

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 705 230**

51 Int. Cl.:

<b>C07C 1/24</b>	(2006.01)
<b>C07C 11/04</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/65</b>	(2006.01)
<b>B01J 29/90</b>	(2006.01)
<b>C25D 7/06</b>	(2006.01)
<b>C25D 17/00</b>	(2006.01)
<b>C23C 18/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2011 PCT/EP2011/050855**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2011 WO11089235**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2011 E 11700676 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 2526078**

54 Título: **Deshidratación de alcoholes con un silicato cristalino con una baja proporción de Si/Al**

30 Prioridad:

**26.01.2010 EP 10151633**  
**22.01.2010 EP 10151355**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.03.2019**

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY**  
**(100.0%)**  
**Zone Industrielle C**  
**7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**MINOUX, DELPHINE;**  
**NESTERENKO, NIKOLAI;**  
**ADAM, CINDY;**  
**VAN DONK, SANDER y**  
**VERMEIREN, WALTER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 705 230 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**

Deshidratación de alcoholes con un silicato cristalino con una baja proporción de Si/Al

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a la deshidratación de al menos un alcohol con un silicato cristalino con una baja proporción de Si/Al para fabricar la correspondiente olefina. El limitado suministro y el creciente coste del petróleo en bruto ha impulsado la investigación de procedimientos alternativos para la producción de productos hidrocarbonados tales como el etileno. El etanol puede obtenerse mediante la fermentación de carbohidratos. La formación de materia orgánica a partir de organismos vivos, la biomasa, es la fuente de energía renovable más importante del mundo.

**Antecedentes de la invención**

10 El documento US4.727.214 describe un procedimiento para la conversión del etanol anhidro o acuoso en etileno por medio de un catalizador de tipo zeolita cristalina, teniendo dicho catalizador, por un lado, unos canales o poros formados por ciclos o anillos de átomos de oxígeno que tienen 8 y/o 10 elementos o miembros, por otro lado, una proporción atómica de Si/Al de menos de aproximadamente 20. En los ejemplos, la proporción atómica de Si/Al de la FER usada es de entre 5 y 20, la temperatura es de entre 217 y 280 °C, y la WHSV es de 2,5 h<sup>-1</sup>.

15 El documento JP 2009-215244 A, publicado el 24 de septiembre de 2009, se refiere a un procedimiento para la producción de etileno poniendo en contacto etanol con un catalizador de H-FER, que tiene una Si/Al atómica de entre 3 y 20, más específicamente de entre 4 y 10, un contenido tanto en sodio como en potasio del 0,1 % en peso o menos, más específicamente del 0,005 % en peso o menos, la temperatura varía entre 200 y 300 °C, la presión entre 10 y 100 bar, y la WHSV entre 0,1 y 10 h<sup>-1</sup>. En los ejemplos, la estimación de la reacción del etanol se consigue mediante un procedimiento de reacción por pulso gaseoso mediante el uso de un cromatógrafo de gases. En los ejemplos, la temperatura es de 260 °C o inferior.

El documento WO 2009-098262 (en una primera realización) se refiere a un procedimiento para la deshidratación de un alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono para la fabricación de la correspondiente olefina, que comprende:

25 la introducción en un reactor de una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en unas condiciones eficaces para la deshidratación de al menos una porción del alcohol para la fabricación de una olefina,  
30 la recuperación a partir de dicho reactor de una corriente (B) que contiene la olefina, en el que el catalizador es:

- un silicato cristalino que tiene una proporción de Si/Al de al menos aproximadamente 100, o
- un silicato cristalino desaluminado, o
- una zeolita modificada con fósforo,

35 la WHSV del alcohol es de al menos 2 h<sup>-1</sup>,  
la temperatura varía entre 280 °C y 500 °C.

El documento WO 2009-098262 (en una segunda realización) se refiere a un procedimiento para la deshidratación de un alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono para la fabricación de la correspondiente olefina, que comprende:

40 la introducción en un reactor de una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en unas condiciones eficaces para la deshidratación de al menos una porción del alcohol para la fabricación de una olefina,  
la recuperación a partir de dicho reactor de una corriente (B) que contiene la olefina,  
45 en el que el catalizador es una zeolita modificada con fósforo, la temperatura varía entre 280 °C y 500 °C.

