiempo de reacción algo prolongado. Sin embargo, dado que la reacción se lleva a cabo a una temperatura baja usando el catalizador de ácido sólido que tiene una fuerza de ácido baja, hay una ventaja tal que la ramificación de olefinas debida a reorganización de alquilos y polimerización de las olefinas apenas se produce en la reacción. Adicionalmente, dado que la reacción de deshidratación se lleva a cabo en una fase líquida, es posible reducir la cantidad de energía consumida en la reacción. Además, dado que no se producen reacciones secundarias no deseadas incluso cuando se aumenta la cantidad del catalizador usado, es posible solucionar el problema referente al tiempo de reacción prolongado controlando la cantidad del catalizador usado.

Según el procedimiento de producción de la presente invención, la tasa de conversión del alcohol y la tasa de conversión del éter como producto de reacción intermedio alcanzan habitualmente el 80 % o mayor y preferiblemente el 90 % o mayor, y el rendimiento de las olefinas alcanza habitualmente el 90 % o mayor. Además, la velocidad de producción de olefinas ramificadas y dímeros de olefinas contenidos en las olefinas resultantes son respectivamente el 5 % o menor habitualmente.

En la presente invención, separando las olefinas únicamente del producto de reacción resultante mediante purificación por destilación, es posible obtener olefinas que tienen una pureza del 95 % o mayor.

Las olefinas así obtenidas que tienen una pureza del 95 % o mayor son útiles como material de partida o material de partida intermedio para disolventes orgánicos, agentes suavizantes, agentes de encolado, etc.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se cargó un matraz equipado con un agitador con 50,0 g (0,19 mol) de 1-octadecanol ("KALCOL 8098" (nombre comercial) disponible de Kao Corp.; punto de ebullición: 336 °C) y 1,5 g (el 3,0 % en masa basándose en el alcohol de partida) de  $\gamma$ -alúmina (disponible de STREM Chemicals, Inc.) como catalizador de ácido sólido, y se hizo reaccionar el contenido del matraz en agitación mientras que se hizo fluir nitrógeno a través del sistema de reacción (velocidad de flujo de nitrógeno: 50 ml/min) a 280 °C, durante 5 horas. Mientras tanto, se midió previamente la proporción del contenido de ácido débil de la  $\gamma$ -alúmina anterior usada como catalizador de ácido sólido mediante un método de desorción de temperatura programada de amoniaco usando un analizador de catalizador "Full-Automatic Temperature-Programmed Desorption Apparatus TPD-1At" (nombre comercial) disponible de Bel Japan, Inc., en las siguientes condiciones. Como resultado, se confirmó que la proporción del contenido de ácido débil de la  $\gamma$ -alúmina anterior fue del 92,5 %.

<Condiciones de medición>

(Pretratamiento)

Se pesó de manera exacta la  $\gamma$ -alúmina en una cantidad de 0,10 g y se situó en una cubeta para la medición de TPD. Después, se calentó la  $\gamma$ -alúmina hasta 200 °C en helio a lo largo de 20 min, y se mantuvo a la misma temperatura durante 1 hora.

(Tratamiento de adsorción de NH<sub>3</sub>)

Usando la  $\gamma$ -alúmina así pretratada, se adsorbió NH<sub>3</sub> sobre la misma a 50 °C bajo 2,7 kPa durante 10 min.

(Tratamiento a vacío)

Se sometió la  $\gamma$ -alúmina obtenida después del tratamiento de adsorción de NH<sub>3</sub> anterior a tratamiento a vacío en la célula para la medición de TPD a 50 °C bajo 10<sup>-6</sup> Pa durante 4 horas para desorber amoniaco físicamente adsorbido sobre la misma.

(Medición de TPD)

Se dispuso la  $\gamma$ -alúmina obtenida después del tratamiento a vacío anterior en el analizador de catalizador anterior. Mientras que se hacía fluir helio a través del analizador de catalizador a una velocidad de 50 ml/min, la temperatura dentro del analizador de catalizador se aumentó hasta 600 °C a una velocidad de aumento de temperatura de 5 °C/min. Se determinó la cantidad de sitios de ácido de la  $\gamma$ -alúmina como una cantidad relativa basándose en 0,99 mmol/g como cantidad de sitios de ácido de zeolita de tipo ZSM-5 "JRC-Z5-25H" (nombre comercial) disponible de Exxon Mobil Catalyst, Inc., que se midió a un pico alto (pico en el lado de temperatura alta entre dos clases de picos observados).

5 Después de la finalización de la reacción, se diluyó la disolución de reacción resultante con hexano, y se analizó la disolución diluida resultante usando un analizador cromatográfico de gases "HP6890" (nombre comercial) disponible de HEWLETT PACKARD Co., equipado con una columna "Ultra ALLOY-1" (nombre comercial; columna capilar; 30,0 m x 250  $\mu$ m) disponible de Frontier Laboratories Ltd., y un detector (detector de ionización de llama (FID); temperatura de inyección: 300 °C; temperatura de detector: 350 °C; caudal de He: 4,6 ml/min) para llevar a cabo la determinación cuantitativa del producto de reacción resultante.

