

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 536**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

C07C 33/025 (2006.01)

C07C 29/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2015 PCT/EP2015/079378**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16092063**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2015 E 15808578 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2024 EP 3230236**

54 Título: **Proceso para la producción de 1,3-butadieno a partir de 1,3-butanodiol**

30 Prioridad:

12.12.2014 IT MI20142121

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VECCHINI, NICOLA;
GALEOTTI, ARMANDO y
PISANO, ANDREA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

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

ES 2 981 536 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de 1,3-butadieno a partir de 1,3-butanodiol

5 La presente invención se relaciona con un proceso para la producción de 1,3-butadieno a partir de 1,3-butanodiol.

Más particularmente, la presente invención se relaciona con un proceso para la producción de 1,3-butadieno que comprende alimentar un evaporador con una mezcla que comprende 1,3-butanodiol y agua, dicha agua está presente en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso con respecto al peso total de dicha mezcla; alimentar un primer reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación con la corriente gaseosa que comprende 1,3-butanodiol que sale de la parte superior de dicho evaporador; alimentar opcionalmente la corriente que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, que sale de dicho primer reactor a una sección de purificación; alimentar la corriente, opcionalmente purificada, que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, a un segundo reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener una corriente que comprende 1,3-butadieno, agua y, opcionalmente, impurezas y/o alquenoles sin reaccionar; recuperar el 1,3-butadieno de dicha corriente. Preferiblemente, dicha mezcla que comprende 1,3-butanodiol y agua se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa.

20 Dicho 1,3-butadieno se puede usar ventajosamente como monómero o producto intermediario en la producción de elastómeros y (co)polímeros.

Cabe señalar también que los alquenoles obtenidos en el proceso descrito, es decir de la deshidratación del 1,3-butanodiol en el primer reactor, a saber, 2-buten-1-ol (alcohol crotilico), 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), 3-buten-1-ol (alilcarbinol), más particularmente 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) y 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), se pueden usar ventajosamente, además de para la producción de 1,3-butadieno, en la producción de productos intermediarios que son a su vez usables en química fina, química agrícola, química farmacéutica o en petroquímica.

30 A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, se entiende por 2-buten-1-ol (alcohol crotilico): ya sea una mezcla de los isómeros *cis* y *trans*, el isómero *cis* tal cual, o el isómero *trans* tal cual.

El 2-Buten-1-ol (alcohol crotilico) se puede usar, por ejemplo, como precursor de haluros, ésteres crotilicos o éteres crotilicos que, a su vez, se pueden usar, por ejemplo, como productos intermediarios en la producción de monómeros, en química fina (por ejemplo, para la producción de ácido sórbico, trimetilhidroquinona, ácido crotonico, 3-metoxibutanol), en química agrícola, en química farmacéutica.

El 3-Buten-2-ol (metilvinilcarbinol) se puede usar como disolvente, en química fina, como componente en la modificación de polímeros tales como, por ejemplo, las poliolefinas (como se describe, por ejemplo, en la patente de Alemania DE 1,908,620).

40 El 3-Buten-1-ol (alilcarbinol) se puede usar, por ejemplo, como materia prima en química farmacéutica, en química agrícola, en perfumes, en resinas. Por ejemplo, los aldehídos sustituidos con arilo que se pueden usar en química farmacéutica, por ejemplo, como antagonistas del ácido fólico, se pueden obtener a partir de la reacción de acoplamiento de 3-buten-1-ol (alilcarbinol) con haluros de arilo, catalizada por paladio.

45 Se sabe que, en la actualidad, la producción industrial de 1,3-butanodiol, 1,3-butadieno y alquenoles se basa en procesos petroquímicos convencionales.

