

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 696 077**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013 PCT/EP2013/051367**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110723**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013 E 13701618 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 2807134**

54 Título: **Procedimiento para la producción de etileno y otras olefinas a partir de soluciones acuosas de los alcoholes correspondientes.**

30 Prioridad:

24.01.2012 DE 102012200996

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

14.01.2019

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GES. ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastr. 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**UNKELBACH, GERD;
SCHWEPPE, RAINER y
HIRTH, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 696 077 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de etileno y otras olefinas a partir de soluciones acuosas de los alcoholes correspondientes.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de etileno y, dado el caso, otras olefinas a partir de soluciones acuosas de los alcoholes correspondientes en fase comprimida con la ayuda de un catalizador heterogéneo. El procedimiento es adecuado en particular para sistemas de reactores que operan en continuo.

10 Antes del año 1945 la mayor parte de la producción de etileno se basaba en la deshidratación de etanol en fase gaseosa sobre catalizadores heterogéneos. La reacción se llevaba a cabo en reactores de lecho fluidizado a 350-400 °C, siendo los tiempos de contacto entre catalizador y material de partida de 1-10 segundos. Como catalizadores se utilizaban sólidos "ácidos", por ejemplo catalizadores de sílice-óxido de aluminio, o distintas zeolitas. Los rendimientos eran del 99% (documento US 134.926), la selectividad del 98%. Posteriormente el craqueo con vapor de hidrocarburos relativamente económicos se convirtió en el procedimiento de elección.

15 A partir del año 1944 se propuso la deshidratación catalítica de etanol a temperaturas superiores a 250 °C y cualesquiera presiones elevadas (documento GB 587.378). Como catalizadores probables se mencionan ácido fosfórico, ácido sulfúrico concentrado, γ -óxido de aluminio y carbonato de sodio; el único ejemplo de realización muestra la conversión de alcohol en presencia de ácido fosfórico al 5% en un procedimiento en lotes. Se indica que después de separar el agua producida en la reacción, el etileno formado es lo suficientemente puro para una serie de fines (no mencionados).

20 Actualmente, la deshidratación de etanol está siendo objeto de un nuevo interés, dado que el etanol se produce en grandes cantidades mediante la fermentación de biomasa. No obstante, la deshidratación en fase gaseosa se ha cuestionado, debido a que para realizarla es necesario etanol puro, por lo que el agua debe eliminarse mediante rectificación de la solución del fermentador y a continuación debe eliminarse del azeótropo. El gasto de energía y los costes para un procedimiento de este tipo son tan elevados que en la mayor parte de los países industriales no se considera una alternativa realista.

25 En los documentos WO 2007/003899 A1, WO 2007/003901 y WO 2007/003910 A1 se describe un procedimiento para la producción de olefinas, entre las mismas principalmente etileno, que permite la presencia de hasta el 50% en peso de agua. En caso de contenidos de agua superiores, por ejemplo en el caso de bioalcohol sin procesar, debería realizarse previamente una destilación, para reducir el contenido de agua. El material de partida debe hacerse reaccionar a presión elevada y temperatura elevada, que no se caracterizan en detalle; se producen alquenos y éteres, que a continuación se separan. Se discute la competencia de las reacciones subyacentes; una proporción demasiado pequeña de etileno podría compensarse mediante una combinación de reacción y destilación. Como catalizadores se proponen igualmente catalizadores heterogéneos y homogéneos, entre los mismos zeolitas, soportes sulfonados, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Se indican como preferidos los heteropoliácidos. En el único ejemplo se somete una solución acuosa de etanol al 80% sin catalizador a una destilación reactiva. En el documento WO 2011/115656 se establece que en el caso de la deshidratación de etanol el cambio del catalizador utilizado de óxido de aluminio puro a óxido de aluminio en una mezcla con óxido de itrio reduce la generación de productos oxigenados y que entre dichos productos se genera principalmente CO₂, fácilmente separable, mientras que la formación de acetaldehído es inferior al límite de detección.

30 Existe una serie de investigaciones sobre la conversión de propanol en agua supercrítica. M. Watanabe *et al.* presentan en Green Chemistry, 2003(5), 539-544 resultados que obtuvieron con la utilización de catalizadores. En consecuencia, el ácido sulfúrico promueve la formación de propileno a partir de 2-propanol, mientras que en presencia de NaOH la formación de acetona es preferente y no se produce nada de propileno. Con diferentes óxidos metálicos como catalizadores se produjo siempre propileno, por lo que los autores suponen centros ácidos en estos materiales en agua supercrítica. No obstante, el rendimiento es muy diferente de óxido a óxido; además, con ZrO₂ y TiO₂ se produjo también acetona (la mayor parte de las mediciones se realizó después de 15 min de tiempo de reacción). La especificidad encontrada para el ácido sulfúrico y la mayor parte de los óxidos utilizados era comparable y se encontraba en aproximadamente el 70% en moles. V.I. Anikeev *et al.* investigaron el comportamiento cinético y termodinámico del 2-propanol (The Journal of Supercritical Fluids 32, 123-135 (2004)), pero solo con respecto a la influencia de la densidad del medio de reacción.