10 Como resultado, se confirmó que la velocidad de conversión del alcohol fue del 100 %; la velocidad de producción del éter fue del 0,1 %; y el rendimiento de olefinas totales fue del 99,9 %. Adicionalmente, se confirmó que entre las olefinas totales, el rendimiento de olefinas ramificadas producidas debido a reorganización de alquilos fue del 0 %; el rendimiento de olefinas dimerizadas fue del 1,6 %; y la selectividad con respecto a las olefinas monoméricas lineales (octadecenos) fue del 98,3 %.

15 Mientras tanto, se calcularon la tasa de conversión del alcohol, la tasa de producción del éter, los rendimientos respectivos y la selectividad con respecto a las olefinas monoméricas lineales según las siguientes fórmulas:

Tasa de conversión (%) de alcohol =  $100 - \frac{\text{cantidad de alcohol residual (mol)}}{\text{cantidad de alcohol de partida cargado (mol)}} \times 100$ ,

20 Tasa de producción (%) de éter =  $\frac{\text{cantidad de éter producida (mol)} \times 2}{\text{cantidad de alcohol de partida cargado (mol)}} \times 100$ ,

25 Rendimiento (%) de olefinas totales =  $\frac{[\text{cantidad de olefinas ramificadas (mol)} + \text{cantidad de olefinas monoméricas lineales (mol)} + \text{cantidad de olefinas dimerizadas (mol)} \times 2]}{\text{cantidad de alcohol de partida cargado (mol)}} \times 100$ ,

Rendimiento (%) de olefinas ramificadas =  $\frac{\text{cantidad de olefinas ramificadas (mol)}}{\text{cantidad de alcohol de partida cargado (mol)}} \times 100$ ,

30 Rendimiento (%) de olefinas dimerizadas =  $\frac{\text{cantidad de olefinas dimerizadas (mol)} \times 2}{\text{cantidad de alcohol de partida cargado (mol)}} \times 100$ , y

Selectividad (%) con respecto a olefinas monoméricas lineales =  $\frac{\text{cantidad de olefinas monoméricas lineales (mol)}}{\text{cantidad de olefinas totales (mol)}} \times 100$ .

35 Las condiciones de reacción y los resultados se muestran conjuntamente en la tabla 1.

Ejemplos 2 a 6 y ejemplos comparativos 1 a 3

40 La reacción y medición se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque las condiciones de reacción se cambiaron tal como se muestra en la tabla 1. Las condiciones de reacción y los resultados se muestran conjuntamente en las tablas 1 y 2.

Tabla 1

Catalizador		Ejemplos					
		1	2	3*	4	5	6
	Clase	γ-Alúmina	γ-Alúmina	γ-Alúmina	γ-Alúmina	γ-Alúmina	γ-Alúmina
	Cantidad cargada (% en masa)	3	10	3	10	30	10
	Proporción de contenido de ácido débil (%)	93	93	93	93	93	96
	Contenido de ácido débil (mmol/g)	0,23	0,23	0,23	0,23	0,23	0,95
	Temperatura de reacción (°C)	280	280	300	260	240	280
	Tiempo de reacción (h)	5	2	2	5	7,5	4
	Tasa de conversión de alcohol (%)	100,0	100,0	100,0	99,9	99,9	99,9
	Tasa de producción de éter (%)	0,1	0,8	0,9	0,0	0,0	0,0
	Rendimiento de olefinas totales (%)	99,9	99,2	99,1	99,7	99,9	99,9
	Rendimiento de olefinas ramificadas (%)	0,0	0,0	1,7	0,0	0,0	1,8
	Rendimiento de olefinas dimerizadas (%)	1,6	1,0	5,1	1,8	1,0	3,0
	Selectividad con respecto a olefinas monoméricas lineales (%)	98,3	98,2	93,1	98,1	98,9	95,2

\*Referencia

Tabla 2

Catalizador	Ejemplos comparativos		
	1	2	3
Clase	CP811 E-75	CP811 E-75	CBV720
Cantidad cargada (% en masa)	3	3	3
Proporción de contenido de ácido débil (%)	67	67	63
Contenido de ácido débil (mmol/g)	0,33	0,33	0,26
Temperatura de reacción (°C)	280	240	280
Tiempo de reacción (h)	5	5	5
Tasa de conversión de alcohol (%)	100,0	100,0	99,9
Tasa de producción de éter (%)	2,3	23,9	36,1
Rendimiento de olefinas totales (%)	97,7	76,1	63,8
Rendimiento de olefinas ramificadas (%)	59,1	14,1	26,9
Rendimiento de olefinas dimerizadas (%)	3,5	1,8	15,9
Selectividad con respecto a olefinas monoméricas lineales (%)	35,9	79,1	32,9

