

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 914 251**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

C07C 29/60 (2006.01)

C07C 33/025 (2006.01)

C07C 33/03 (2006.01)

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 29/08 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2017** **PCT/EP2017/076554**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.04.2018** **WO18073282**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2017** **E 17783534 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2022** **EP 3529227**

54 Título: **Proceso para producir dienos**

30 Prioridad:

19.10.2016 IT 201600105178

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.06.2022

73 Titular/es:

VERSALIS S.P.A. (100.0%)
Piazza Boldrini, 1
20097 San Donato Milanese, IT

72 Inventor/es:

DELLEDONNE, DANIELE;
CESANA, ALBERTO;
MATTACHINI, MARCO y
PASTORI, MONICA VITTORIA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 914 251 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir dienos

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir dienos.

En particular, la presente invención se refiere a un proceso para producir un dieno, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, que comprende la deshidratación de al menos un alquenol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4, en la presencia de un material catalítico que comprende al menos un metalosilicato cristalino en forma ácida, preferentemente una zeolita macroporosa, más preferentemente una zeolita con estructura FAU, BEA o MTW.

10 Preferiblemente, dicho alquenol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4 puede obtenerse directamente mediante procesos biosintéticos, o mediante procesos de deshidratación catalítica de al menos un diol.

15 Cuando dicho alquenol es un butenol, dicho diol es preferentemente un butanodiol, más preferentemente 1,3-butanodiol, aún más preferentemente bio-1,3-butanodiol, es decir, 1,3-butanodiol derivado de procesos biosintéticos.

20 Cuando dicho alquenol es 1,3-butanodiol, o bio-1,3-butanodiol, el dieno obtenido con el procedimiento según la presente invención es, respectivamente, 1,3-butadieno, o bio-1,3-butadieno, o 1,3-butadieno derivado de intermediarios a su vez derivados de procesos biosintéticos.

El 1,3-butadieno es un producto fundamental de la industria petroquímica, representando un sustrato para la preparación, entre otros productos, de cloropreno, adiponitrilo y hexametilendiamina.

25 De hecho, el 1,3-butadieno se utiliza en muchos sectores industriales, incluidos el plástico, el caucho sintético, las resinas, los látex, los termopolímeros (p. ej., ABS), las pinturas y las fibras sintéticas. El producto de la copolimerización del 1,3-butadieno con el estireno entra en la composición de las mezclas para la producción de neumáticos.

30 Más del 95% del 1,3-butadieno que se produce anualmente se obtiene como subproducto derivado de procesos de craqueo al vapor de hidrocarburos para la producción de etileno y otras olefinas, de las que se separa por destilación extractiva. El 1,3-butadieno también se puede obtener a partir de combustibles fósiles a través de otros procesos, p. Deshidrogenación catalítica/oxidativa de butano y/o butenos. Todos estos procesos son particularmente intensivos en energía e implican la emisión de altas cantidades de CO₂.

35 El desarrollo de procesos de producción de dienos, preferentemente conjugados, y en particular de 1,3-butadieno, libres de la producción de etileno, caracterizados por alta productividad, reducido impacto ambiental y costes de proceso contenidos, es por tanto de gran interés para la industria. En particular, los procesos capaces de utilizar materiales derivados de procesos biosintéticos y/o derivados de fuentes renovables han adquirido recientemente una importancia cada vez mayor.

Los procesos biosintéticos mencionados se realizan generalmente a través de microorganismos capaces de utilizar carbohidratos, por ejemplo, azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa, fructosa y similares), de cualquier origen, en particular a partir de almidones o de celulosa y hemicelulosa presentes en biomásas.

45 La producción de 1,3-butadieno a partir de dioles, en particular a partir de 1,3-butanodiol, es conocida en la técnica. Por ejemplo, la patente US 2.310.809 describe un método para producir diolefinas, en particular 1,3-butadieno, mediante deshidratación catalítica de glicoles alifáticos que tienen al menos cuatro átomos de carbono, que comprende poner en contacto dichos glicoles en fase gaseosa con un catalizador de deshidratación a base de fósforo, en presencia de al menos un compuesto orgánico llevado al estado de vapor (por ejemplo, hexano, ciclohexano, tetrahydrofurano) y posiblemente vapor de agua. Sin embargo, el proceso mencionado es difícilmente aplicable a la industria ya que prevé velocidades de alimentación de reactivos muy bajas (igual a 0,060 kg·h⁻¹·l⁻¹ de mezcla catalítica) y en una relación de dilución particularmente desfavorable con el compuesto orgánico vaporizado y/o o agua, con la consiguiente baja productividad del catalizador.

55 La patente US 2,237,866 también describe un proceso para preparar diolefinas, en particular 1,3-butadieno, mediante deshidratación catalítica en fase de vapor de glicoles y los alcoholes de olefina correspondientes, en presencia de un catalizador en estado de vapor en las condiciones de reacción, que contiene fósforo (por ejemplo, ésteres volátiles de ácido fosfórico, oxiclورو de fósforo, tricloruro de fósforo, pentacloruro de fósforo) coalimentado con butanodiol para superar el problema de la desactivación del catalizador pero induciendo un consumo continuo e irreversible del propio catalizador al 2% en peso con respecto al butanodiol alimentado.

65 El proceso US 2,310,809 se caracteriza por la rápida desactivación del catalizador: al respecto, la patente US 2,426,678 describe un proceso que tiene por objeto regenerar los catalizadores de deshidratación a base de fosfatos, preferentemente fosfato amónico, utilizando ésteres volátiles de ácido fosfórico. Sin embargo, este proceso solo restaura parte de la actividad catalítica y por un tiempo relativamente limitado.

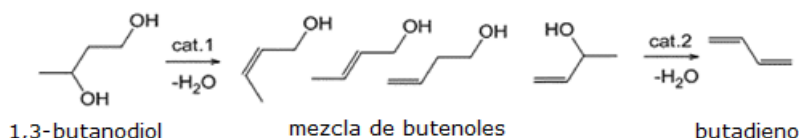
Más recientemente, el documento EP 2 952 498 A1 describió un método de deshidratación de 2,3-butanodiol a butadieno, caracterizado por el uso de al menos un catalizador seleccionado entre un pirofosfato mixto de metales alcalinotérreos en el que al menos uno de ellos es magnesio o estroncio, un fosfato o un pirofosfato mixto de litio y un metal alcalinotérreo, en el que los valores de selectividad para el 1,3-butadieno obtenidos no superan, sin embargo, el 59 %.

En la solicitud publicada US 2016/251281 se menciona un proceso similar, en el que se deshidrata 2,3-butanodiol en un solo paso a alta temperatura, en presencia de un catalizador seleccionado entre fosfatos ácidos, heteropoliácidos, zeolitas ácidas, sílice-alúmina. Sin embargo, dicho proceso no es específico para la obtención de 1,3-butadieno, ya que también produce cantidades relevantes de metiletilcetona, que deben separarse del dieno.

En cambio, el documento WO 2014/118484 A1 describe un proceso para obtener dienos o polienos mediante la deshidratación de alcoholes que tienen tres átomos de carbono y diferentes del propan-2-ol, en presencia de al menos uno o más metales seleccionados del grupo que comprende los 14 lantánidos, itrio, escandio y boro. En particular, el proceso se realiza preferentemente en fase gaseosa, y prevé una fuerte dilución del alcohol de partida en nitrógeno (en los ejemplos, la relación alcohol/N₂ varía entre 1/49,5 y 1/82,6), por lo que resulta más difícil y antieconómico recuperar el dieno obtenido.

Además, el uso de diferentes catalizadores no ha demostrado ser satisfactorio: por ejemplo, C.R. Adams, en "Exploratory catalytic oxidations with bismuth molybdate" (1968), J. Catalysis, vol 10, pág. 355-361, describió la oxidación del alcohol crotilico (2-buten-1-ol) y de su isómero metil-vinil-carbinol (3-buten-2-ol) proporcionando 1,3-butadieno utilizando catalizadores a base de molibdato de bismuto en un ambiente oxidante. Sin embargo, se demostró que el mismo catalizador tiene una selectividad extremadamente limitada para el 1,3-butadieno (10-15%) cuando se usa en la deshidratación de 1,3-butanodiol a 1,3-butadieno a través de alcohol crotilico, como se describe, para ejemplo de C.R. Adams mismo, en "Selectivity effects in some catalytic oxidation processes" (1969), Ind. Eng. Chem, vol. 61, pág. 30-38.

La preparación de dienos a partir de un diol que tenga un número de átomos de carbono superior o igual a 4 también puede obtenerse mediante un proceso en dos etapas, que pasa por la deshidratación intermedia de dicho diol para la obtención de una mezcla de alquenoles, en particular butenoles, posteriormente se somete a deshidratación obteniendo el dieno correspondiente. Por ejemplo, el proceso de preparación de 1,3-butadieno a partir de 1,3-butanodiol puede estar mediado por dos catalizadores diferentes, según el siguiente diagrama:



La primera etapa del proceso se puede realizar con altos rendimientos de conversión (>70%) y selectividad superior al 90% mol, en condiciones de temperatura <400°C y utilizando un catalizador a base de óxido de cerio como describe, por ejemplo, S. Sato et al., en "Deshidratación selectiva de dioles a alcoholes alílicos catalizada por ceria" (2003), Catal. Commun., Vol. 4, pág. 77-81 y por S. Sato et al., en "Deshidratación de 1,3-butanodiol sobre óxidos de tierras raras" (2010) Appl. Catal. A: General, vol. 377, pág. 92-98.

La segunda etapa de dicho proceso comprende la deshidratación de los alquenoles para proporcionar los dienos correspondientes. La reacción de deshidratación del metil-vinil-carbinol a 1,3-butadieno catalizada por alúmina, ya fue descrita por C. Prevost en 1928 en "Allylic transposition and addition compound of erythreic hydrocarbons. II. Parte experimental (1): preparación, transposición alílica y deshidratación de vinilcarbinos", Ann. Chim., vol. 10, pág. 147-181.