35 Mientras que el propanol en agua supercrítica puede transformarse de forma relativamente sencilla en propeno, la reacción análoga con etanol no tiene lugar fácilmente. El artículo de resumen de G. Herbert Vogel en Chemie Ingenieur Technik 2011, 83, páginas 1-9 designa este alcohol como "la nuez más dura". A este respecto, el problema subyace parcialmente en las reducidas conversiones de reacción y parcialmente en la reducida especificidad. La conversión de etanol en agua supercrítica se describe en Asian Journal of Chemistry 2010(22), 569-581. Xiadong Xu *et al.* investigaron la deshidratación de etanol en diferentes concentraciones del alcohol en agua, diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y diferentes periodos de permanencia (The Journal of Supercritical Fluids, 1990(3), 228-232; Ind. Eng. Chem. Res. 30(7), 1991, 1478-1485). Los resultados muestran que en presencia de ácido sulfúrico la deshidratación de etanol debería poseer realmente una elevada

especificidad; no obstante, se indica que los rendimientos no fueron satisfactorios. S. Ramayya *et al.* llegan a resultados similares en FUEL 66 (1987), 1364-1371; en los resultados presentados por este grupo se puede observar que el balance de carbono en el experimento pudo acercarse solo al 88%, aunque no se detectó ningún producto secundario. Al aumentar la concentración de etanol en la corriente de entrada al reactor aumenta, en consecuencia, el rendimiento de etileno solo lentamente, mientras que la formación de dietiléter aumenta notablemente. Por lo tanto, en la literatura se propone, para mejorar el balance, la recirculación del éter producido al reactor en el caso de concentraciones de etanol más elevadas (Halvorsen *et al.* en Process Optimization for the Supercritical Dehydration of Ethanol to Ethylene en AIChENational Meeting, Chicago, 1990).

El ácido sulfúrico, al igual que el sulfato de aluminio, como catalizador es en muchos casos corrosivo, las paredes del recipiente atacadas pueden desarrollar después, por su parte, actividad catalítica, tal como pudieron mostrar G. Aras *et al.* en un informe final para la Max-Buchner-Forschungsstiftung en enero de 2011 con el título "Reaktionstechnische Untersuchungen zur Ethylenherstellung aus wässrigen Ethanollösungen (Fermenterausträgen) - Eine nachhaltige Alternative zum Steam-Cracker" (Universidad técnica de Darmstadt (Technische Universität Darmstadt)). Las conversiones determinadas por este grupo con otros catalizadores homogéneos diferentes no son nunca superiores al 10%; en particular se demostró que el sulfato de cinc, que cataliza la deshidratación de propanol para dar propeno de forma muy eficaz, era totalmente inadecuado. Esto confirma la presunción de que el etanol es el más difícil de deshidratar, debido al carbocatión, menos estabilizado. No se ha indicado un aumento de las temperaturas o de los periodos de permanencia más allá de los investigados, porque entonces la reacción de gasificación dando gas de síntesis comenzaría a predominar.

En resumen, el estado de la técnica existente para la deshidratación de alcoholes en agua supercrítica permite concluir que (a) los ácidos líquidos como catalizadores, debido a reacciones de competencia en la pared del recipiente, solo pueden controlarse de forma muy complicada y (b) la deshidratación de etanol no puede compararse con la de alcoholes superiores, dado que los rendimientos y particularmente la especificidad, son esencialmente mejores en el caso de ácidos superiores debido a la diferente situación electrónica en los estados de transición. Las afirmaciones puramente especulativas de la publicación GB 587 378, más antigua, y los resultados contradictorios de estudios más recientes pueden dejar al experto, de hecho, sin una perspectiva clara.

La invención se basa en el objetivo de encontrar un procedimiento que pueda llevarse a cabo en continuo con el que a partir de soluciones alcohólicas-acuosas, incluso de concentración reducida, y en particular aquellas que contienen etanol, mediante una deshidratación económica y sencilla, puedan obtenerse el o los alquenos correspondientes, debiendo posibilitar el procedimiento, en particular, una especificidad elevada de la deshidratación con respecto a reacciones de competencia. También se aspira a producir residuos que puedan eliminarse exclusivamente de forma respetuosa con el medio ambiente.