50 Esto se debe a que, como los dioles en general, y el 1,3-butanodiol (generalmente también denominado 1,3-BDO, por sus siglas en inglés) en particular, tienen cuatro átomos de carbono, generalmente se obtienen por medio de complejos procesos petroquímicos como los descritos, por ejemplo, por Gräffe H. *et al.* en "Butanediols, Butenediol, and Butynediol", "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (2000). En particular, el 1,3-butanodiol se produce mediante acetaldehído, hidroxibutiraldehído y su subsecuente reducción, y se usa generalmente como componente de resinas o como disolvente.

55 La patente de EE.UU. US 5,406,007 describe un proceso para la preparación de un alcohol alílico, un alcohol homoalílico, o una mezcla de los mismos, que comprende la hidrogenación de un epoxialqueno, en donde el grupo epóxido y la insaturación etilénica se conjugan en presencia de un catalizador de níquel modificado con azufre o sulfurado en condiciones de temperatura y presión típicas de la hidrogenación. Preferiblemente, dicho proceso es útil para la preparación de una mezcla de 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) y 3-buten-1-ol (alilcarbinol). La patente de EE.UU. US 2,174,280 describe un método mejorado de producción de butadieno por la deshidratación catalítica del 1,3-butanodiol.

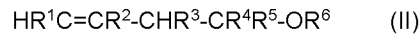
65 US2444538 divulga un proceso para la producción de butadieno usando una corriente vaporizada de 1,3-butanodiol y agua, con un WHSV (por sus siglas en inglés) en el rango de 0,2 a 0,5 h⁻¹.

La solicitud de patente internacional WO 2014/118484 se relaciona con un método para producir una olefina, un dieno o un polieno, por conversión catalítica de al menos un alcohol que tiene una cadena carbonada de al menos tres átomos de carbono y diferente del propan-2-ol, en presencia de al menos un catalizador basado en el fosfato de un metal o de una pluralidad de metales M, siendo M seleccionado de los 15 lantánidos (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, lutecio), itrio, escandio y boro.

La patente de EE.UU. US 6,278,031 describe un proceso para la preparación de compuestos de 2-buten-1-ol que tienen la fórmula (I):



en donde los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, de forma mutuamente independiente, hidrógeno o un radical alifático opcionalmente sustituido con un OH, o con un grupo OR, en donde R es un grupo alifático, un halógeno o un grupo carboxilo, asimismo R^2 representa un radical -CHO, o R^2 y R^5 junto con los átomos de carbono situados entre los mismos forman un anillo alicíclico, y R^6 representa adicionalmente un radical cicloalifático, aralifático, aromático o un radical -C(=O)- R^7 , en donde R^7 es un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, dicho proceso comprende isomerizar compuestos de 3-buten-1-ol de fórmula (II):



en donde los radicales R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 , tienen los mismos significados descritos anteriormente, en presencia de hidrógeno y de un catalizador, en donde el proceso se lleva a cabo de forma continua en un catalizador de lecho fijo, en donde el catalizador comprende paladio y selenio o telurio o una mezcla de selenio y telurio sobre un soporte de dióxido de silicio, y tiene una superficie BET (por sus siglas en inglés) en el rango de 80 m²/g a 380 m²/g y un volumen de poros en el rango de 0,66 cm³/g a 0,95 cm³/g en un diámetro de poro en el rango de 3 nm a 300 μm, con 80 % 95 % del volumen de poro en un diámetro de poro en el rango de 10 nm a 100 nm. Alternativamente, el 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) se puede preparar por reducción del crotonaldehído como se describe, por ejemplo, en el "Merck Index" (1976), 9ª edición. La patente de EE.UU. US 4,400,562 describe un método para sintetizar un alqueno a partir de 1,3-butanodiol en fase líquida que comprende: mezclar un sulfato de un metal trivalente seleccionado de sulfato de aluminio, sulfato de cromo, sulfato de hierro, y mezclas de los mismos, como catalizador, con 1,3-butanodiol, en una cantidad efectiva para obtener una mezcla de dicho catalizador suspendida en 1,3-butanodiol; calentar dicha mezcla a una temperatura comprendida de aproximadamente por debajo de 70 °C a aproximadamente por debajo de 100 °C del punto de ebullición del 1,3-butanodiol, para obtener la deshidratación parcial del 1,3-butanodiol en 3-buten-1-ol, que se evapora de la mezcla de reacción; y condensar dicho vapor para aislar el 3-buten-1-ol.