La deshidratación del alcohol crotilico a 1,3-butadieno en presencia de caolín-H₃PO₄ o caolín-Fe₂O₃-KOH como catalizadores fue descrita por H. Nagai en "Synthesis of butadiene by deshidration of crotyl alcohol" (1943), J. of the Chemical Society of Japan, vol. 46, pág. 1264-1265. En este caso el rendimiento de 1,3-butadieno con respecto al alcohol es sólo del 57%, incluso en las mejores condiciones. Y. Gorin et al., en "Deshidratación catalítica de alcoholes insaturados" (1962), Kataliz Vysshei Shkole, Min. Vysshego Srednego Spets. Obrazov, vol. 1958, pág. 258-267, investigó en cambio la reacción de deshidratación catalítica de alcoholes insaturados en presencia de diferentes catalizadores a base de fosfato, Al₂O₃ activado, MgSO₄ anhidro, MgSO₄ + SiO₂, Ta₂O₅ + SiO₂. En este caso los rendimientos obtenidos son mayores (88,5 mol%), pero no se aporta información sobre la durabilidad y estabilidad de las composiciones catalíticas utilizadas.

El documento WO 2014/033129 describe la producción de dienos conjugados a partir de fuentes de carbono, en particular carbohidratos (por ejemplo, glucosa), polioles (por ejemplo, glicerol), polímeros biodegradables (por ejemplo, amidas, celulosa, poli-3-hidroxialquenoatos), que se convierten microbiológicamente en alquenoles que, a su vez, se transforman enzimáticamente en los correspondientes dienos conjugados.

Sin embargo, es importante señalar que, si bien las reacciones enzimáticas muestran una mayor especificidad que los

procesos químicos correspondientes, típicamente se caracterizan por menores rendimientos debido, por ejemplo, a fenómenos de inhibición retroactiva de enzimas, y mayores costos.

5 Finalmente, se conoce el uso de sílice alúmina amorfa como catalizadores en la producción de 1,3-butadieno a partir de alquenos, como se describe, por ejemplo, por N. Ichikawa et al., en "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid acids" (2006), Mol. Catal. A, vol. 256, pág. 106-112.

10 Sobre este tema, la solicitud de patente italiana MI2015A000262, a nombre del solicitante, describe un proceso para producir un dieno, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, que comprende la deshidratación de un alquenol en presencia de al menos un material catalítico que comprende al menos un catalizador ácido a base de sílice y alúmina, preferentemente un catalizador de sílice alúmina, en el que la fase activa de dicho catalizador tiene un contenido de alúmina inferior o igual al 12% en peso.

15 En las reacciones de deshidratación de alcoholes catalizadas por materias ácidas, además del producto principal que constituye la olefina correspondiente, se pueden obtener otros numerosos productos secundarios, por ejemplo, los éteres de los citados alcoholes, y otros subproductos de reacciones secundarias, como el craqueo, deshidrogenación y/u oligomerización de las olefinas obtenidas. Estos productos secundarios provocan el ensuciamiento del material catalítico, reduciendo progresivamente su actividad hasta su total desactivación.

20 Aunque conocido, el fenómeno de la desactivación del catalizador de deshidratación no ha sido estudiado en detalle. Uno de los pocos estudios sobre los mecanismos de desactivación de la alúmina utilizada como catalizador de deshidratación de 2-metil-3-buten-2-ol a isopreno es el realizado por G. Greco et al., en "The coking of porous catalysts - Catalytic dehydration of 2-metil-3-buten-2-ol sobre alúmina" (1973), J. Catal., vol. 30, pág. 155-167.

25 En general, el enfoque seguido para limitar el envenenamiento, ensuciamiento, degradación térmica, etc. del material catalítico, pasa por la optimización del sistema catalítico y de las condiciones del proceso como describe, por ejemplo, JA Moulijn et al., en "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?" (2001), Appl. Catal. A: Gen., vol. 212, pag. 3-16.

30 Igual de ventajoso puede ser identificar procesos en los que se utilicen nuevos catalizadores caracterizados por una elevada actividad y selectividad, con mayor resistencia frente a los agentes responsables de su desactivación y fáciles de regenerar.

35 Por lo tanto, el solicitante se propuso resolver el problema de identificar un proceso para producir dienos, en particular dienos conjugados, más en particular 1,3-butadieno y aún más en particular bio-1,3-butadieno con altos rendimientos, a través de la deshidratación catalítica de al menos un alquenol que tiene un número de átomos de carbono superior o igual a 4, en particular de al menos un alquenol derivado de procesos biosintéticos, convencionalmente dicho bioalquenol, en el que se superan los inconvenientes del estado de la técnica.

40 El solicitante ha identificado ahora un proceso para producir dienos como se reivindica en la reivindicación 1, que de hecho permite superar los inconvenientes mencionados anteriormente.

Dicho alquenol lineal o ramificado tiene la fórmula general $C_nH_{2n}O$, siendo n un número entero mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, preferentemente mayor o igual a 4 y menor o igual a 6 y aún más preferentemente igual a 4.

45 Preferiblemente, la zeolita que tiene una estructura FAU puede ser una zeolita Y, descrita, por ejemplo, en US 3.130.007, en cualquier forma que comprenda las diferentes formas estabilizadas conocidas por un experto en la materia como se describe, por ejemplo, en US 3,506,400, US3,929,672 o US 5,242,677. Asimismo, la zeolita de estructura FAU puede ser una zeolita Y tratada para tener una mayor cantidad de macroporos como se describe, por ejemplo, en US 5,601,798 y en WO 95/007236.

50 Preferiblemente, la zeolita que tiene una estructura BEA puede ser una zeolita Beta descrita, por ejemplo, en el documento US 3,308,069.

55 Preferiblemente, la zeolita que tiene una estructura MTW puede ser una zeolita ZSM-12 descrita, por ejemplo, en el documento US 3,832,449.

60 La zeolita que se puede usar en el proceso de acuerdo con la presente invención está en forma ácida o predominantemente en forma ácida, es decir, que tiene la mayoría o todos los sitios originalmente ocupados por cationes sustituidos por iones de hidrógeno. Dicha sustitución se puede realizar con los métodos conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, mediante intercambio iónico con sales amónicas y posterior calcinación.

Además, dicha zeolita se caracteriza por una relación SiO_2/Al_2O_3 (*Relación sílice:alúmina*, SAR por sus siglas en inglés) que está comprendido entre 7 y 60 y preferentemente está comprendido entre 10 y 30.

65 Dicha zeolita se puede utilizar en el proceso según la invención tal cual, o se puede someter a formación, en presencia o en ausencia de un aglutinante.

Se obtienen numerosas ventajas gracias al uso del material catalítico mencionado anteriormente en el proceso según la invención.

5 Por ejemplo, dicho material catalítico permite obtener altos valores de conversión del alquénol de partida y selectividad por el dieno deseado. Además, presenta una actividad catalítica constante durante un intervalo prolongado de tiempo, pudiendo ser fácilmente regenerado y utilizado de nuevo en el mencionado proceso de producción de dienos con
10 excelentes resultados. Además, el uso del material catalítico antes mencionado permite operar el proceso según la presente invención en una amplia gama de condiciones de operación, por ejemplo, a diferentes temperaturas, a diferentes
15 tiempos de contacto T, utilizando diferentes mezclas de alquénolos, es decir, mezclas comerciales de alquénolos y/o derivados de procesos biosintéticos y/o derivados de etapas previas de deshidratación de dioles. Cuando el procedimiento según la invención se realiza en presencia de un diluyente del alquénol, tal como un gas inerte, en particular N₂ o Ar, un disolvente orgánico, en particular ciclohexano, tetrahidrofurano o benceno, o agua, en particular el agua residual derivada del proceso biosintético utilizado para producir el alquénol, como se describe mejor a continuación, la relación molar alquénol:diluyente puede estar comprendida en un amplio rango sin que ello tenga consecuencias negativas sobre el propio proceso.

Como es sabido por el experto en la materia, se entiende por tiempo de contacto T (expresado en segundos) la relación entre el volumen de material catalítico en un reactor (expresado en litros), y la velocidad de alimentación volumétrica del
20 propio reactor (expresada en litros/segundo) en las condiciones de reacción.

Otras características y ventajas de la presente invención quedarán claras a partir de la siguiente descripción detallada.

25 Para los fines de la presente descripción y las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los rangos numéricos siempre incluyen los extremos a menos que se especifique lo contrario.

En la descripción de las realizaciones de la presente invención, el uso de los términos "que comprende" y "que contiene" indica que las opciones descritas, por ejemplo, en relación con los pasos de un método o de un proceso o los componentes de un producto o de un dispositivo, no son necesariamente todo incluido. Sin embargo, es importante señalar que la
30 presente solicitud también se refiere a las realizaciones en las que el término "que comprende" en relación con las opciones descritas, por ejemplo, sobre las etapas de un método o de un proceso o los componentes de un producto o de un dispositivo, debe interpretarse como "que consiste esencialmente en" o "que consiste en", aunque no se indique explícitamente.

35 A los efectos de la presente descripción y reivindicaciones siguientes, los porcentajes son siempre en peso, salvo en los casos en que se especifique lo contrario.

A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, por "zeolita" se entiende generalmente un aluminosilicato hidratado de metales alcalinos y alcalinotérreos cuya estructura cristalina se basa en un entramado
40 tridimensional de tetraedros TO₄ (donde T = Si o Al), unidas entre sí a través de los átomos de oxígeno, generando un conjunto de espacios y canales vacíos interconectados, ocupados por cationes y por moléculas de agua, que confieren a la zeolita unas peculiares características de porosidad controlada. Otras propiedades de una zeolita son reportadas por J.V. Smith en "Definición de una zeolita" (1984), Zeolites, vol. 4, pág. 309-310. Como es sabido, debido a su capacidad para promover la interacción entre los constituyentes de una mezcla de reacción, una zeolita puede representar la fase activa de numerosos catalizadores.

A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, se entiende por "zeolitas de poro grande" o "zeolitas macroporosas" las zeolitas caracterizadas por poros delimitados por anillos que constituyen 12 átomos de T (donde T = Si o Al), según una clasificación conocida por un experto en la materia informo, por ejemplo, en "Nanoscale
50 Materials in Chemistry" (KJ Klabunde, R. Richards, Eds.) Segunda edición 2009, John Wiley & Sons, Inc, pág. 334-335. Ejemplos de zeolitas macroporosas son las zeolitas de las familias FAU, BEA y MTW.

Asimismo, y con referencia a la misma clasificación, a los efectos de la presente descripción y reivindicaciones siguientes, se entiende por "zeolitas de poro medio", o "zeolitas mesoporosas", las zeolitas caracterizadas por poros delimitados por
55 anillos que constituyen 10 átomos de T (donde T = Si o Al). Un ejemplo de zeolita mesoporosa es ZSM-5, de la familia de zeolitas MFI.