Ahora se ha descubierto que la deshidratación de al menos un alcohol en la correspondiente olefina hecha con: un silicato cristalino del tipo FER que tiene una Si/Al que varía entre 25 y 90, tiene muchas ventajas. Dicha deshidratación se lleva a cabo con una WHSV de al menos 4 h<sup>-1</sup> y a una temperatura de entre 280 y 600 °C.

50 A modo de ejemplo, en la deshidratación de etanol con una ferrierita que tiene una proporción de Si/Al de entre 10 y 90 y con una WHSV de al menos 4 h<sup>-1</sup> para la fabricación de etileno, la conversión del etanol es de al menos el 98 % y a menudo del 99 %, ventajosamente el rendimiento del etileno es de al menos el 97 %, la selectividad del etileno es de al menos el 96 %, y a menudo del 97 %, y la pureza del etileno es de al menos el 99 % y a menudo del 99,8 %.

La conversión del etanol es la proporción (etanol introducido en el reactor - etanol que sale del reactor) / (etanol

introducido en el reactor).

El rendimiento del etileno es la proporción, sobre una base de carbono, (etileno que sale del reactor) / (etanol introducido en el reactor).

5 La selectividad del etileno es la proporción, sobre una base de carbono, (etileno que sale del reactor) / (etanol convertido en el reactor).

10 La pureza del etileno es la proporción, sobre una base de carbono, (etileno que sale del reactor) / (etileno + etano que salen del reactor). Significa que la pureza del etileno es el porcentaje de etileno, sobre una base de carbono, presente en el corte de C<sub>2</sub>, que contiene compuestos cercanos a la ebullición, recuperado de la corriente que sale del reactor. El corte de C<sub>2</sub> no comprende el etanol ni el acetaldehído sin convertir, si los hubiera. Las mismas definiciones se aplican, *mutatis mutandis*, al alcohol y a la olefina.

### **Breve resumen de la invención**

La presente invención (en una primera realización) se refiere a un procedimiento para la deshidratación de un alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono para la fabricación de la correspondiente olefina, que comprende:

15 la introducción en un reactor de una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en unas condiciones eficaces para la deshidratación de al menos una porción del alcohol para la fabricación de una olefina,

la recuperación a partir de dicho reactor de una corriente (B) que contiene la olefina, en el que

20 el catalizador es un silicato cristalino del tipo FER que tiene una Si/Al que varía entre 25 y 90, la WHSV del alcohol es de al menos 4 h<sup>-1</sup> y la temperatura varía entre 280 y 600 °C.

Merece la pena destacar que puede obtenerse un silicato cristalino que tiene una proporción atómica de Si/Al por debajo de 100, según la invención, mediante una síntesis sin someterlo a una desaluminación por cualquier medio.

### **Descripción detallada de la invención**

25 **En lo que se refiere a la corriente (A)**, el alcohol es cualquier alcohol siempre que pueda ser deshidratado hasta la correspondiente olefina. A modo de ejemplo pueden mencionarse los alcoholes que tienen entre 2 y 10 átomos de carbono. Ventajosamente, la invención es de interés para el etanol, el propanol, el butanol y el feniletanol.

30 El alcohol puede ser sometido a una deshidratación solo o en una mezcla con un medio inerte. El componente inerte es cualquier componente siempre que no afecte negativamente al catalizador. Debido a que la deshidratación es endotérmica, el componente inerte puede usarse para aportar energía. El componente inerte puede seleccionarse entre hidrocarburos saturados que tienen hasta 10 átomos de carbono, naftenos, nitrógeno y CO<sub>2</sub>. Ventajosamente, es un hidrocarburo saturado o una mezcla de hidrocarburos saturados que tienen entre 3 y 7 átomos de carbono, más ventajosamente que tienen entre 4 y 6 átomos de carbono y preferentemente es pentano. Un ejemplo de componente inerte puede ser cualquier compuesto saturado individual, una mezcla sintética de los compuestos saturados individuales, así como algunas corrientes de refinería equilibradas, como nafta de destilación directa, butanos, etc. Ventajosamente, el componente inerte es un hidrocarburo saturado que tiene entre 3 y 6 átomos de carbono y preferentemente es pentano. Las proporciones ponderales del alcohol, el agua y el componente inerte son respectivamente, por ejemplo, de 5-100/0-95/0-95 (siendo el total de 100). La corriente (A) puede ser líquida o gaseosa.