El 3-Buten-2-ol (metilvinilcarbinol) y el butadieno se pueden obtener por deshidratación del 2,3-butanodiol en presencia de óxido de torio, tal como describe, por ejemplo, Winfield M. E. en "The catalytic dehydration of 2,3-butanediol to butadiene. II. Adsorption Equilibria", *"Australian Journal of Scientific Research"* (1950), Vol. 3(2), pp. 290-305.

Alternativamente, el 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), solo o en mezcla con otros butenoles, se puede obtener, por ejemplo: por descomposición térmica de polioles o de sus derivados (por ejemplo, diacetato de 1,3-butilenglicol) como se describe, por ejemplo, en la patente de Alemania DE 1,150,671; o por reducción de acetilenos o de compuestos carbonílicos insaturados como se describe, por ejemplo, en la patente de Rusia SU 396312 o en la solicitud de patente de Japón JP 63/222135.

La posibilidad de desarrollar procesos de producción alternativos para los alquenos y el 1,3-butadieno que sean eficientes, tengan mayor productividad, menores costes de producción y menor impacto ambiental, sigue siendo de gran interés. En particular, los nuevos procesos capaces de usar materiales derivados de procesos biosintéticos, por ejemplo, el 1,3-butanodiol derivado de fuentes renovables tales como, por ejemplo, la biomasa (es decir, bio-1,3-butanodiol), para producir, por deshidratación catalítica, bioalquenos que, a su vez, se puedan usar para la producción de bio-1,3-butadieno, son ciertamente de interés.

Los procesos para la deshidratación de dioles y butanodioles a alquenos en presencia de catalizadores, en particular catalizadores basados en óxido de cerio, son conocidos en la técnica.

Por ejemplo, Sato S. *et al.*, en *"Catalysis Communications"* (2003), Vol. 4, pp. 77-81, describen la deshidratación selectiva de dioles a alcoholes alílicos [es decir, 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) y 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol)] catalizada por óxidos de cerio obtenidos comercialmente o por deshidratación de citratos. En particular, describen la deshidratación selectiva catalizada por óxido de cerio (CeO₂) de 1,3-butanodiol a alcoholes alílicos (es decir, alquenos) a temperaturas en el rango de 300 °C a 375 °C. Particularmente, el 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) y el 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), se producen con altos niveles de selectividad en la deshidratación del 1,3-butanodiol catalizada por óxido de cerio (CeO₂) operando a 325 °C.

Sato S. *et al.*, en "*Catalysis Communications*" (2004), Vol. 5, pp. 397-400, describen la deshidratación selectiva de 1,4-butanodiol a 3-buten-1-ol (alilcarbinol) catalizada por óxidos de cerio que operan a temperaturas en el rango de 200 °C a 450 °C.

5 Sato S. *et al.*, en "*Applied Catalysis A: General*" (2007), Vol. 328, pp. 109-116, describen la reacción en fase vapor del 1,3-butanodiol catalizada por óxidos de tierras raras comerciales derivados de la descomposición de los cloruros correspondientes a temperaturas > 2000 °C, por aproximadamente 2 horas, en fase de vapor. Durante dicha reacción del 1,3-butanodiol, la deshidratación a alcoholes insaturados o la formación de subproductos se producen simultáneamente a 325 °C.

10 Gotoh H. *et al.*, en "*Applied Catalysis A: General*" (2010), Vol. 377, pp. 92-98, describen la deshidratación en fase de vapor del 1,3-butanodiol catalizada por óxidos de tierras raras comerciales derivados de la descomposición de los cloruros correspondientes a temperaturas elevadas, y calcinados a una temperatura diferente (temperatura en el rango de 500 °C a 1000 °C) y que tienen así estructuras cristalinas diferentes.