A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, "área superficial específica" significa el área superficial total de las partículas de material catalítico contenidas en la unidad de masa, medida con el método descrito por Brunauer, Emmett y Teller (método BET). El área superficial se puede determinar midiendo la absorción estática de nitrógeno (N₂), a la temperatura del nitrógeno líquido (-196,15 °C) con el ASAP ("Sistema acelerado de área superficial y
60 porosimetría" por sus siglas en inglés) herramienta 2010 fabricada por Micromeritics™, realizada de acuerdo con el método estándar ASTM D3663-03 (reaprobado en 2015).

65 A los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, cada vez que se haga referencia a un compuesto, ya sea un reactivo o un producto, del que pueden existir distintos estereoisómeros, por ejemplo los isómeros

E - Z en el caso de que exista al menos un doble enlace entre átomos de carbono sp^2 no terminales o enantiómeros (R) - (S) en el caso de que exista al menos un carbono sp^3 asimétrico, dicha referencia a dicho compuesto comprende todos sus estereoisómeros posibles.

5 El objeto de la presente invención es un proceso para producir un dieno, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, que comprende la deshidratación de al menos un alquenol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4 y menor mayor o igual a 8, en presencia de al menos un material catalítico que comprende al menos una zeolita macroporosa en forma ácida o predominantemente ácida, donde dicha zeolita tiene una relación molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR) comprendida entre 7 y 60, preferentemente comprendida entre 10 y 30; y en el que dicho al menos
10 un alquenol se deriva de la deshidratación catalítica de al menos un diol y la deshidratación de dicho al menos un diol para proporcionar dicho al menos un alquenol se realiza en un reactor diferente como la deshidratación posterior de dicho al menos un alquenol para proporcionar el dieno.

15 Por lo tanto, está claro que dicha zeolita constituye la fase activa de dicho material catalítico.

El material catalítico antes mencionado también comprende al menos un aglutinante inorgánico, seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de circonio, óxido de titanio y mezclas de los mismos.

20 Cuando el material catalítico comprende al menos un aglutinante inorgánico, dicho aglutinante inorgánico puede estar presente en cantidades comprendidas entre el 5% y el 90% en peso, preferentemente entre el 10% y el 75% en peso, más preferentemente entre el 20% y el 55% en peso, con respecto al peso total de dicho material catalítico.

25 Como es sabido por un experto en la materia, para obtener una zeolita en forma ácida, o predominantemente ácida, dicha zeolita, generalmente derivada de la síntesis en forma de sodio o potasio, puede ser sometida a intercambio iónico con una solución acuosa que contiene amonio iones. La zeolita resultante en forma amónica, sometida a calcinación, desarrolla amoníaco, producido por la descomposición térmica de los iones amonio, conservando los iones H dentro de la red cristalina, que le dan el carácter ácido. Las zeolitas están disponibles en el mercado que ya tienen características ácidas, obtenidas como se describe anteriormente o con otros procesos. La acidez de una zeolita se puede determinar con cualquiera de los métodos conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, se puede medir poniendo en contacto el
30 material catalítico con una base, por ejemplo, piridina, como describe, por ejemplo, C. A. Emeis, en "Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts" (1993), J. Catal., vol.141, pág. 347-354. La relación SAR de una zeolita influye en sus características químicas y físicas, en particular las características relacionadas con el número y la fuerza de los sitios ácidos.

35 La relación SAR se puede determinar a través del análisis elemental de la zeolita, por ejemplo, a través de WD-XRF ("*Fluorescencia de rayos X de dispersión de longitud de onda*" por sus siglas en inglés), con un espectrómetro PANalytical Axios Advanced equipado con un tubo de rayos X de 4 kW con ánodo de rodio. Para obtener una zeolita que tenga una relación SAR comprendida dentro de un rango deseado, puede ser suficiente, durante el proceso de síntesis de la propia zeolita, utilizar la fuente de Si y la fuente de Al en una relación molar entre sí igual a la relación SAR deseada.
40 De hecho, con suficiente aproximación, la relación SAR en la composición del gel de síntesis corresponde a la relación SAR de la zeolita, excepto en los casos en que la fracción de SiO_2 es muy grande o muy pequeña. Por tanto, a efectos prácticos, en la mayoría de los casos la relación SAR de una zeolita contenida en un material catalítico puede considerarse equivalente a la relación SAR en la composición del gel de síntesis de dicha zeolita.

45 A pesar de esto, es importante tener en cuenta que la relación SAR se puede cambiar después de la síntesis, por ejemplo, mediante un tratamiento controlado con vapor de agua ("*steaming*"), como se explica en US 3,293,192 o US 3,449,070, que elimina parte del aluminio en el estructura y por lo tanto hace que la zeolita sea térmicamente más estable; la zeolita obtenida, definida como estabilizada o ultraestabilizada ("*Y ultraestabilizado*", USY por sus siglas en inglés), puede ser más catalíticamente activo.

50 Es importante señalar que cualquier tratamiento que pretenda conferir un comportamiento ácido, o predominantemente ácido, a dicha zeolita, como un proceso de intercambio iónico, puede realizarse sin que se modifique la relación SAR de la zeolita.

55 La relación SAR se puede determinar, con el método indicado anteriormente, aguas abajo del tratamiento que modificó significativamente dicha relación.

60 En cualquier caso, a los efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la relación SAR de dicha zeolita en dicho material catalítico se refiere siempre a la fase activa, es decir, a dicha zeolita macroporosa en forma ácida, o predominantemente ácida, independientemente de su presencia, en el material catalítico que la compone, de aglutinantes inorgánicos y/o aditivos adicionales para la formación de dicha zeolita.

65 En otras palabras, en la realización de la invención que contempla el uso de un material catalítico que comprende al menos un aglutinante inorgánico, el proceso para producir un dieno, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, comprende la deshidratación de al menos al menos un alquenol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, se realiza en presencia de al menos un material catalítico

obtenido mediante la formación de al menos una zeolita macroporosa en ácido, o predominantemente ácido, forma, que tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida entre 7 y 60, preferiblemente comprendida entre 10 y 30, en presencia de dicho al menos un aglutinante inorgánico.

5 Para realizar el proceso de acuerdo con la presente invención, el material catalítico antes mencionado que comprende al menos una zeolita macroporosa en forma ácida, o predominantemente ácida, puede prepararse con procesos conocidos en la técnica y puede usarse en varias formas.

10 En un aspecto preferido, dicha zeolita macroporosa en forma ácida, o predominantemente ácida, se puede utilizar tal cual, o se puede formar, opcionalmente en presencia de al menos un aglutinante inorgánico seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, circonio óxido, óxido de titanio y mezclas de los mismos.

15 Para realizar la operación de formación, es posible operar de acuerdo con uno de los métodos conocidos descritos, por ejemplo, por M. Campanati et al. en "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts" (2003), Catal. Today, vol. 77, pág. 299-314. La formación se puede realizar mediante extrusión, esferudización, formación de comprimidos, granulación, secado por pulverización o similares.

20 Cuando el material catalítico obtenido tras la formación de dicha zeolita macroporosa comprende al menos un aglutinante inorgánico, dicho aglutinante inorgánico puede estar presente en cantidades comprendidas entre el 5% y el 90% en peso, preferentemente entre el 10% y el 75% en peso, más preferentemente entre 20% y 55% en peso, con respecto al peso total de dicho material catalítico.

25 Para facilitar las operaciones de formación, es posible añadir a dicha zeolita macroporosa al menos un agente peptizante seleccionado preferentemente entre soluciones acuosas de: ácido acético, ácido nítrico, hidróxido de amonio. Dicho agente peptizante se puede mezclar con dicha zeolita macroporosa y con el aglutinante inorgánico antes de formar, hasta obtener una pasta uniforme.

30 Para mejorar las características reológicas del material catalítico, durante la etapa de formación es posible agregar uno o más aditivos orgánicos. Estos aditivos pueden comprender preferentemente: almidones, celulosa o derivados de los mismos, estearatos, glicoles, tensioactivos o una mezcla de los mismos.

35 Al final de la etapa de formación, el material catalítico puede estar en diferentes formas, por ejemplo, como esferas, microesferas, gránulos, gránulos, formas cilíndricas extruidas, de tres lóbulos, de cuatro lóbulos, etc. y posiblemente puede someterse a calcinación.

40 La calcinación antes mencionada se puede realizar en un horno de mufla, a una temperatura comprendida entre 250°C y 1200°C, preferentemente comprendida entre 450°C y 800°C, por un tiempo comprendido entre 1 hora y 36 horas, preferentemente comprendido entre 2 horas y 24 horas, incluso más preferiblemente comprendido entre 4 horas y 18 horas. Dicha posible calcinación se puede realizar en aire, o en presencia de un gas inerte (por ejemplo, nitrógeno), y se realiza preferentemente en aire.

En un aspecto preferido de la invención, dicha zeolita macroporosa es una zeolita que tiene una estructura FAU, o una estructura BEA o una estructura MTW.

45 Más preferentemente, dicha zeolita macroporosa es una zeolita que tiene una estructura FAU, o una estructura BEA.

En una realización de la invención, dicha zeolita macroporosa puede ser una zeolita que tiene una estructura FAU.

50 En un aspecto preferido, dicha zeolita que tiene una estructura FAU puede ser una zeolita Y.

Cuando la zeolita que tiene estructura FAU es una zeolita Y, dicha zeolita Y puede caracterizarse por una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida preferentemente entre 7 y 60, más preferentemente comprendida entre 10 y 30.

55 En un aspecto particularmente preferido de la invención, cuando dicha zeolita macroporosa de estructura FAU es una zeolita Y, dicha zeolita Y se caracteriza por una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida entre 12 y 30.

60 Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, el mencionado proceso para producir un dieno, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, comprende la deshidratación de al menos un alquenol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, en presencia de al menos un material catalítico que comprende al menos una zeolita Y en forma ácida o predominantemente ácida, donde dicha zeolita Y tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida entre 7 y 60, preferentemente comprendido entre 10 y 30, más preferentemente comprendido entre 12 y 30. En un aspecto preferido, dicho material catalítico comprende al menos un aglutinante inorgánico, seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de circonio, óxido de titanio y mezclas de los mismos, preferiblemente sílice.