40 **En lo que se refiere al reactor**, puede ser un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil o un reactor de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido típico es el del tipo FCC usado para el craqueo catalítico en lecho fluido en la refinería de petróleo. Un reactor de lecho móvil típico es el del tipo de reformado catalítico continuo. La deshidratación puede llevarse a cabo de forma continua en una configuración de reactor de lecho fijo mediante el uso de un par de reactores "swing" en paralelo. Se ha averiguado que los diversos catalizadores preferidos de la presente invención muestran una elevada estabilidad. Esto permite que el procedimiento de deshidratación se lleve a cabo de forma continua en dos reactores "swing" en paralelo, en los que cuando un reactor está funcionando, el otro reactor está experimentando una regeneración del catalizador. El catalizador de la presente invención también puede ser regenerado varias veces.

50 **En lo que se refiere a la presión**, puede ser cualquier presión, pero es más fácil y económico operar a una presión moderada. A modo de ejemplo, la presión del reactor varía entre 0,5 y 30 bares absolutos (entre 50 kPa y 3 MPa), ventajosamente entre 0,5 y 5 bares absolutos (entre 50 kPa y 0,5 MPa), más ventajosamente entre 1,2 y 5 bares absolutos (entre 0,12 MPa y 0,5 MPa) y preferentemente entre 1,2 y 4 bares absolutos (entre 0,12 MPa y 0,4 MPa). Ventajosamente, la presión parcial del alcohol es de entre 1,2 y 4 bares absolutos (entre 0,12 MPa y 0,4 MPa), más ventajosamente es de entre 1,2 y 3,5 bares absolutos (0,35 MPa).

55 **En lo que se refiere a la temperatura**, y a la primera realización, varía entre 280 °C y 600 °C, ventajosamente entre 300 °C y 580 °C, más ventajosamente entre 350 °C y 580 °C. En lo que se refiere a la temperatura y la segunda realización, varía entre 320 °C y 600 °C, ventajosamente entre 320 °C y 580 °C, más ventajosamente entre 350 °C y

580 °C.

Estas temperaturas de la reacción se refieren sustancialmente a la temperatura media del lecho del catalizador. La deshidratación del etanol es una reacción endotérmica y requiere el aporte de calor de reacción con objeto de mantener la actividad del catalizador lo suficientemente alta y desplazar el equilibrio termodinámico hacia unos niveles de conversión lo suficientemente altos.

En el caso de los reactores de lecho fluido: (i) para los lechos fluidos estacionarios sin circulación de catalizador, la temperatura de reacción es sustancialmente homogénea a lo largo del lecho del catalizador; (ii) en el caso de lechos fluidos en circulación, en los que el catalizador circula entre una sección de reacción de conversión y una sección de regeneración del catalizador, dependiendo del grado de retromezcla del catalizador, la temperatura en el lecho del catalizador se aproxima a las condiciones homogéneas (un lote de retromezcla) o se aproxima a las condiciones de flujo de taponamiento (prácticamente sin retromezcla) y por lo tanto, se instalará un perfil de temperatura decreciente según se produce la reacción.

En el caso de los reactores de lecho fijo o de los reactores de lecho móvil, se instalará un perfil de temperatura decreciente según se produce la conversión del alcohol. Con objeto de compensar la caída en la temperatura, y consecuentemente la disminución en la actividad del catalizador o la aproximación al equilibrio termodinámico, puede introducirse calor de reacción mediante el uso de varios lechos de catalizador en serie con un intercalentamiento del efluente del reactor del primer lecho a unas temperaturas más altas, y la introducción del efluente caliente en un segundo lecho del catalizador, etc. Cuando se usan reactores de lecho fijo, puede usarse un reactor multi-tubular en el que el catalizador se carga en tubos con unos diámetros más pequeños que están instalados en la cubierta del reactor. En el lado de la cubierta se introduce un medio de calentamiento que proporciona el calor de reacción necesario mediante la transferencia de calor a través de la pared de los tubos del reactor hacia el catalizador.