Para lograr este objetivo los inventores proponen un procedimiento en condiciones de reacción superiores al punto crítico de la mezcla de reacción y, concretamente, utilizando un catalizador de lecho fijo con propiedades específicas. La elección del catalizador de lecho fijo posibilita llevar a cabo de forma sencilla el procedimiento independientemente del tipo del alcohol (y con ello también la utilización del procedimiento para la deshidratación de etanol). A través del catalizador de lecho fijo, que está dispuesto en un reactor adecuado, pueden hacerse pasar grandes cantidades de material de partida. Como material de partida es adecuada una solución alcohólica acuosa o que contiene agua, por ejemplo procedente de biomasa, que, en particular, puede estar fermentada. Dado que se utiliza exclusivamente un catalizador sólido y, por lo tanto, ningún ácido líquido o disuelto en la solución que se ha hecho, o que se va a hacer, reaccionar, no son necesarias etapas de separación u otro tipo de purificaciones de la corriente producto y el residuo posee un valor del pH que posibilita sin medidas adicionales una eliminación respetuosa con el medio ambiente.

Los inventores han determinado de forma totalmente sorprendente que los catalizadores de lecho fijo previstos para el procedimiento si se eligen periodos de permanencia adecuados relativamente cortos posibilitan unas conversiones muy elevadas casi sin reacciones secundarias. En la región supercrítica pueden lograrse conversiones de casi el 95% con una especificidad casi total. El motivo podría ser que debido a la reducida viscosidad de la mezcla de reacción en caso de una densidad enormemente elevada simultáneamente predominante en estado supercrítico pueden lograrse tasas de difusión muy elevadas. Esto posibilita un rendimiento espacio/tiempo elevado, lo que conduce a una productividad superior (o posibilita la reducción del volumen del reactor). El agua en condiciones supercríticas posee también unas buenas propiedades de disolución para sustancias no polares tales como olefinas, dado que la constante dieléctrica relativa decrece significativamente. Así, los inventores asumen, sin desear limitarse a ello, que los materiales de partida, los intermedios de reacción y las olefinas resultantes siempre se encuentran en una fase homogénea comprimida y no tiene lugar ningún tipo de inhibición de la difusión. Solo este estado permite la utilización de materiales de partida muy acuosos, como pretende la invención.

Como catalizadores para este procedimiento son adecuados óxidos metálicos que se comportan como ácidos de Brønstedt, es decir, que son donantes de protones, y entre los mismos en particular aquellos cuya superficie está modificada con grupos ácido. Son adecuados, además, fosfatos metálicos o semimetálicos insolubles y

materiales con una superficie específica elevada, que están recubiertos con moléculas de ácidos inorgánicos, siempre que estos materiales no se vean afectados por las condiciones ambientales predominantes durante la conversión. El experto es consciente de ello; son adecuados, por ejemplo, piedra pómez modificada y carbón activo modificado, pero no materiales de zeolita.

5 Como óxidos metálicos son adecuados óxidos metálicos que tienen las propiedades de un ácido de Brønstedt, siendo los óxidos metálicos óxidos de cationes del 3^{er} grupo principal y del 4º al 6º grupo secundario de la tabla periódica. Como grupos ácido son adecuados, en particular, grupos sulfato o fosfato. Son adecuados, por ejemplo, óxidos de aluminio, circonio o titanio, cuya superficie esté recubierta con grupos ácido, o materiales porosos tales como piedra pómez o carbón, en particular carbón activo, cuya superficie esté recubierta con grupos ácido. El recubrimiento se realiza en estos materiales a su vez de forma particularmente preferida con grupos sulfato o fosfato.

15 Debe indicarse que la expresión "óxidos metálicos" comprenderá tanto materiales no modificados como también materiales modificados (por ejemplo, con grupos ácido). El procedimiento es adecuado, en particular, para la conversión y, por lo tanto, la utilización de etanol, pero no está limitado al mismo, puesto que es adecuado también, por supuesto, para la conversión de alcoholes superiores tales como propanol o butanol. Frecuentemente, se utilizan materiales de partida que contienen mezclas de alcoholes. Estas pueden presentar, por ejemplo, una determinada proporción (por ejemplo, por lo menos el 10% en peso, preferentemente por lo menos el 20% en peso, de forma más preferida por lo menos el 50% en peso) de etanol, con respecto al peso de los alcoholes; no obstante, también pueden estar exentas de etanol.

25 La conversión se realiza a por lo menos 300 °C, preferentemente a por lo menos 350 °C, en particular en el caso de la conversión de etanol. Asimismo, se prefiere no sobrepasar el límite superior de 600 °C. La presión mínima será de aproximadamente 220 bar ($2,2 \times 10^7$ Pa). La presión y la temperatura deberán seleccionarse de manera que la solución alcohólica de partida alcance su estado supercrítico y que la mezcla mantenga este estado incluso a lo largo de la modificación de la relación de agua con respecto a alcohol debida a la conversión de alcohol a olefina. Son favorables, dependiendo de la concentración del alcohol, temperaturas de 350 °C o superiores, preferentemente de 400 °C o superiores, respectivamente a presiones de 250 bar o superiores.