65 En un aspecto particularmente preferido dicho material catalítico comprende una zeolita Y en forma ácida, o

predominantemente ácida, en la que dicha zeolita Y tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida entre 12 y 30 y un aglutinante inorgánico que contiene sílice.

5 A los efectos de la presente invención, dicha zeolita Y puede utilizarse tal cual o en forma estabilizada o ultraestabilizada (USY), en forma ácida o predominantemente ácida, como se ha descrito anteriormente.

Dicho alquienol lineal o ramificado, tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, siendo n un número entero mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, preferentemente mayor o igual a 4 y menor o igual a 6 y aún más preferentemente igual a 4.

10 En una realización de la invención, dicha zeolita macroporosa puede ser una zeolita que tiene una estructura BEA.

En un aspecto preferido, dicha zeolita de estructura BEA es una zeolita Beta.

15 Cuando la zeolita que tiene una estructura BEA es una zeolita Beta, dicha zeolita Beta puede caracterizarse por una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida preferentemente entre 7 y 60, más preferentemente comprendida entre 10 y 30.

20 En un aspecto particularmente preferido de la invención, cuando dicha zeolita macroporosa de estructura BEA es una azeolita Beta, dicha zeolita Beta se caracteriza por una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida entre 25 y 30.

25 Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, el mencionado proceso para producir un dieno, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, comprende la deshidratación de al menos un alquienol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, en presencia de al menos un material catalítico que comprende al menos una zeolita Beta en forma ácida o predominantemente ácida, donde dicha zeolita Beta tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida entre 7 y 60, preferentemente comprendido entre 10 y 30, más preferentemente comprendido entre 25 y 30.

30 En un aspecto preferido, dicho material catalítico comprende al menos un aglutinante inorgánico, seleccionado del grupo que consiste en sílice, alúmina, óxido de zirconio, óxido de titanio y mezclas de los mismos, preferiblemente alúmina.

En un aspecto particularmente preferido dicho material catalítico comprende una zeolita Beta en forma ácida, o predominantemente ácida, en la que dicha zeolita Beta tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) comprendida entre 25 y 30 y un aglutinante inorgánico que contiene alúmina.

35 En particular, la pseudoboehmita se puede utilizar como fuente de alúmina.

Preferiblemente, dicho alquienol lineal o ramificado, tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, siendo n un número entero mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, preferiblemente mayor o igual a 4 y menor o igual a 6 y aún más preferiblemente igual a 4

40 En el proceso para producir un dieno, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, de acuerdo con la presente invención, el material catalítico descrito anteriormente se usa para la deshidratación catalítica de al menos un alquienol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4 y menor o igual a 8.

45 Dicho alquienol lineal o ramificado tiene la fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, siendo n un número entero mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, preferentemente mayor o igual a 4 y menor o igual a 6 y aún más preferentemente igual a 4.

50 Los ejemplos específicos de alquienoles particularmente útiles para el propósito de la presente invención son: 2-buten-1-ol, 3-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 4-penten-1-ol, 4-penten-2-ol, 4-penten-3-ol, 3-penten-1-ol, 3-penten-2-ol, 2-penten-1-ol, 5-hexen-1-ol, 5-hexen-2-ol, 5-hexen-3-ol, 5-hexen-4-ol, 4-hexen-1-ol, 4-hexen-2-ol, 4-hexen-3-ol, 3-hexen-1-ol, 3-hexen-2-ol, 2-hexen-1-ol, 2-metil-3-penten-2-ol, 2-metil-4-penten-2-ol, 3-metil-4-penten-2-ol, 6-hepten-1-ol, 6-hepten-2-ol, 6-hepten-3-ol, 6-hepten-4-ol, 6-hepten-5-ol, 5-hepten-1-ol, 5-hepten-2-ol, 5-hepten-3-ol, 5-hepten-4-ol, 4-hepten-1-ol, 4-hepten-2-ol, 4-hepten-3-ol, 3-hepten-1-ol, 3-hepten-2-ol, 2-hepten-1-ol, 7-octen-1-ol, 7-octen-2-ol, 7-octen-3-ol, 7-octen-4-ol, 7-octen-5-ol, 7-octen-6-ol, 6-octen-1-ol, 6-octen-2-ol, 6-octen-3-ol, 6-octen-4-ol, 6-octen-5-ol, 5-octen-1-ol, 5-octen-2-ol, 5-octen-3-ol, 5-octen-4-ol, 4-octen-1-ol, 4-octen-2-ol, 4-octen-3-ol, 3-octen-1-ol, 3-octen-2-ol, 2-octen-1-ol.

55 En un aspecto particularmente preferido de la invención, dicho alquienol tiene un número de átomos de carbono igual a 4 y por lo tanto es un butenol.

60 Preferiblemente, dicho butenol se selecciona del grupo que consiste en 2-buten-1-ol (alcohol crotilico), 3-buten-2-ol (metilvinil-carbinol), 3-buten-1-ol (alilcarbinol), y mezclas de los mismos y, aún más preferiblemente, dicho butenol se selecciona del grupo que consiste en 2-buten-1-ol, 3-buten-2-ol y mezclas de los mismos.

65 Como ya se ha señalado, cuando el alquienol puede existir en diferentes formas enantioméricas o estereoisoméricas, significa que el proceso de la presente invención se puede realizar con cada una de estas, ya sea en forma purificada o en forma de mezcla.

Por ejemplo, en el proceso antes mencionado, el isómero E (*trans*) de 2-buten-1-ol, el isómero Z (*cis*) de 2-buten-1-ol o una mezcla de dichos dos isómeros pueden usarse indistintamente. Asimismo, en el proceso mencionado se puede utilizar el enantiómero (R) del 3-buten-2-ol, el enantiómero (S) del 3-buten-2-ol, o una mezcla de dichos dos enantiómeros.

En un aspecto preferido de la invención, dicho alquenol que tiene un número de átomos de carbono superior o igual a 4 e inferior o igual a 8 puede obtenerse directamente mediante procesos biosintéticos, o mediante procesos de deshidratación catalítica de un diol.

En un aspecto preferente de la invención, cuando dicho alquenol tiene un número de átomos de carbono igual a 4, y por tanto es un butenol, dicho butenol se obtiene por deshidratación catalítica de un butanodiol, preferentemente 1,3-butanodiol, en presencia de un catalizador a base de óxido de cerio, en el que dicho catalizador a base de óxido de cerio se obtiene por precipitación, en presencia de al menos una base, de al menos un compuesto que contiene cerio. Se pueden encontrar más detalles relativos a dicho proceso en la solicitud de patente internacional WO 2015/173780 a nombre del Solicitante.

Preferiblemente dicho diol, preferiblemente un butanodiol, más preferiblemente 1,3-butanodiol, puede derivar de la fermentación de azúcares, preferiblemente de la fermentación de azúcares derivados de biomasa.

Para efectos de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, el término "biomasa" designa cualquier material orgánico de origen vegetal que comprende: productos derivados de la agricultura, tales como, plantas y partes de las siguientes plantas: guayule, cardo, maíz, soja, algodón, lino, colza, caña de azúcar, palma, incluidos los desechos, residuos y desperdicios derivados de dichos productos o de su procesamiento: productos derivados de cultivos de especies vegetales expresamente cultivadas para uso energético, tales como miscanthus, panic, caña gigante, incluidos desechos, residuos y desperdicios derivados de dichos productos o de su procesamiento; productos derivados de la forestación o de la silvicultura, incluidos los desechos, residuos y desperdicios derivados de dichos productos o de su procesamiento; restos de productos agroalimentarios destinados a la alimentación humana o zootecnia; residuos de la industria del papel; residuos de la recogida selectiva de residuos sólidos urbanos, tales como restos y residuos de frutas y hortalizas, papel.

En un aspecto particularmente preferido de la invención, dicho diol, preferiblemente un butanodiol, más preferiblemente 1,3-butanodiol, deriva de la fermentación de azúcares derivados de biomasa de guayule y/o de cardo, incluyendo sobras, residuos, desperdicios de guayule y/o cardo o de su procesamiento.

Preferiblemente dicho diol, preferiblemente un butanodiol, más preferiblemente el 1,3-butanodiol, deriva de la fermentación de azúcares derivados de la biomasa del guayule, incluyendo sobras, residuos, desperdicios del guayule y de su procesamiento.

Para producir los azúcares antes mencionados, dicha biomasa se somete a tratamientos físicos (por ejemplo, extrusión, explosión de vapor y similares), y/o a hidrólisis química e hidrólisis enzimática, obteniéndose mezclas de carbohidratos, de compuestos aromáticos y de otros productos derivados de la celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la biomasa. En particular, los carbohidratos obtenidos son mezclas de glúcidos de 5 y 6 átomos de carbono que incluyen, por ejemplo, sacarosa, glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, manosa y fructosa, que se utilizarán en la fermentación. Los procesos relativos a la producción de azúcares a partir de biomasa, en particular azúcares a partir de biomasa lignocelulósica, están descritos en la técnica, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2015/087254, a nombre del Solicitante.

Otros procesos biotecnológicos para obtener bio-1,3-butanodiol, a partir de fuentes renovables, se describen, por ejemplo, en US 9,017,983 y en las solicitudes de patente US 2012/0329113 y US 2013/0109064.

Cuando el diol, preferentemente un butanodiol, más preferentemente el 1,3-butanodiol, procede de procesos biosintéticos, por ejemplo, de la fermentación de azúcares como se ha descrito anteriormente, dicho diol se obtiene generalmente en forma de mezcla acuosa. Antes de proceder a la deshidratación catalítica del diol que conduce a la obtención del correspondiente alquenol, es posible someter la citada mezcla acuosa, que comprende dicho diol obtenido por procesos biosintéticos, a procesos comunes de separación, tales como la destilación total o parcial del mismo. agua y del diol contenido en dicha mezcla. De hecho, dicha mezcla acuosa, después de la filtración y desionización, puede utilizarse ventajosamente tal cual en el proceso de deshidratación catalítica que conduce a la obtención del correspondiente alquenol, sin necesidad de someterla a costosos procesos de eliminación del agua o, sin embargo, limitar tal remoción.

A su vez, el alquenol se puede obtener en forma de mezcla acuosa.