**En lo que se refiere a la WHSV del alcohol**, y a la primera realización, varía ventajosamente entre 4 y 20 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 5 y 15 h<sup>-1</sup>, más preferentemente entre 7 y 12 h<sup>-1</sup>. En lo que se refiere a la segunda realización varía ventajosamente entre 2 y 20 h<sup>-1</sup>, más ventajosamente entre 4 y 20 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 5 y 15 h<sup>-1</sup>, más preferentemente entre 7 y 12 h<sup>-1</sup>.

**En lo que se refiere a la corriente (B)**, comprende esencialmente agua, la olefina, el componente inerte (si lo hubiera) y el alcohol sin convertir. Se supone que dicho alcohol sin convertir debe ser el menos posible. La olefina es recuperada mediante un medio de fraccionamiento habitual. Ventajosamente, el componente inerte, si lo hubiera, es reciclado en la corriente (A) así como el alcohol sin convertir, si lo hubiera. El alcohol sin convertir, si lo hubiera, es reciclado al reactor en la corriente (A).

**En lo que se refiere al catalizador**, es un silicato cristalino del grupo FER (ferrierita, FU-9, ZSM-35).

El silicato cristalino de estructura FER (ferrierita, FU-9, ZSM-35) puede ser el precursor laminar que se transforma en la FER mediante calcinaciones.

El silicato cristalino es tal que la proporción de Si/Al varía entre 25 y 90, y mucho más preferentemente entre 30 y 90.

La acidez del catalizador puede ser determinada mediante la cantidad de amoniaco residual en el catalizador después del contacto del catalizador con amoniaco, que se adsorbe al sitio ácido del catalizador, con la subsiguiente desorción del amonio a una temperatura elevada, medida mediante un análisis termogravimétrico diferencial.

El silicato cristalino puede ser sometido a diversos tratamientos antes de su uso en la deshidratación, que incluyen un intercambio iónico, una modificación con metales (de una forma no restrictiva, elementos alcalinos, alcalinotérreos, de transición o de tierras raras), una pasivación de la superficie externa, una modificación con compuestos de P, una vaporización, un tratamiento con ácido u otros procedimientos de desaluminación, o una combinación de los mismos.

En una realización específica, el silicato cristalino es vaporizado para eliminar el aluminio de la red cristalina del silicato. El tratamiento con vapor se lleva a cabo a una temperatura elevada, preferentemente en el intervalo de entre 425 y 870 °C, más preferentemente en el intervalo de entre 540 y 815 °C y a la presión atmosférica, y a una presión parcial de agua de entre 13 y 200 kPa. Preferiblemente, el tratamiento con vapor se lleva a cabo en una atmósfera que comprende entre un 5 y un 100 % de vapor. La atmósfera de vapor contiene preferentemente entre un 5 y un 100 % en volumen de vapor, con entre un 0 y un 95 % en volumen de un gas inerte, preferentemente nitrógeno. Una atmósfera más preferida comprende un 72 % en volumen de vapor y un 28 % en volumen de nitrógeno, es decir, 72 kPa de vapor a una presión de una atmósfera. El tratamiento con vapor se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de entre 1 y 200 horas, más preferentemente de entre 20 horas y 100 horas. Como se ha establecido anteriormente, el tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la red cristalina de silicato, mediante la formación de alúmina.