Nota CP811 E-75 (nombre comercial; zeolita tipo  $\beta$  disponible de Zeolyst International)

CBV720 (nombre comercial; zeolita tipo Y disponible de Zeolyst International)

5 En el ejemplo comparativo 1 en el que se usó el catalizador que tenía una proporción de un contenido de ácido débil del 67 %, aunque el rendimiento de las olefinas completas era alto, las olefinas experimentaban ramificación debida a reorganización de alquilos de manera que el rendimiento de las olefinas ramificadas llegó hasta el 59,1 %. Además, en el ejemplo comparativo 1, las olefinas también experimentaban dimerización de modo que la selectividad con respecto a las olefinas monoméricas lineales (octadecenos) fue de tan solo el 35,9 %.

10 En el ejemplo comparativo 2 en el que se disminuyó la temperatura de reacción, aunque se evitó que produjeran ramificación de las olefinas debida a reorganización de alquilos y dimerización de las olefinas en comparación con el ejemplo comparativo 1, la tasa de producción del éter llegó hasta el 23,9 % y el rendimiento de las olefinas fue bajo.

15 Además, en el ejemplo comparativo 3 en el que se usó el catalizador que tiene una proporción de un contenido de ácido débil del 63 %, la tasa de producción del éter llegó hasta el 36,1 %; se produjo ramificación de las olefinas debida a reorganización de alquilos y dimerización de las olefinas; y la selectividad con respecto a las olefinas monoméricas lineales fue de tan solo el 32,9 %.

Por tanto, en los ejemplos comparativos de 1 a 3, se produjo una gran cantidad de subproductos, y no fue posible producir las olefinas monoméricas lineales deseadas con un rendimiento alto y una selectividad alta.

20 Por otro lado, en cualquiera de los ejemplos de 1 a 6, fue posible producir las olefinas monoméricas lineales deseadas con un rendimiento alto y una selectividad alta.

25 En particular, en el ejemplo 2 en el que la cantidad del catalizador usado se aumentó en comparación con la del ejemplo 1, fue posible potenciar la velocidad de reacción sin pérdida del rendimiento debido a la aparición de reacciones secundarias.

Además, en los ejemplos de 3 a 5, se confirmó que, aunque la temperatura de reacción se cambió a 300 °C, 260 °C y 240 °C, respectivamente, la reacción de olefinación pudo avanzar con una eficacia alta.

30 Además, en el ejemplo 6, se confirmó que aunque el catalizador usado en el mismo se cambió al que tenía una proporción de un contenido de ácido débil del 96 %, la reacción de olefinación pudo avanzar con una selectividad alta y una eficacia alta.

35 Tal como se reconoce aparentemente a partir de los resultados anteriores, según el procedimiento de la presente invención, sometiendo alcoholes primarios alifáticos de cadena larga a reacción de deshidratación en fase líquida, es posible producir olefinas de cadena larga con un rendimiento alto y una selectividad alta.

#### **Aplicabilidad industrial**

40 Según la presente invención, pueden producirse olefinas con un rendimiento alto y una selectividad alta. Las olefinas así producidas son útiles como materiales de partida directos o materiales de partida intermedios en campos de aplicación extensos que incluyen disolventes orgánicos, tensioactivos, aceites para tejidos, agentes suavizantes, cosméticos, fármacos, lubricantes, etc. Más específicamente, las olefinas pueden usarse en forma de cremas, geles, lociones, disoluciones, emulsiones o similares como componentes de cosméticos para el cabello tales como champús, enjuagues, tratamientos y acondicionadores, cosméticos cutáneos, agentes de baño de ducha, etc.

45

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para producir una olefina, que comprende la etapa de someter un alcohol primario alifático que tiene de 14 a 20 átomos de carbono a reacción de deshidratación en fase líquida en presencia de un catalizador de ácido sólido y a una temperatura de 200 a 290 °C, en el que la temperatura no es superior al punto de ebullición del alcohol de partida,
- 10 en el que entre el contenido de ácido total del catalizador de ácido sólido tal como se mide mediante un método de desorción a temperatura programada de amoníaco (NH<sub>3</sub>-TPD), el contenido de ácido del catalizador de ácido sólido tal como se calcula a partir de la cantidad de amoníaco desorbido a una temperatura no superior a 300 °C en el método es el 70 % o mayor del contenido de ácido total.
- 15 2. Procedimiento para producir una olefina según la reivindicación 1, en el que el catalizador de ácido sólido es alúmina o fosfato de aluminio.
3. Procedimiento para producir una olefina según la reivindicación 1 ó 2, en el que el alcohol primario alifático tiene de 16 a 20 átomos de carbono.
- 20 4. Procedimiento para producir una olefina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador de ácido sólido se usa en una cantidad de desde el 1 hasta el 50 % en masa basándose en el alcohol primario alifático.