Dicha mezcla acuosa puede someterse a destilación, para recuperar el alquenol puro o en forma de azeótropo con agua, o utilizarse tal cual.

Por ejemplo, la deshidratación catalítica del 1,3-butanodiol conduce a la obtención de una mezcla de butenoles (2-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 3-buten-1-ol) que se pueden separar por destilación en forma de azeótropos mínimos con agua. Las mezclas azeotrópicas de butenoles se pueden usar tal cual, mezcladas entre sí, o mezcladas entre sí y tienen butenoles,

en mezcla o individualmente, o agua añadida, para usarlas en el proceso de deshidratación catalítica de la presente invención para producir 1,3-butadieno.

De acuerdo con una realización de la presente invención, en el mencionado proceso para producir un dieno, el al menos un alquénol que tiene un número de átomos de carbono mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, puede estar en una mezcla con un diluyente que puede seleccionarse, por ejemplo, entre: un gas inerte, por ejemplo nitrógeno (N₂), argón (Ar), preferiblemente N₂; o un compuesto que tenga un punto de ebullición comprendido entre 25°C y 150°C en condiciones normales y preferiblemente un punto de ebullición comprendido entre 50°C y 125°C en condiciones normales, y un punto de fusión menor o igual a 20°C en condiciones normales. En un aspecto preferido, dicho compuesto se selecciona del grupo que consiste en agua, tetrahidrofurano, ciclohexano, benceno y mezclas de los mismos.

Se prefieren nitrógeno (N₂) y agua, y se prefiere particularmente agua.

Es importante señalar que dicha agua puede ser agua residual derivada del proceso biosintético utilizado para producir dicho al menos un alquénol.

En un aspecto preferente de la presente invención, dicho proceso de obtención de un dieno puede realizarse, en el caso de que el diluyente se seleccione entre gases inertes, con una relación molar entre diluyente y alquénol (o alquénolos) superior a 0,3, comprendida preferentemente entre 0,5 y 2.

En un aspecto preferido, cuando el diluyente se selecciona de compuestos que tienen un punto de ebullición comprendido entre 25°C y 150°C en condiciones normales, preferentemente comprendido entre 50°C y 125°C en condiciones normales y un punto de fusión menor o igual a 20 °C en condiciones normales, dicho proceso para producir un dieno se puede realizar con una relación molar entre diluyente y alquénol (o alquénolos) comprendida entre 0,01 y 100, preferentemente comprendida entre 0,1 y 50, más preferentemente comprendida entre 1 y 10.

El proceso de acuerdo con la presente invención se puede realizar a una temperatura comprendida entre 150 °C y 500 °C, preferentemente comprendida entre 200 °C y 450 °C, más preferentemente comprendida entre 250 °C y 400 °C.

Dicho proceso puede realizarse a una presión de entre 5 y 5000 kPa, preferentemente comprendida entre 30 y 350 kPa, más preferentemente comprendida entre 80 y 250 kPa.

El proceso según la presente invención puede llevarse a cabo en fase gaseosa o en fase mixta líquido/gas.

En un aspecto preferido de la invención, el proceso mencionado anteriormente se lleva a cabo en fase gaseosa.

Dicho proceso puede realizarse en cualquier tipo de reactor, preferentemente en un reactor de lecho fijo, un reactor de lecho móvil o en un reactor de lecho fluidizado.

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho proceso se puede realizar en un reactor de lecho fijo.

En el caso de que se utilice un reactor de lecho fijo, el material catalítico que comprende al menos una zeolita de poro grande puede dividirse en varios lechos.

La disposición del reactor puede comprender el reciclado de parte de los efluentes de reacción o del material catalítico, en una configuración de reactor "recirculado".

De acuerdo con una realización alternativa de la presente invención, cuando el proceso de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en la fase mixta de líquido/gas, se puede usar un reactor de tanque agitado de flujo continuo (CSTR por sus siglas en inglés) que contiene el material catalítico en dispersión.

En el proceso según la presente invención se utiliza al menos un alquénol, derivado de la deshidratación catalítica de al menos un diol, sin embargo, se obtiene este último, la deshidratación de dicho al menos un diol para proporcionar al menos un alquénol y el subsiguiente la deshidratación de dicho al menos un alquénol para proporcionar el dieno se realiza en diferentes reactores y de forma continua o discontinua, y preferiblemente de forma continua.

El proceso según la presente invención también se puede realizar de forma continua en una configuración de reactor que prevé al menos dos reactores en paralelo, preferentemente dos reactores de lecho fijo en paralelo, en los que, cuando un reactor está en funcionamiento, el material catalítico puede regenerarse en el otro reactor.

Cuando el proceso se realiza de forma continua, la WHSV (velocidad espacial horaria en peso por sus siglas en inglés), es decir, la relación entre la cantidad en peso de reactivo alimentado al reactor y la cantidad en peso de catalizador en el propio reactor puede estar comprendida entre 0,5 h⁻¹ y 10 h⁻¹ y preferentemente está comprendida entre 1 h⁻¹ y 5 h⁻¹.

El tiempo de contacto T, calculado como la relación entre el volumen de material catalítico cargado en el reactor de deshidratación y la velocidad de alimentación volumétrica en las condiciones de reacción, está preferentemente

comprendido entre 0,01 segundos y 10 segundos, más preferentemente comprendido entre 0,05 segundos y 8 segundos, incluso más preferiblemente comprendido entre 0,1 segundos y 4 segundos.

Con el fin de poner en práctica la presente invención e ilustrarla más claramente, a continuación, se muestran algunos ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1 (Preparación de una zeolita Y de poro grande formada en presencia de SiO₂ como aglutinante)

Se mezclaron 250,5 g de zeolita Y comercial (CBV 712, Zeolyst International™), con un SAR = 12 y un área superficial de 730 m²/g, con 91,3 g de SiO₂ pirógenica (cat. S5130 Sigma-Aldrich®) y 34 g de 2-hidroxipropilcelulosa (Klucel™ LF, Ashland®) en un agitador planetario Erweka mod. AR 402, durante unas 2 horas a la velocidad de 80 rpm.

Después de 2 horas, mientras se agitaba constantemente el material a 80 rpm, se añadieron 290 g de agua desmineralizada con una bomba peristáltica durante 4 horas (gota a gota) y finalmente 50 g de etilenglicol durante 1 hora (gota a gota).

La masa pastosa obtenida se transfirió a una extrusora Bepex Hutt (Hosowaka-Bepex) equipada con rodillos con agujeros de 2 mm, y se extruyó en gránulos. Después de secar al aire durante 24 horas, los gránulos se sometieron a calcinación a una temperatura programada según el siguiente gradiente: desde temperatura ambiente hasta 120°C en 1 h; 120°C constante durante 2 h; de 120°C a 350°C en 3 h; 350°C constante durante 3 horas; de 350°C a 550°C en 3 horas; 550°C constante durante 6 horas. Durante la calcinación, la zeolita pierde NH₃ y se convierte en una zeolita en forma ácida.

Después del enfriamiento, los gránulos se granularon mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía unas dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico. En el material catalítico final, la relación zeolita Y/SiO₂ es 70/30.

Ejemplo 2 (Preparación de una zeolita Y de poro grande formada en presencia de SiO₂ como aglutinante)

Se mezclaron 233 g de zeolita Y comercial en forma ácida (CBV 720, Zeolyst International™), con un SAR = 30 y un área superficial de 780 m²/g, con 90,1 g de SiO₂ pirógenica (cat. S5130 Sigma-Aldrich®) y 68,1 g de 2-hidroxipropilcelulosa (Klucel™ LF, Ashland®) en un agitador planetario Erweka mod. AR 402, durante unas 2 horas a la velocidad de 80 rpm. Después de 2 horas, mientras se agitaba constantemente el material a 80 rpm, se añadieron 355 g de agua desmineralizada con una bomba peristáltica durante 4 horas (gota a gota) y finalmente 49 g de etilenglicol durante 1 hora (gota a gota).

La masa pastosa obtenida se transfirió a una extrusora Bepex Hutt (Hosowaka-Bepex) equipada con rodillos con agujeros de 2 mm, y se extruyó en gránulos. Después de secar al aire durante 24 horas, los gránulos se sometieron a calcinación a una temperatura programada según el siguiente gradiente: desde temperatura ambiente hasta 120°C en 1 h; 120°C constante durante 2 h; de 120°C a 350°C en 3 h; 350°C constante durante 3 horas; de 350°C a 550°C en 3 horas; 550°C constante durante 6 horas.

Después del enfriamiento, los gránulos se granularon mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía unas dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico. En el material catalítico final, la relación zeolita HY/SiO₂ es 70/30.

Ejemplo 3 (Preparación de una zeolita Y macroporosa formada en presencia de Al₂O₃ como aglutinante)

Se preparó un catalizador a base de zeolita Y macroporosa ultraestabilizada formada en presencia de alúmina en forma de boehmita como aglutinante exactamente como se describe en el ejemplo 1 de la solicitud de patente WO 2004/056475, a nombre del solicitante.

En particular, se mezclaron 260 g de zeolita Y comercial (CBV 712 Zeolyst International™), con un SAR igual a 12 y un área superficial de 730 m²/g, con 278 g de pseudo-boehmita Versal V-250 y se continuó agitando durante 60 minutos antes de añadir 310 ml de una solución acuosa de ácido acético al 0,5% en peso durante unos 30 minutos. Después de más agitación durante aproximadamente 15 minutos, la masa pastosa obtenida se extruyó en forma de cilindros. Después de secar en estufa ventilada a 25°C durante 48 horas, los pellets se sometieron a calcinación a una temperatura programada según el siguiente gradiente: de temperatura ambiente a 120°C en 3 h; 120°C constante durante 2 h; de 120°C a 350°C en 3 h; 350°C constante durante 4 horas; de 350°C a 550°C en 4 horas; 550°C constante durante 8 horas. Durante la calcinación, debido a la pérdida de NH₃, la zeolita se convirtió en forma ácida.

El material catalítico obtenido está en forma de cilindros rectangulares con un diámetro de aproximadamente 2 mm y una longitud de aproximadamente 7 mm.

En el material catalítico final, la relación zeolita Y/Al₂O₃ es 50/50.