En una realización más específica, el silicato cristalino es desaluminado mediante el calentamiento del catalizador

en vapor para eliminar el aluminio de la red cristalina del silicato y extraer el aluminio del catalizador poniendo en contacto el catalizador con un agente complejante del aluminio, para eliminar de los poros de la red la alúmina depositada en la misma durante la etapa de vaporización, para aumentar así la proporción atómica de silicio/aluminio del catalizador. Según la presente invención, el silicato cristalino disponible comercialmente se modifica mediante un procedimiento de vaporización que reduce el aluminio tetraédrico en la red cristalina de silicato y convierte los átomos de aluminio en aluminio octaédrico en forma de alúmina amorfa. Aunque en la etapa de vaporización los átomos de aluminio son eliminados químicamente de la estructura de red cristalina de silicato para formar partículas de alúmina, esas partículas causan una obstrucción parcial de los poros o los canales de la red. Esto podría inhibir el procedimiento de deshidratación de la presente invención. Consecuentemente, después de la etapa de vaporización, el silicato cristalino se somete a una etapa de extracción en la que la alúmina amorfa se elimina de los poros y el volumen del microporo se recupera, al menos parcialmente. La eliminación física, mediante una etapa de lixiviado, de la alúmina amorfa de los poros mediante la formación de complejos de aluminio solubles en agua, produce el efecto global de desaluminación del silicato cristalino. De esta forma, mediante la eliminación del aluminio de la red cristalina de silicato, y eliminando después la alúmina formada a partir de la misma en los poros, el procedimiento aspira a conseguir una desaluminación sustancialmente homogénea a lo largo de la totalidad de las superficies de los poros del catalizador. Esto reduce la acidez del catalizador. La reducción en la acidez se produce idealmente sustancialmente homogéneamente a lo largo de los poros definidos en la red cristalina de silicato. Después del tratamiento con vapor, se lleva a cabo un procedimiento de extracción con objeto de desaluminar el catalizador mediante una lixiviación. El aluminio se extrae preferentemente a partir del silicato cristalino mediante un agente complejante que tiende a formar un complejo soluble con la alúmina. El agente complejante está preferentemente en una solución acuosa del mismo. El agente complejante puede comprender un ácido orgánico tal como ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido nitrilotriacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tricloroacético ácido trifluoroacético o una sal de dicho ácido (por ejemplo, la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de dichos ácidos o sales. El agente complejante puede comprender un ácido inorgánico tal como ácido nítrico, ácidos halogenados, ácido sulfúrico, ácido fosfórico o las sales de dichos ácidos o una mezcla de dichos ácidos. El agente complejante también puede comprender una mezcla de dichos ácidos orgánicos e inorgánicos o de sus correspondientes sales. El agente complejante del aluminio forma preferentemente un complejo soluble en agua con el aluminio, y en particular elimina la alúmina que se forma durante la etapa de tratamiento con vapor a partir del silicato cristalino. Un agente complejante particularmente preferido puede comprender una amina, preferentemente el ácido etilen diamino tetraacético (EDTA) o una sal del mismo, en particular la sal de sodio del mismo.

Después de la etapa de lixiviación del aluminio, el silicato cristalino puede ser lavado subsiguientemente, por ejemplo, con agua destilada, y después secado, preferentemente a una temperatura elevada, por ejemplo, aproximadamente a 110 °C.

Adicionalmente, si durante la preparación de los catalizadores de la invención se han usado metales alcalinos o alcalinotérreos, el tamiz molecular podría ser sometido a una etapa de intercambio iónico. Convencionalmente, el intercambio iónico se lleva a cabo en soluciones acuosas mediante el uso de sales de amonio o de ácidos inorgánicos.

Después de la etapa de desaluminación, el catalizador es posteriormente calcinado, por ejemplo, a una temperatura de entre 400 y 800 °C a la presión atmosférica durante un periodo de entre 1 y 10 horas.