30 La concentración de partida del alcohol en la solución acuosa puede variar en un intervalo amplio, que comprende en particular del 5 al 95% en volumen. Los inventores han determinado que los materiales de partida incluso a concentraciones solo relativamente reducidas de alcoholes pueden hacerse reaccionar bien, (por ejemplo en el intervalo de 10 a 500 g/l, de forma particularmente preferida en el intervalo de 15 a 300 g/l).

35 El contenido de agua de la solución no es crítico y puede variar en intervalos amplios. No obstante, debe indicarse que eventualmente puede ser relativamente reducido, dado que son suficientes ya cantidades catalíticas. Generalmente, sin embargo, debería constituir por lo menos el 1, o mejor, el 2% en peso de la solución. La solución de alcohol acuosa puede contener otros componentes que contienen carbono líquidos (disueltos), tales como ácidos orgánicos, que pueden ser, por ejemplo, productos secundarios de una reacción previa fermentativa o petroquímica. A este respecto, la naturaleza de estos componentes y el contenido de carbono total en la solución no están limitados.

45 El tiempo de contacto del alcohol con el catalizador y, por lo tanto, el tiempo de permanencia en las condiciones indicadas es de entre 5 y 300 s. Concentraciones más reducidas tienden a acortar el periodo de permanencia aún más, de manera que el procedimiento puede llevarse a cabo con tiempos de contacto/de permanencia generalmente no superiores a 100 s, pudiendo observarse resultados superiores simultáneamente tanto con respecto a la conversión total como también a la especificidad. Son particularmente favorables tiempos de permanencia de 10 a 80 s, siendo entre los mismos particularmente preferidos tiempos de permanencia de 20 a 35 s, y en particular en combinación con las presiones y/o las temperaturas indicadas anteriormente. Este periodo de permanencia reducido posibilita particularmente que el procedimiento pueda diseñarse como un procedimiento en continuo con un rendimiento elevado.

55 La separación de las fases gaseosa y líquida se lleva a cabo aun preferentemente bajo presión. Así, después de la reacción la olefina se encuentra aún bajo presión y puede hacerse reaccionar adicionalmente o descargarse.

60 Si permanece alcohol residual, así como, dado el caso, dialquíter formado, en la fase líquida, la corriente de producto puede recircularse al reactor, por ejemplo en forma de una mezcla con material de partida nuevo, para lograr una conversión adicionalmente mejorada.

65 El procedimiento según la invención es adecuado, en particular, para la utilización de biomateriales tratados fermentativamente o soluciones que contienen alcohol que se obtienen en la industria química (por ejemplo, en la industria petroquímica). Los sólidos eventualmente presentes tales como materiales celulósicos deberían haberse separado previamente para evitar una carbonización innecesaria y, por lo tanto, la inactivación del catalizador. El medio elegido para ello es frecuentemente una evaporación de una etapa (destilación instantánea). Las sales disueltas, en general, no interfieren, siempre que en las condiciones de reacción se

ajuste un valor del pH ácido, pero esencialmente no se transfieren conjuntamente a la evaporación de una etapa. A este respecto, el procedimiento según la invención presenta una ventaja clara con respecto a la deshidratación en fase gaseosa anteriormente habitual, dado que para esta debe realizarse la purificación de la mezcla de partida por medio de una rectificación compleja.

5 En comparación con la deshidratación clásica en fase gaseosa, se obtienen con la invención las ventajas siguientes:

- 10 - Eliminación de la rectificación de varias etapas para concentrar alcoholes producidos fermentativamente
- Mejora del rendimiento espacio-tiempo debido a la reacción en fase comprimida
- Requerimientos de energía en el proceso más reducidos, dado que no es necesario llevar a cabo una evaporación, solo calentamiento
- 15 - La olefina se encuentra después de la reacción a presión elevada; eliminación de la compresión de gas
- Eliminación de los costes de transporte y de almacenamiento para, por ejemplo, etileno, dado que puede producirse directamente cerca del consumidor (por ejemplo cerca de las plantas de fabricación que no disponen de red de tuberías y, por lo tanto, no tienen acceso directo a, por ejemplo, etileno o propileno).
- 20 - El proceso desarrollado puede realizarse en instalaciones pequeñas, de manera que no es necesaria una conexión de tuberías.