Ejemplo 4 - (Preparación de una zeolita Beta macroporosa formada en presencia de Al₂O₃ como aglutinante)

Se preparó un catalizador a base de zeolita Beta macroporosa formada en presencia de alúmina en forma de boehmita como aglutinante exactamente como se describe en el ejemplo 4 del documento EP 0847 802, a nombre del solicitante. En particular, tras el tratamiento de intercambio iónico para la obtención de la forma ácida, se mezcló la zeolita Beta macroporosa con el 50% en peso de Al_2O_3 (boehmita) como aglutinante, en presencia de ácido acético (0,028% en peso respecto al peso del aglutinante) como agente peptizante. Después de 45 minutos de agitación, la masa pastosa obtenida se extruyó en gránulos. Después del secado, el material catalítico se sometió a un tratamiento de calcinación al aire a 550°C. Después del enfriamiento, los gránulos se granularon mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía unas dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico.

La forma activa de dicho catalizador tiene un SAR igual a 28.

En el material catalítico final, la relación zeolita Beta/ Al_2O_3 es 50/50.

Ejemplo 5 - (Preparación de una zeolita Beta macroporosa formada en presencia de SiO_2 como aglutinante)

200 g de una suspensión al 34% en peso de sílice coloidal (Ludox® TMA, Sigma-Aldrich cat. 420859) se colocaron en un vaso de precipitados de 1 L y la agitación se mantuvo a 220 rpm usando un agitador de eje. A lo anterior se le añadieron 71 g de zeolita Beta comercial (CP 814 E*, Zeolyst International™), de SAR = 25 y área superficial de 680 m²/g.

Para facilitar la dispersión de la fase activa en la dispersión de sílice coloidal, durante la adición se aumentó la velocidad de agitación mecánica a 500 rpm. Al final, la agitación se fijó nuevamente a 220 rpm.

La mezcla en suspensión obtenida se calentó a 150°C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. A continuación, se redujo progresivamente la agitación en función del aumento de viscosidad de la mezcla en suspensión con el paso del tiempo, hasta la parada total, al alcanzar el estado semisólido.

Al final, el material obtenido se colocó en una estufa a 150°C durante 12 horas. El sólido seco se transfirió a una cápsula de porcelana y se calcinó a 600°C durante 6 horas. Después del enfriamiento, el material sólido se granuló mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico. En el material catalítico final, la relación zeolita Beta/ SiO_2 es 50/50.

Ejemplo comparativo 6 (Preparación de una zeolita Y de poro grande con SAR = 5,2, formada en presencia de SiO_2 como aglutinante)

Se mezclaron 249,5 g de zeolita Y comercial (CBV 500, Zeolyst International™), con un SAR = 5,2 y un área superficial de 750 m²/g, con 90 g de SiO_2 pirogénico (cat. S5130 Sigma-Aldrich®) y 34 g de 2-hidroxipropilcelulosa (Klucel™ LF, Ashland®) en un agitador planetario Erweka mod. AR 402, durante unas 2 horas a la velocidad de 80 rpm.

Después de 2 horas, todavía en constante agitación del material a 80 rpm, se añadieron 301 g de agua desmineralizada con una bomba peristáltica durante 4 horas (gota a gota) y finalmente 46 g de etilenglicol durante 1 hora (gota a gota).

La masa pastosa obtenida se transfirió a una extrusora Bepex Hutt (Hosowaka-Bepex) equipada con rodillos con agujeros de 2 mm, y se extruyó en gránulos. Después de secar al aire durante 24 horas, los gránulos se sometieron a calcinación a una temperatura programada según el siguiente gradiente: desde temperatura ambiente hasta 120°C en 1 h; 120°C constante durante 2 h; de 120°C a 350°C en 3 h; 350°C constante durante 3 horas; de 350°C a 550°C en 3 horas; 550°C constante durante 6 horas. Durante la calcinación, la zeolita se convirtió en forma ácida.

Después del enfriamiento, los gránulos se granularon mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía unas dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico. En el material catalítico final, la relación zeolita Y/ SiO_2 es 70/30.

Ejemplo comparativo 7 - (Preparación de una zeolita mesoporosa ZSM-5 formada en presencia de SiO_2 como aglutinante)

200 g de una suspensión al 34% en peso de sílice coloidal (Ludox® TMA, Sigma-Aldrich cat. 420859) se colocaron en un vaso de precipitados de 1 L y la agitación se mantuvo a 220 rpm utilizando un agitador planetario.

A lo anterior se le añadieron 70 g de zeolita comercial ZSM-5 (CBV 2314, Zeolyst International™), de SAR = 23 y área superficial de 425 m²/g.

La mezcla en suspensión obtenida se calentó a 150°C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. A continuación, se redujo progresivamente la agitación en función del aumento de viscosidad de la mezcla en suspensión con el paso del tiempo, hasta la parada total, al alcanzar el estado semisólido.

Al final, el material obtenido se colocó en una estufa a 150°C durante 12 horas. El sólido seco se transfirió a una cápsula

de porcelana y se calcinó a 600°C durante 6 horas. Después del enfriamiento, el material sólido se granuló mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico. En el material catalítico final, la relación zeolita ZSM-5/SiO₂ es 50/50.

Ejemplo comparativo 8 - (Preparación de una zeolita mesoporosa ZSM-5 formada en presencia de SiO₂ como aglutinante)

201,8 g de una suspensión al 34% en peso de sílice coloidal (Ludox® TMA, Sigma-Aldrich cat. 420859) se colocaron en un vaso de precipitados de 1 L y la agitación se mantuvo a 220 rpm utilizando un agitador planetario.

A lo anterior se le añadieron 71 g de zeolita comercial ZSM-5 (CBV 8014, Zeolyst International™), de SAR = 80 y área superficial de 425 m²/g.

La mezcla en suspensión obtenida se calentó a 150°C y se mantuvo a esta temperatura durante 6 horas. A continuación, se redujo progresivamente la agitación en función del aumento de viscosidad de la mezcla en suspensión con el paso del tiempo, hasta la parada total, al alcanzar el estado semisólido.

Al final, el material obtenido se colocó en una estufa a 150°C durante 12 horas. El sólido seco se transfirió a una cápsula de porcelana y se calcinó a 600°C durante 6 horas. Después del enfriamiento, el material sólido se granuló mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico. En el material catalítico final, la relación zeolita ZSM-5/SiO₂ es 50/50.

Ejemplo 9 - (Preparación de la mezcla de butenoles mediante deshidratación catalítica de 1,3-butanodiol)

Para probar los materiales catalíticos preparados como se describe en los Ejemplos 1-8 anteriores, se proporcionaron pruebas para la deshidratación catalítica de una mezcla de butenoles, obtenida por deshidratación catalítica de 1,3-butanodiol operando como se describe a continuación.

Preparación del catalizador a base de cerio.

La deshidratación catalítica del 1,3 butanodiol se realizó utilizando catalizadores de óxido de cerio, tal como se describe en la solicitud de patente internacional WO 2015/173780 a nombre del Solicitante.

Se disolvieron 100 g de nitrato de cerio hexahidratado (99% puro, Sigma-Aldrich®) en un vaso de precipitados de 2 L en 1 kg de agua, con un agitador magnético a 500 rpm, a temperatura ambiente (alrededor de 25°C). La solución obtenida se añadió durante 2 horas, a través de un embudo cuentagotas, en 1 kg de una solución acuosa de hidróxido de amonio al 15%, previamente preparada para dilución 1:1 con agua de una solución acuosa comercial (28%-30%, Sigma-Aldrich®), continuando la agitación con un agitador de eje con pala de medialuna de teflón, controlando el pH con un electrodo de vidrio Metrohm (Syntrode 518 mm con Pt 1000, N° de catálogo 6.0248.030), conectado a un pHmetro Metrohm mod. 780. Después de la adición, el pH medido fue de 10,2. La suspensión obtenida se filtró y la fase sólida se lavó con 2 L de agua y posteriormente se secó en estufa a 120°C durante 2 horas. Para obtener una cantidad suficiente de fase catalítica activa, se juntaron varias preparaciones realizadas como se ha descrito anteriormente.

1270 g del material obtenido, después de pasar por un tamiz de 0,125 mm de malla, se mezcló en seco durante 1 hora en un agitador planetario montado en el motor de un granulador oscilante Erweka mod. AMD, luego, en un primer paso de 50 minutos de duración, se añadieron 180 g de una solución acuosa al 25% en peso de hidróxido de amonio, previamente preparada por dilución de la solución acuosa comercial (28%-30%, Sigma-Aldrich®), y en una segunda fase, durante otros 50 minutos, 160 ml de agua desmineralizada.

La masa pastosa obtenida se transfirió a una extrusora Bepex Hutt (Hosowaka-Bepex) equipada con rodillos con agujeros de 2 mm, y se extruyó en gránulos. Después de secar al aire durante 48 horas, 100 g de pellets se sometieron a calcinación a una temperatura programada según el siguiente gradiente: desde temperatura ambiente hasta 800°C con una rampa de 1°C/min; 800°C constante durante 6 horas.

Después del enfriamiento, los gránulos se granularon mecánicamente y la fracción de gránulos que tenía unas dimensiones comprendidas entre 0,5 mm y 1 mm se utilizó como material catalítico.

Proceso de deshidratación catalítica de 1,3-butanodiol

La reacción de deshidratación del 1,3-butanodiol se realizó en un reactor tubular de lecho fijo de acero AISI 316L, de 400 mm de longitud y 9,65 mm de diámetro interno. En el interior del reactor ya lo largo de su eje, en un pozo de 3 mm de diámetro exterior, se colocó un termopar para regular la temperatura.

El reactor se colocó en un horno con calentamiento eléctrico que proporcionó el calor necesario para la reacción. Se colocaron en el reactor 3 g del catalizador preparado como se ha descrito anteriormente entre dos capas de material inerte a base de corindón. El lecho catalítico se mantuvo en su lugar a través de un deflector de acero sinterizado colocado en

el fondo del reactor. El reactor se ajustó con una disposición de flujo descendente.

El catalizador fue pretratado *in situ* a 300°C, bajo flujo de nitrógeno (N₂).

5 Luego se añadieron al reactor 30 g/h de una mezcla de 1,3-butanodiol (99%, Fluka) y agua en la relación molar [butanodiol]/[agua] = 1,2.