En otra realización específica, el silicato cristalino se mezcla con un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico, y su moldea con una forma deseada, por ejemplo, en pellas. El aglutinante se selecciona de forma que sea resistente a la temperatura y a las demás condiciones empleadas en el procedimiento de deshidratación de la invención. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado entre arcillas, sílice, silicatos metálicos, óxidos metálicos tales como  $ZrO_2$  y/o metales, o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Si el aglutinante que se usa junto con el silicato cristalino es por sí mismo catalíticamente activo, esto puede alterar la conversión y/o la selectividad del catalizador. Los materiales inactivos del aglutinante pueden servir adecuadamente como diluyentes para controlar la cantidad de conversión, de forma que puedan obtenerse los productos económicamente y ordenados sin el empleo de otro medio para controlar la velocidad de la reacción. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia a la molienda. Esto es debido a que, en su uso comercial, es deseable impedir que el catalizador se desintegre en materiales de tipo pulverulento. Dichos aglutinantes de arcilla o de óxido normalmente se han empleado únicamente con el fin de mejorar la resistencia a la molienda del catalizador. Un aglutinante particularmente preferido para el catalizador de la presente invención comprende sílice. Las proporciones relativas entre el material de silicato cristalino finalmente dividido y la matriz de óxido inorgánico del aglutinante pueden variar ampliamente. Normalmente, el contenido en el aglutinante varía entre el 5 y el 95 % en peso, más normalmente entre el 20 y el 50 % en peso, basado en el peso del catalizador de composite. Dicha mezcla del silicato cristalino y el aglutinante de óxido inorgánico se denomina silicato cristalino formulado. En la mezcla del catalizador con un aglutinante, el catalizador puede estar formulado en pellas, extruido con otras formas o formado en esferas o en un polvo secado por pulverización. Normalmente, el aglutinante y el silicato cristalino se mezclan entre sí mediante un procedimiento de mezcla. En dicho procedimiento, el aglutinante, por ejemplo, la sílice, en forma de un gel, se mezcla con el material de silicato cristalino, y la mezcla resultante es extruida en la forma deseada, por ejemplo, barras cilíndricas o multilobulares. Las formas esféricas pueden elaborarse en granuladores

rotatorios o mediante la técnica de la gota de aceite. Las esferas pequeñas pueden elaborarse adicionalmente mediante un secado por pulverización de una suspensión de catalizador-aglutinante. A continuación, el silicato cristalino formulado es calcinado al aire o en un gas inerte, normalmente a una temperatura de entre 200 y 900 °C durante un periodo de entre 1 y 48 horas. El aglutinante preferentemente no contiene ningún compuesto de aluminio, tal como alúmina. Esto es debido a que, como se mencionó anteriormente, el catalizador preferido para su uso en la invención es desaluminado para aumentar la proporción de silicio/aluminio del silicato cristalino. La presencia de alúmina en el aglutinante produce otro exceso de alúmina si la etapa de unión se lleva a cabo antes de la etapa de extracción del aluminio. Si se mezcla el aglutinante que contiene aluminio con el silicato cristalino después de la extracción del aluminio, esto re-alumina el catalizador.

Además, la mezcla del catalizador con el aglutinante puede llevarse a cabo tanto antes como después de las etapas de vaporización y de extracción.

El experto en la materia también apreciará que las olefinas fabricadas mediante el procedimiento de deshidratación de la presente invención pueden ser, a modo de ejemplo, polimerizadas. Cuando la olefina es etileno puede ser, a modo de ejemplo, polimerizada para formar polietilenos, dimerizada en buteno y después isomerizada en isobuteno, reaccionando dicho isobuteno con etanol para producir ETBE, dimerizada en 1-buteno, trimerizada en 1-hexeno o tetramerizada en 1-octeno, dichos comonomeros de alfa-olefinas se hacen reaccionar adicionalmente con etileno para producir polietileno dimerizado en 1-buteno, dicho 1-buteno es isomerizado en 2-buteno y dicho 2-buteno es convertido adicionalmente con etileno mediante una reacción de metátesis en propileno, y dicho propileno puede ser polimerizado en polipropileno, convertido en óxido de etileno y glicol o convertido en cloruro de vinilo. La presente invención también se refiere a dichos polietilenos, polipropileno, propileno, buteno, hexano, octeno, isobuteno, ETBE, cloruro de vinilo, óxido de etileno y glicol.

**Ejemplos**

*Experimental:*

El tubo del reactor de acero inoxidable tiene un diámetro interno de 10 mm. Se cargan 10 ml de catalizador, en forma de pellas de 35-45 de malla, en el reactor tubular. Los espacios vacíos antes y después del catalizador se rellenan con SiC granulada de 2 mm. El perfil de temperatura es monitorizado con la ayuda de un termopar bien colocado en el interior del reactor. La temperatura del reactor aumenta a una velocidad de desde 60 °C/h hasta 550 °C con aire, se mantiene 2 horas a 550 °C y después se purga con nitrógeno. Después, el nitrógeno es sustituido por el suministro (bien un suministro de etanol puro o bien un suministro de etanol acuoso).