25 Algunos experimentos de los inventores de la presente solicitud con ácidos líquidos conducen a resultados que son parcialmente diametralmente opuestos a los resultados de la literatura, o por lo menos, no obstante, no eran los esperados, en particular con respecto a la relación de rendimiento y especificidad (véase, por ejemplo el ejemplo 2 (que no representa la invención); en consecuencia el ácido sulfúrico como catalizador posee una especificidad esencialmente más reducida para la conversión de etanol que para la conversión de propanol publicada). A este respecto, el problema planteado también en el estado de la técnica con respecto a la agresividad del ácido sulfúrico y su actividad sobre las paredes del recipiente puede tener posiblemente un papel destacado. Dado que Watanabe *et al.* investigaron la deshidratación de propanol, tanto con ácidos líquidos como también con óxidos sólidos, y los resultados que se lograron al utilizar catalizadores sólidos fueron ligeramente peores que con los ácidos, no se podría esperar que la deshidratación de la "nuez dura" etanol discurriera exitosamente sobre catalizadores sólidos ácidos. No obstante, los inventores de la presente solicitud han determinado que la conversión de etanol en caso de utilizar ácido sulfúrico y catalizadores sólidos es aproximadamente igual y en algunos casos muy superior y la especificidad (y con ello el rendimiento selectivo de etileno) utilizando óxido de aluminio aumenta, sin embargo, en más de 10 veces. Además, pudieron establecer que las condiciones de reacción con presiones/temperaturas claramente en la región supercrítica, por ejemplo 40 temperaturas ≥ 380 °C y/o presiones ≥ 240 bar, la conversión aumenta claramente, mientras que la selectividad se reduce en algún grado. Otro aumento de la conversión se produce cuando en lugar de óxido de aluminio se utiliza dióxido de circonio o dióxido de titanio. Con la utilización de catalizadores modificados con ácido se consigue una selectividad de etileno elevada.

45 Estos resultados fueron totalmente sorprendentes. En primer lugar, este conocimiento posibilita, no obstante, una deshidratación exitosa en forma de un procedimiento en continuo sobre un catalizador de lecho fijo. En una forma preferida la conversión discurre de la forma siguiente; en la figura 1 se muestra un esquema de una instalación adecuada para ello: Una solución alcohólica acuosa que fue obtenida, por ejemplo, mediante procesos fermentativos y petroquímicos, se comprime en primer lugar desde una alimentación tal como el recipiente de alimentación 1 por medio de una bomba (en este caso una bomba de alta presión 2) a por lo menos 50 220 bar o uno de los intervalos de presión preferidos mencionados anteriormente. La solución se lleva a temperaturas de entre preferentemente 350 a 600 °C, lo que puede producirse utilizan un intercambiador de calor a contracorriente 3 y/o un sobrecalentador 4. Para poner en marcha la instalación puede utilizarse, por ejemplo, la derivación 5. La solución de reacción supercrítica se hace reaccionar en un reactor 6, que puede operar 55 adiabáticamente o de forma isoterma, sobre un lecho fijo, por ejemplo, una carga, de catalizador. Naturalmente, también sería posible un material catalizador monolítico. El lecho fijo de catalizador, que generalmente se carga como es habitual en la técnica, abarca preferentemente el volumen total del reactor. Esto tiene varias ventajas. Por una parte se logra de esta forma un flujo de corriente uniforme del reactor. Por otra parte, la solución de reacción durante el periodo de permanencia total en el reactor se expone al contacto con el catalizador en las 60 condiciones de presión y temperaturas predominantes en el mismo.

Como alternativa puede utilizarse, por ejemplo, también una cascada de reactores para aumentar la selectividad. El tiempo de permanencia en el reactor es en este caso de 5 a 300 s. Como catalizadores pueden utilizarse los catalizadores mencionados anteriormente, dado el caso también en forma de mezclas o materiales de soporte 65 modificados con ácido. Después de abandonar la porción del reactor, la corriente de producto alcanza preferentemente un refrigerador 7, de forma favorable a través del intercambiador de calor a contracorriente

mencionado. En el refrigerador se realiza un enfriamiento, por ejemplo a menos de 50 °C, manteniéndose, no obstante, la presión. Del refrigerador se conduce la mezcla bifásica a un separador 8, en el que se realiza la separación de la mezcla proporcionando una fase gaseosa de olefina bruta 9 y un fase líquida acuosa 10. La fase gaseosa puede someterse a una purificación adicional, tal como se conoce en el estado de la técnica.

5 La conversión mencionada anteriormente se llevó a cabo, entre otros, sobre los catalizadores siguientes, que se produjeron mediante un procedimiento de impregnación:

- 10 Cat 01 carbón activo + H₂SO₄ (calcinado en atmósfera de nitrógeno)
- Cat 02 carbón activo + H₃PO₄ (calcinado en atmósfera de nitrógeno)
- Cat 03 Al₂O₃ + H₂SO₄
- Cat 04 Al₂O₃ + H₃PO₄
- Cat 05 TiO₂ + H₂SO₄
- Cat 06 TiO₂ + H₃PO₄
- 15 Cat 07 ZrO₂ + H₂SO₄
- Cat 08 ZrO₂ + H₃PO₄