La alimentación se realizó desde la parte superior del reactor, a presión atmosférica (0,1 MPa), en la primera zona que contenía material inerte con función de evaporador, para permitir que los reactivos alcanzaran la temperatura de reacción antes de entrar en contacto con el catalizador. Luego, los reactivos líquidos se alimentaron a través de una bomba HPLC (cromatografía líquida de alto rendimiento por sus siglas en inglés), mientras que los gases se alimentaron a través de un medidor de flujo de masa térmica (TMF por sus siglas en inglés). Aguas abajo del reactor, los productos obtenidos se enfriaban en un intercambiador de calor y el líquido condensado se recogía en botellas herméticas de vidrio, mientras que los gases se enviaban a un caudalímetro de gas húmedo para medir su volumen, mientras que una pequeña parte de ellos se enviaba para análisis por cromatografía de gases, realizado con un cromatógrafo de gases Agilent HP7890 con columna HP-Alt/S de 50 m de longitud, 0,53 mm de diámetro, 15 µm de película, helio a 30 cm/s como gas portador e ionización de llama detector (FID por sus siglas en inglés). El análisis cuantitativo-cualitativo se realizó utilizando un estándar externo y tomando como referencia las curvas de calibración para los componentes individuales conocidos de la mezcla gaseosa.

La caracterización de los productos líquidos se realizó mediante análisis de cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases Agilent HP 7890 equipado con un inyector split/splitless, en una columna Quadrex® FFAP de 25 m de longitud, 0,32 mm de diámetro, 1 µm de espesor de película, utilizando helio a 50 cm/s como gas portador y detector de ionización de llama (FID). El análisis cuantitativo se realizó utilizando un estándar interno y haciendo referencia a las curvas de calibración para los componentes individuales conocidos.

Los niveles de rendimiento catalítico se expresan calculando la conversión de 1,3 butanodiol, o 1,3-BDO (C_{1,3-BDO}), y la selectividad S_i a los butenoles *i*-ésimos individuales usando las siguientes fórmulas:

$$C_{1,3-BDO} = \frac{(moli_{1,3-BDO})_{dentro} - (moli_{1,3-BDO})_{fuera}}{(moli_{1,3-BDO})_{dentro}} \times 100$$

$$S_i = \frac{moli_i}{(moli_{1,3-BDO})_{dentro} - (moli_{1,3-BDO})_{fuera}} \times 100$$

donde

moli_i = moles del *i*-ésimo butenol producido;

(moli_{1,3-BDO})_{dentro} = moles de 1,3-butanodiol a la entrada del reactor;

(moli_{1,3-BDO})_{fuera} = moles de 1,3-butanodiol a la salida del reactor.

La Tabla 1 a continuación muestra los resultados obtenidos en diferentes experimentos realizados a diferentes temperaturas y tiempos de contacto entre el catalizador y la corriente de alimentación bajo las condiciones del proceso (Tiempo en corriente).

Tabla 1: condiciones de operación y resultados de la deshidratación de 1,3-butanodiol con catalizador a base de óxido de cerio

Tiempo en corriente (h)	Temperatura (°C)	C _{1,3-BDO} (%)	S _i (%)
99	380	83	97
216	380	84	98
412	385	85	96
608	385	88	96
846	385	86	98
854	388	88	93

La mezcla de butenoles a la salida del reactor se purificó por destilación y se diluyó con agua obteniendo una solución

acuosa de butenoles isómeros con la composición de la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2: composición de la mezcla de butenoles

Componente	Cantidad de porcentaje
2-buten-1-ol	32,5%
3-buten-2-ol	35,5%
3-buten-1-ol	0,4%
agua	31,6%

5 Ejemplos 10-15 - (Pruebas de deshidratación catalítica en una mezcla de butenoles)

Las pruebas de deshidratación catalítica se realizaron utilizando el material catalítico preparado como se describe en los Ejemplos 1 a 5 informados anteriormente.

- 10 Además, se determinó la actividad de un catalizador comercial que comprende zeolita Y con SAR = 12, formado en presencia de alúmina como aglutinante (Extrudate Zeolyst™ International CBV 712 CY 1.6, Ejemplo 15). Se cargaron 3 g de material catalítico (pellets de dimensiones comprendidas entre 0,5 y 1 mm) en un reactor tubular de lecho fijo de acero AISI 316L, de 350 mm de longitud y 9,65 mm de diámetro interno, entre dos capas de material inerte a base de corindón. El lecho catalítico se mantuvo en su lugar a través de un deflector de acero sinterizado colocado en el fondo del reactor.
- 15 El reactor se ajustó con una disposición de flujo descendente.

En el interior del reactor ya lo largo de su eje, en un pozo de 3 mm de diámetro exterior, se colocó un termopar para regular la temperatura.

- 20 El reactor se colocó en un horno con calentamiento eléctrico que proporcionó el calor necesario para la reacción.

El material catalítico fue pretratado *in situ* a 300°C, bajo flujo de nitrógeno (N₂) durante unas 2 horas.

- 25 Luego se alimentaron 7,3 g/h de mezcla de butenoles que tenían la composición de la Tabla 2 al reactor antes mencionado, al que se añadió más agua, como se describe a continuación.

- La alimentación se realizó desde la parte superior del reactor, a presión atmosférica (0,1 MPa), en la primera zona que contenía material inerte con función de evaporador, para permitir que los reactivos alcanzaran la temperatura de reacción antes de entrar en contacto con el catalizador. La carga se alimentó a través de una bomba ISCO D500. Aguas abajo del reactor, los productos gaseosos obtenidos se diluían con un volumen constante de nitrógeno gaseoso (N₂), se enfriaban en un intercambiador de calor y el líquido condensado se recogía en botellas herméticas de vidrio, mientras que los gases se enviaban a un caudalímetro de gas húmedo en para medir su volumen, mientras que una pequeña parte de ellos se envió a análisis por cromatografía de gases, realizada con un cromatógrafo de gases Agilent HP6890 con columna HP-AL/S de 50 m de longitud, 0,53 mm de diámetro, 15 µm de película, helio a 30 cm/s como gas portador y detector de ionización de llama (FID). El análisis cuantitativo se realizó utilizando un estándar externo y haciendo referencia a las curvas de calibración para los componentes individuales conocidos de la mezcla gaseosa.
- 30
- 35

- La caracterización de los productos líquidos se realizó mediante análisis de cromatografía de gases utilizando un cromatógrafo de gases Agilent HP 7890 equipado con un inyector split/splitless, en una columna Quadrex® FFAP de 25 m de longitud, 0,32 mm de diámetro, 1 µm de espesor de película, utilizando helio a 50 cm/s como gas portador y detector de ionización de llama (FID). El análisis cuantitativo se realizó utilizando un estándar interno y haciendo referencia a las curvas de calibración para los componentes individuales conocidos.
- 40

- Los niveles de rendimiento catalítico se expresaron calculando la conversión de butenoles ($C_{butenoli}$), y la selectividad al 1,3-butadieno (1,3-BDE) $S_{1,3-BDE}$, utilizando las siguientes fórmulas:
- 45

$$C_{butenoli} = \frac{(moli_{butenoli})_{dentro} - (moli_{butenoli})_{fuera}}{(moli_{butenoli})_{dentro}} \times 100$$

$$S_{1,3-BDE} = \frac{moli_{1,3-BDE}}{(moli_{butenoli})_{dentro} - (moli_{butenoli})_{fuera}} \times 100$$

- 50 en donde:

$(\text{mol}_{\text{butenoli}})_{\text{dentro}}$ = moles de butenoles a la entrada del reactor;

$(\text{mol}_{\text{butenoli}})_{\text{fuera}}$ = moles de butenoles a la salida del reactor;

$\text{mol}_{1,3\text{-BDE}}$ = moles de 1,3-butadieno producidos.

5

10

15

La Tabla 3 a continuación muestra el catalizador utilizado, la relación molar SAR en la fase activa del catalizador, la temperatura a la que se produce la deshidratación catalítica y la velocidad espacial horaria en peso (WHSV), es decir, la relación entre el peso de los butenoles alimentados en la unidad del tiempo y el peso del catalizador, el tiempo de contacto, calculado como relación entre el volumen de material cargado y la velocidad de alimentación volumétrica en las condiciones de reacción, la relación molar [agua]/[butenoles] alimentada, que considera el agua ya presente en la mezcla de butenoles y alguno más añadido, el tiempo en la corriente, es decir, el tiempo en el que el catalizador permaneció en contacto con la corriente de alimentación en las condiciones del proceso y durante el cual la conversión de los butenoles alimentados es superior al 80%, la media selectividad al 1,3-butadieno, la conversión media de butenoles, ambos referidos al tiempo de funcionamiento del ensayo, la productividad expresada en kg de 1,3-butadieno producido por kg de catalizador zeolítico.

Tabla 3: Resultados de los ensayos catalíticos

Ejemplo	Zeolita	Aglutinante	Ejemplo prep.	SAR	Temperatura (°C)	WHSV(h ⁻¹)	τ (s)	[agua]/[butenoles]	Tiempo en corriente (h)	S1,3-BDE (%)	Productividad (kg _{1,3-BDE} /kg _{cataliz})	C _{butenoli} (%)
10	Y	SiO ₂	1	12	300	1,9	2	2	60	96	73	91
11	Y	SiO ₂	2	30	300	2,2	2,8	1,6	30	86	39	91
12	Y	Al ₂ O ₃	3	12	300	4,8	0,9	2,6	20	75	49	91

13	Beta	Al ₂ O ₃	4	28	315	1,8	1,6	2,3	75	93	86	94
14	Beta	SiO ₂	5	25	315	1,8	1,3	2,3	30	94	37	97
15	Y	Al ₂ O ₃	-	12	300	2,1	1,6	1,6	30	74	31	89

20

25

De los datos de la Tabla 3 se deduce que el uso de materiales catalíticos que comprenden zeolitas macroporosas, y en particular una zeolita Y o una zeolita Beta en forma ácida que tiene un SAR comprendido entre 7 y 60 y preferiblemente comprendido entre 10 y 30, permite excelentes conversiones de butenoles y excelente selectividad y productividad para obtener 1,3-butadieno.

30

En particular, se observa que los mejores resultados se obtienen cuando el material catalítico comprende una zeolita Y en forma ácida, formada en presencia de SiO₂ como aglutinante o una zeolita Beta en forma ácida, formada en presencia de Al₂O₃ como aglutinante.