Después se llevan a cabo las pruebas catalíticas en la circulación descendente, aproximadamente a la presión atmosférica (a una presión de 1,35 bar), en un intervalo de temperatura de 300-450 °C y con una velocidad espacial horaria por peso (WHSV) que varía entre 2 y 10 h<sup>-1</sup>.

El análisis de los productos se lleva a cabo mediante el uso de una cromatografía de gases en línea.

**Ejemplo (según la invención)**

El catalizador usado aquí es un silicato cristalino con la estructura FER. La H-FER tiene una Si/Al de 33 en forma de polvo.

En el catalizador se ha procesado una mezcla de etanol/agua a la composición azeotrópica (95/5) % en peso bajo 2 bar, a 400 °C, y con una velocidad espacial del etanol de 7 h<sup>-1</sup>.

En este conjunto de condiciones operativas, la conversión del etanol es prácticamente completa, con una selectividad de C<sub>2</sub><sup>=</sup> del 97,5 % en peso de CH<sub>2</sub>, y una pureza de C<sub>2</sub><sup>=</sup> superior al 99,8 %. Se forman unas bajas cantidades de compuestos C<sub>4</sub><sup>+</sup>. Los resultados están en la Fig 1 y en la siguiente tabla.

SUMINISTRO	EtOH / H2O (95/5) % en peso
P (bar)	2
T (°C)	400
WHSV (H-1)	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH2)	99,97
DEE	0,0
Acetaldido	0,42
Rendimiento sobre la base de C (% en peso de CH2)	
CH4	0,0

(continuación)

<b>SUMINISTRO</b>	<b>EtOH / H2O (95/5) % en peso</b>
<b>C2</b>	0,16
<b>C2=</b>	97,5
<b>C3=</b>	0,1
<b>C4+ olef</b>	1,7
<b>C4+ paraf</b>	0,0
<b>Aromáticos</b>	0,0
<b>Desconocido</b>	0,03
<b>Selectividad sobre la base de C (% en peso de CH2)</b>	
<b>CH4</b>	0,0
<b>C2</b>	0,16
<b>C2=</b>	97,5
<b>C3=</b>	0,1
<b>C4+ olef</b>	1,7
<b>C4+ paraf</b>	0,0
<b>Aromáticos</b>	0,0
<b>Selectividad sobre la base de C (% en peso de CH2)</b>	
<b>Desconocido</b>	0,03
<b>Pureza de C2 (%)</b>	99,84

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de deshidratación de un alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono para la fabricación de la correspondiente olefina, que comprende:
  - 5 la introducción en un reactor de una corriente (A) que comprende al menos un alcohol, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte, poner en contacto dicha corriente con un catalizador en dicho reactor en unas condiciones eficaces para la deshidratación de al menos una porción del alcohol para la fabricación de una olefina, la recuperación de dicho reactor de una corriente (B) que contiene la olefina,en el que,
  - 10 el catalizador es un silicato cristalino del tipo FER que tiene una Si/Al que varía entre 25 y 90, la WHSV del alcohol es de al menos  $4 \text{ h}^{-1}$ , la temperatura varía entre  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la WHSV es de entre  $4$  y  $20 \text{ h}^{-1}$ .
3. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la WHSV es de entre  $5$  y  $15 \text{ h}^{-1}$ .
4. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la WHSV es de entre  $7$  y  $12 \text{ h}^{-1}$ .
- 15 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la temperatura del catalizador de deshidratación varía entre  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ .
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la temperatura del catalizador de deshidratación varía entre  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $580 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- 20 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la presión del reactor de deshidratación varía entre  $50 \text{ kPa}$  y  $3 \text{ MPa}$ .
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la presión parcial del alcohol en el reactor de deshidratación varía entre  $0,12 \text{ MPa}$  y  $0,4 \text{ MPa}$ .