Estos catalizadores pueden producirse por ejemplo según el procedimiento descrito a continuación y/o utilizando el dispositivo representado en la figura 2. A este respecto, un matraz (en este caso un matraz de Schlenk) se evacua con una bomba de vacío para asegurar que antes de impregnar el sólido con ácidos se elimine todo el oxígeno capilar del material catalizador. Como indicador de vacío se puede utilizar un frasco de lavado de gases lleno de agua. Si la formación de burbujas de gas en el tubo de inmersión del frasco de lavado de gases se reduce, puede asegurarse que se logra el máximo vacío posible. Además, el baño de agua impide la descarga de partículas más finas. Después de lograr el vacío puede disponerse la alimentación de ácido en el recipiente de reacción; el vacío debería continuar presente. Mediante la dispersión del sólido catalizador en ácido sulfúrico (por ejemplo, 1 N) o ácido fosfórico (por ejemplo, 1 N) se logran centros de ácido sulfúrico o fosfórico sobre las superficies de las partículas. Después de un periodo de acción, que puede durar, por ejemplo, entre 0,5 y 2 horas y que preferentemente es de aproximadamente 1 hora, el vacío puede eliminarse y el contenido del matraz vaciarse a través de un filtro (por ejemplo un filtro banda azul). El residuo del filtro se seca, por ejemplo, durante 24 horas a aproximadamente 105 °C en la cabina de secado, y posteriormente se calcina, por ejemplo durante 24 horas a 500 °C.

Para preparar fosfatos metálicos y semimetálicos se hacen reaccionar los compuestos metálicos y semimetálicos correspondientes, por ejemplo óxidos, ácidos, cloruros u oxiclорuros, con ácido fosfórico. Algunos ejemplos de cationes adecuados son titanio, circonio y aluminio. Para reacciones a escala de laboratorio, pueden pesarse para ello de forma adecuada de aproximadamente 5 a 50 g del compuesto metálico o semimetálico y transferirlo a un recipiente de reacción. Al mismo se añade una masa sobreestequiométrica de ácido ortofosfórico al 85% (u otro ácido fosfórico) y la mezcla de reacción se provee para una mejor homogeneidad y capacidad de mezclado adicionalmente de agua desionizada (preferentemente en una cantidad de como máximo el 50% del ácido fosfórico). El recipiente de reacción, así como también el control de la reacción, se diferencian para reacciones exotérmicas y endotérmicas. Las reacciones exotérmicas se llevan a cabo en un matraz redondo calentado en estado de ebullición con refrigeración de reflujo, las reacciones exotérmicas en un vaso de precipitados enfriado. La temperatura de ebullición se encuentra entre aproximadamente 90 °C y 110 °C. El periodo de reacción para la conversión química a fosfatos es, a este respecto, de una forma favorable en cada caso de aproximadamente 4 horas en el intervalo de temperatura elegido.

Al terminar el periodo de reacción las soluciones se templan a temperatura ambiente. Según el tipo del anión del material de partida puede ser necesaria una segunda reacción para la neutralización de ácido inorgánico producido y simultáneamente la precipitación del fosfato. Por ejemplo, en caso de utilizar un material de partida que contiene cloruro, se neutraliza el ácido clorhídrico resultante con NaOH. A continuación el producto se filtra al vacío, por ejemplo, a través de un filtro para precipitados finos. Preferentemente, a este respecto, se utiliza un filtro banda azul.

El residuo de filtro obtenido se libera del agua superficial, por ejemplo durante 24 horas a 105 °C en la cabina de secado. Preferentemente, a continuación, el fosfato se calcina, por ejemplo, a temperatura aumentada en un horno de mufla. A este respecto, se elimina el agua capilar y de cristalización, con lo que el catalizador obtiene su actividad. Mediante mediciones de la superficie específica y su correlación con la actividad catalítica se ha demostrado que es particularmente favorable para ello un intervalo de temperatura de entre aproximadamente 300 °C y 1100 °C. La calidad de la preparación de catalizador puede determinarse, por ejemplo, gravimétricamente. También el porcentaje del recubrimiento de la superficie con grupos ácido se puede determinar, dado el caso, con respecto al recubrimiento máximo posible. El material, que frecuentemente se ha aglomerado con la calcinación, se tritura a continuación en un mortero.

A continuación se explicará la invención con más detalle por medio de ejemplos.

65

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

5 En una instalación tal como se representa en la figura 1 se rellenó el reactor totalmente con 150 ml de SiC como material de soporte para lograr un perfil de corriente constante. Como material de partida se hizo reaccionar una solución etanólica al 25% en agua a una temperatura de reacción de 400 °C y a una presión de 250 bar. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 20 s. A este respecto, se logró una conversión del 21,8% con una selectividad de etileno del 29,7%.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

10 Se repitió el ejemplo 1 con la modificación de que se añadieron algunas gotas de ácido sulfúrico al 98% en peso a la solución etanólica antes de la entrada del reactor. A este respecto, se logró una conversión del 89,7% con una selectividad de etileno del 6,8%.

Ejemplo 3

15 Se repitió el ejemplo 1 con la modificación de que el reactor, en lugar de SiC, como material de partida contenía gránulos de γ -Al₂O₃. A este respecto, se logró una conversión del 23,3% con una selectividad de etileno del 91,5%.