Ejemplos comparativos 16-19 - (Pruebas de deshidratación catalítica sobre una mezcla de butenoles)

35

Los materiales catalíticos, preparados como se describe en los Ejemplos 6 a 8 informados anteriormente, se sometieron a la prueba de deshidratación catalítica de una mezcla de butenoles en las condiciones de los Ejemplos 10-15 informados anteriormente.

Además, en otro ensayo catalítico se determinó la actividad de la γ -alúmina obtenida por la calcinación de pseudoboehmita Versal™ V 250 UOP a aproximadamente 600°C (Ejemplo 19).

La Tabla 4 a continuación muestra los resultados de los ensayos catalíticos:

Tabla 4: Resultados de los ensayos catalíticos

Ejemplo	Zeolita	Aglutinante	Ejemplo prep.	SAR	Temperatura (°C)	WHSV(h ⁻¹)	τ (s)	[agua]/[butenoles]	Tiempo en corriente (h)	S1,3-BDE (%)	Productividad (kg _{1,3-BDE} /kg _{cataliz})	C _{butenoli} (%)
16	Y	SiO ₂	6	5,2	300	2,1	1,5	1,6	15	78	17	89
17	ZSM-5	SiO ₂	7	23	300	2,1	1,4	1,6	15	87	20	95
18	ZSM-5	SiO ₂	8	80	300	2,1	1,2	1,6	1,5	N.A.	N.A.	<<80
19	γ -Al ₂ O ₃	-	-	-	300	4	0,9	1,9	6	42	6	83

De los datos presentados en la Tabla 4, es claro que el uso de un material catalítico que comprende una zeolita Y en forma ácida que tiene un SAR no comprendido entre 7 y 60 demuestra una actividad global menos satisfactoria con respecto a aquellos que tienen las características presentadas en la Tabla 3. Sin pretender conectar con ninguna teoría, el SAR parece por tanto regular la actividad de las zeolitas, influyendo en su selectividad por el sustrato.

Asimismo, los materiales catalíticos que comprenden la zeolita mesoporosa ZSM-5 muestran resultados globalmente menos satisfactorios con respecto a las zeolitas macroporosas con las características presentadas en la Tabla 3.

La γ -alúmina, utilizada ventajosamente en la deshidratación de etanol a etileno, en el proceso de deshidratación de alquenos según la presente invención demuestra en cambio una pobre selectividad y productividad.

Ejemplo 20 (Regeneración del catalizador)

El material catalítico preparado como se describe en el Ejemplo 1 y utilizado en el ensayo catalítico como se describe en el Ejemplo 10 se regeneró por combustión oxidativa de los residuos de carbono. El proceso de regeneración requiere un tratamiento térmico del lecho catalítico a la temperatura de 450 °C y el lavado del material catalítico con nitrógeno molecular (velocidad espacial GHSV = 1500 h⁻¹) durante aproximadamente 2 horas. Al final, el gas se intercambiaba gradualmente, de N₂ a aire, durante 1 hora, manteniendo la velocidad espacial constante (GHSV = 1500 h⁻¹). Al completar el intercambio, se mantuvo un flujo de aire a 450°C durante 10 horas, para garantizar la combustión de los residuos de carbono presentes en la matriz del propio material catalítico. Finalmente, se sustituyó nuevamente el aire por N₂ y se llevó la temperatura a 300°C para iniciar un posible nuevo ciclo de reacción.

Ejemplo 21 (Pruebas de reacción y regeneración)

El material catalítico preparado como se describe en el Ejemplo 1 se sometió a 10 ciclos de reacción y regeneración a través de la combustión oxidativa del residuo de carbono. La reacción se realizó como se describe en el Ejemplo 10, con la variación constante en la dilución, durante los dos primeros ciclos de reacción, de la mezcla de reacción con N₂ en una proporción de 1,66:1 con la mezcla de butenoles.

Al final de cada ciclo de reacción, con una duración de 36 horas, se regeneró el material catalítico antes mencionado *in situ* como se describe en el Ejemplo 21.

Los resultados de la prueba se presentan en la siguiente Tabla 5, en la que "But" indica butenoles mientras que BDE indica 1,3-butadieno.

Tabla 5: Ensayos de reacción y regeneración utilizando un catalizador a base de zeolita Y (SAR = 12) formado en presencia de SiO₂ como aglutinante.

Ciclo	T	WHSV	T	Dilución de la mezcla de reacción.		Productividad por ciclo de reacción	Conv.	Selecc.
	[°C]	[h ⁻¹]	[s]	H ₂ O/But	N ₂ /But	[kg _{BDE} /kg _{cat}]	[%]	[%]
1	300	2,25	2,66	1,95	1,66	45,0	80,4	91,8
2	300	2,25	2,65	1,95	1,66	44,9	80,7	90,8
3	300	3,01	3,43	2,02	0,03	59,7	86,8	82,0
4	300	2,87	3,55	2,02	0,02	59,8	86,2	89,4
5	300	2,25	3,41	2,71	0,03	51,7	96,5	88,0
6	300	2,22	3,42	2,71	0,03	51,0	92,4	91,9
7	300	2,24	3,44	2,71	0,03	51,9	96,4	89,5
8	300	2,24	3,43	2,71	0,03	52,4	95,0	91,0
9	300	2,24	3,49	2,71	0,03	53,4	95,2	92,7
10	300	2,23	3,50	2,71	0,03	52,3	95,1	91,2

5 Está claro que el rendimiento de conversión y la selectividad del catalizador que comprende una zeolita macroporosa pueden sufrir un elevado número de regeneraciones sin que se noten reducciones en el rendimiento de conversión o en la selectividad.

Finalmente, sin embargo, debe entenderse que se pueden realizar cambios y variaciones adicionales en el proceso descrito e ilustrado en este documento que no se apartan del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir dienos, preferiblemente un dieno conjugado, más preferiblemente 1,3-butadieno, que comprende la deshidratación de al menos un alquenol lineal o ramificado que tiene la fórmula general $C_nH_{2n}O$, siendo n un número entero mayor o igual a 4 y menor o igual a 8, en presencia de al menos un material catalítico que comprende al menos una zeolita macroporosa en forma ácida, o predominantemente ácida, donde dicha zeolita tiene una relación molar SiO_2/Al_2O_3 comprendida entre 7 y 60, preferentemente entre 10 y 30; y en el que dicho al menos un alquenol se deriva de la deshidratación catalítica de al menos un diol y la deshidratación de dicho al menos un diol para proporcionar dicho al menos un alquenol se realiza en un reactor diferente como la deshidratación posterior de dicho al menos un alquenol para proporcionar el dieno.
2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, donde dicho material catalítico comprende al menos un aglutinante inorgánico, seleccionado del grupo formado por sílice, alúmina, óxido de circonio, óxido de titanio y mezclas de los mismos.
3. El proceso de conformidad con la reivindicación 2, donde dicho aglutinante inorgánico está presente en cantidades comprendidas entre el 5% y el 80% en peso, preferentemente entre el 10% y el 75% en peso, más preferentemente entre el 20% y el 55% en peso, con respecto al peso total de dicho material catalítico.
4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde dicha zeolita macroporosa es una zeolita de estructura FAU, BEA o MTW, y es preferentemente una zeolita de estructura FAU o BEA.
5. El proceso de conformidad con la reivindicación 4, donde dicha zeolita que tiene una estructura FAU es una zeolita Y.
6. El proceso de conformidad con 5, donde dicha zeolita Y está caracterizada por una relación molar SiO_2/Al_2O_3 comprendida entre 12 y 30.
7. El proceso de conformidad con la reivindicación 6, donde dicho material catalítico comprende un aglutinante inorgánico que contiene sílice.
8. El proceso de conformidad con la reivindicación 4, donde dicha zeolita de estructura BEA es la zeolita Beta.
9. El proceso de conformidad con la reivindicación 8, donde dicha zeolita Beta está caracterizada por una relación molar SiO_2/Al_2O_3 de entre 25 y 30.
10. El proceso de conformidad con la reivindicación 9, donde dicho material catalítico comprende un aglutinante inorgánico que contiene alúmina.
11. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde dicho alquenol lineal o ramificado tiene la fórmula general $C_nH_{2n}O$, siendo n un número entero mayor o igual a 4 y menor o igual a 6.
12. El proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde dicho alquenol se selecciona del grupo formado por 2-buten-1-ol, 3-buten-2-ol, 3-buten-1-ol y mezclas de los mismos.
13. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde dicho alquenol se obtiene directamente a partir de procesos biosintéticos o mediante procesos de deshidratación catalítica de un diol.
14. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde dicho alquenol tiene un número de átomos de carbono igual a 4, y por tanto es un butenol, obteniéndose dicho butenol por deshidratación catalítica de un butanodiol, preferentemente 1,3-butanodiol, en la presencia de un catalizador a base de óxido de cerio.
15. El proceso de conformidad con la reivindicación 13, donde dicho diol procede de la fermentación de azúcares, preferentemente de la fermentación de azúcares derivados de biomasa.
16. El proceso de conformidad con la reivindicación 15, donde dicho diol se deriva de la fermentación de azúcares derivados de biomasa de guayule y/o cardo, incluyendo sobras, residuos, desperdicios de guayule y/o cardo o de su procesamiento.
17. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, donde dicho alquenol se encuentra en una mezcla con un diluyente seleccionado entre un gas inerte como N_2 o Ar, y preferiblemente N_2 , y un compuesto que tiene un punto de ebullición comprendido entre 25 °C y 150 °C en condiciones normales, preferentemente un punto de ebullición comprendido entre 50 °C y 125 °C y un punto de fusión menor o igual a 20 °C en condiciones normales.
18. El proceso de conformidad con la reivindicación 17, donde dicho compuesto se selecciona del grupo formado por agua, tetrahidrofurano, ciclohexano, benceno y mezclas de los mismos.

19. El proceso de conformidad con la reivindicación 17 o 18, donde dicho diluyente se selecciona entre N₂ y agua, y preferentemente es agua.
- 5 20. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, realizado a una temperatura comprendida entre 150 °C y 500 °C, preferentemente comprendida entre 200 °C y 450 °C, más preferentemente entre 250 °C y 400 °C.
21. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, realizado a una presión comprendida entre 5 y 5000 kPa, preferentemente comprendida entre 30 y 350 kPa, más preferentemente comprendida entre 80 y 250 kPa.
- 10 22. El proceso de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, realizado en fase gaseosa o en fase mixta líquido/gas, preferentemente en fase gaseosa.