Ejemplo 4

20 Se repitió el ejemplo 3 con la modificación de que el periodo de permanencia fue de 30 s. A este respecto, se logró una conversión del 92,5% con una selectividad de etileno del 97,6%.

Ejemplo 5

25 En una instalación tal como se representa en la figura 1 se rellenó el reactor con 44 ml de ZrO₂ (tetragonal) como material catalizador. Como material de partida se hizo reaccionar una solución etanólica al 39% en agua a una temperatura de reacción de 357 °C y a una presión de 230 bar. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 64 s. A este respecto, se logró una conversión del 56,7% con una selectividad de etileno del 73,8%.

Ejemplo 6

35 En una instalación tal como se representa en la figura 1 se rellenó el reactor con 28 ml de γ -Al₂O₃ como material catalizador. Como material de partida se hizo reaccionar una solución etanólica al 39% en agua a una temperatura de reacción de 357 °C y a una presión de 230 bar. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 75 s. A este respecto, se logró una conversión del 47,9% con una selectividad de etileno del 70,4%.

Ejemplo 7

40 En una instalación tal como se representa en la figura 1 se rellenó el reactor con 33 ml de TiO₂ (anatasa) como material catalizador. Como material de partida se hizo reaccionar una solución etanólica al 39% en agua a una temperatura de reacción de 357 °C y a una presión de 230 bar. El tiempo de permanencia en el reactor fue de 72 s. A este respecto, se logró una conversión del 87,9% con una selectividad de etileno del 11,5%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción en continuo de una o varias olefinas a partir de una solución acuosa del o de los alcoholes correspondientes, siendo los alcoholes seleccionados de entre etanol, propanol y butanol, que comprende las etapas siguientes:
- proporcionar una solución acuosa libre de sólidos del o de los alcoholes,
- conducir dicha solución a través de un reactor, que está lleno de un catalizador de lecho fijo, de manera que la solución entre en contacto con el catalizador al pasar a través del reactor, a una temperatura de por lo menos 300 °C y a una presión de por lo menos 220 bar en una combinación de temperatura-presión tal que haga reaccionar el o los alcoholes en condiciones supercríticas, estando el tiempo de permanencia de la solución en el reactor comprendido entre 5 y 300 segundos, y
- transferir la mezcla bifásica resultante a un separador, en el que se realiza la separación de la mezcla en una fase gaseosa de olefina bruta y una fase líquida acuosa,
- en el que el catalizador se selecciona de entre óxidos metálicos, que tengan las propiedades de un ácido de Brønstedt, fosfatos metálicos o semimetálicos insolubles, así como materiales porosos, seleccionados de entre piedra pómez y carbón, cuya superficie está recubierta con grupos ácido inorgánicos, siendo los óxidos metálicos óxidos de cationes del 3^{er} grupo principal y del 4^o al 6^o grupo secundario de la tabla periódica y en el que la expresión "óxidos metálicos" designa materiales no modificados y modificados con grupos ácido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el periodo de permanencia de la solución en el reactor está comprendido entre 5 y 100 segundos, y preferentemente entre 10 y 80 segundos.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el reactor está totalmente lleno de una carga de catalizador.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la superficie del catalizador presenta unos grupos ácido inorgánicos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador de lecho fijo se selecciona de entre óxidos de cationes del 3^{er} grupo principal, así como del 4^o al 6^o grupo secundario de la tabla periódica, cuya superficie está recubierta con grupos ácido inorgánicos.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador de lecho fijo se selecciona de entre óxidos de aluminio, de circonio y de titanio, cuya superficie está preferentemente recubierta con grupos ácido inorgánicos, materiales porosos seleccionados de entre piedra pómez o carbón, cuya superficie está recubierta con grupos sulfato o fosfato y fosfatos metálicos.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el catalizador de lecho fijo se selecciona de entre fosfato de aluminio, fosfato de circonio, óxido de aluminio fosfatado, óxido de titanio fosfatado, óxido de circonio fosfatado, carbón fosfatado, piedra pómez fosfatada, óxido de circonio sulfatado, óxido de titanio sulfatado, carbón sulfatado, piedra pómez sulfatada y óxido de aluminio sulfatado.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa del o de los alcoholes presenta etanol, propanol o butanol como único alcohol o como uno de los alcoholes en una cantidad de por lo menos el 10% en peso, preferentemente de por lo menos el 20% en peso, de forma más preferida de por lo menos el 50% en peso, con respecto al peso total de los alcoholes presentes.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa del o de los alcoholes presenta etanol como único alcohol o como uno de los alcoholes en una cantidad de por lo menos el 10% en peso, preferentemente de por lo menos el 20% en peso, de forma más preferida de por lo menos el 50% en peso, con respecto al peso total de los alcoholes presentes.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la temperatura es por lo menos de 350 °C y preferentemente de 400 °C o más y/o la presión es preferentemente de 250 bar o más.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la concentración de partida del o de los alcoholes en la solución acuosa es del 5 al 95% (peso/volumen), preferentemente del 15 al 30% (peso/volumen).
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la solución acuosa es enfriada después de abandonar el reactor que contiene el catalizador en lecho fijo mientras se encuentra aún bajo presión, produciéndose una separación de fase gaseosa y fase líquida de manera que la olefina resultante

se continúe manteniendo bajo presión.

- 5 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la fase líquida acuosa resultante es mezclada con una solución nueva del o de los alcoholes después de la separación de la fase gaseosa de olefina bruta y es conducida de nuevo al reactor conjuntamente con la misma, estando el periodo de permanencia de la solución en el reactor comprendido entre 5 y 100 segundos y preferentemente entre 10 y 80 segundos.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que como solución acuosa alcohólica se utiliza una solución, que fue obtenida a partir de biomateriales tratados fermentativamente o de materiales que contienen alcohol que se obtienen en la industria química, preferentemente en la industria petroquímica.
- 15 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el calentamiento de la solución alcohólica acuosa se realiza con la ayuda de un intercambiador de calor a contracorriente, en el que la solución alcohólica es conducida a contracorriente con respecto a la solución que abandona el reactor.

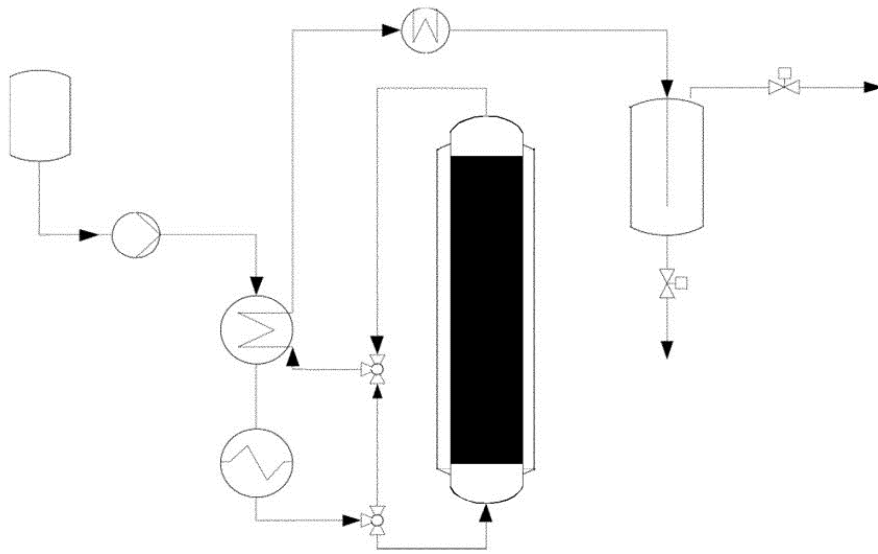


Fig. 1

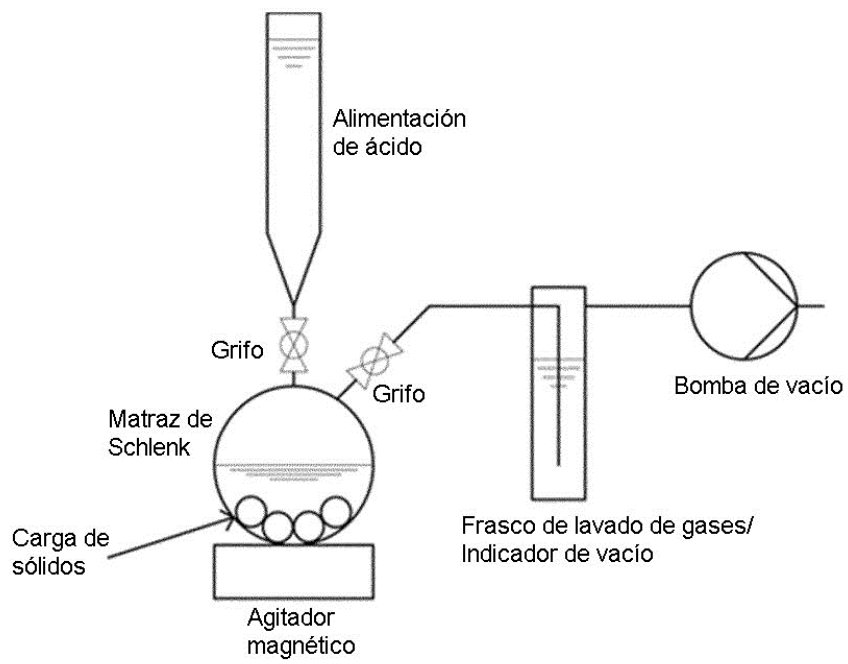


Fig. 2