15 Hichikawa N. *et al.*, en "*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*" (2006), Vol. 256, pp. 106-112, describen la deshidratación del 1,3-butanodiol, en presencia de catalizadores ácidos sólidos tales como, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂ y TiO₂, a alcoholes insaturados, así como la deshidratación de dichos alcoholes insaturados a 1,3-butadieno. Por ejemplo, en presencia de SiO₂-Al₂O₃, se obtiene una buena selectividad para los alcoholes insaturados, en particular el 3-buten-1-ol (alilcarbinol) y el 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) (ver la TABLA 2), mientras se opera a una temperatura de 250 °C, en presencia de SiO₂-Al₂O₃, se deshidratan los alquenos, en particular el 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) y el 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), a 1,3-butadieno (ver la TABLA 5).

25 Las técnicas anteriores mencionadas se limitan a describir los mecanismos químicos que intervienen en las reacciones de deshidratación de dioles, en particular del 1,3-butanodiol, a alquenos y de alquenos a 1,3-butadieno, pero no proporcionan ninguna indicación sobre los procesos de producción de alquenos y 1,3-butadieno a partir de dioles derivados de procesos biosintéticos.

30 En cuanto a la deshidratación directa de dioles a 1,3-butadieno, los únicos enfoques que han encontrado aplicabilidad industrial, aunque en contextos específicos, son los basados en tecnologías de tipo Reppe que usan catalizadores basados en fosfatos.

35 Por ejemplo, la patente de EE.UU. US 2,310,809 describe un proceso para la producción de diolefinas (por ejemplo, 1,3-butadieno) por la deshidratación de glicoles alifáticos (por ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol), en presencia de catalizadores basados en fosfatos, con rendimientos de 1,3-butadieno en el rango de 85 % a 95 %. Sin embargo, dicho proceso ha resultado difícil de aplicar porque se usan tasas de alimentación muy bajas, con la consiguiente baja productividad del catalizador. Asimismo, las corrientes de reciclaje de sustancias orgánicas tales como, por ejemplo, benceno, se usan como "limpiadores orgánicos" para prolongar la vida útil de los catalizadores.

40 Debido específicamente a la corta vida de los catalizadores basados en fosfatos, la patente de EE.UU. US 2,426,678 describe un método para regenerar catalizadores de deshidratación basados en fosfatos usando ésteres volátiles de ácido fosfórico.

45 En los últimos años, se han desarrollado nuevos procesos para sintetizar dioles, en particular 1,4-butanodiol y 1,3-butanodiol, a partir de fuentes renovables. Dichos procesos se basan en la fermentación de azúcares derivados de fuentes renovables llevada a cabo en un caldo de fermentación, en presencia de al menos un microorganismo modificado genéticamente con el fin de producir 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol. Generalmente, dicho microorganismo se modifica genéticamente al introducir uno o más genes exógenos que codifican compuestos pertenecientes a la ruta enzimática de producción de 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol. Opcionalmente, dicho microorganismo también puede incluir una alteración genética con el fin de optimizar el flujo de carbono a través de la ruta deseada para la producción de 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol. Dichas fuentes renovables son, generalmente, biomasa de origen vegetal: la caña de azúcar y la remolacha azucarera se pueden usar para este fin como fuente de azúcares (sacarosa), o el maíz y la patata se pueden usar como fuente de almidón y, por tanto, de dextrosa. De mayor interés futuro son las biomásas "no alimentarias", tales como, por ejemplo, los tallos de maíz, la paja de cereales, el arundo, los tallos de cardo, el bagazo de guayule, etc., que pueden producir azúcares por desestructuración de la celulosa y la hemicelulosa. En general, la biomasa de origen vegetal se somete a una hidrólisis química y/o enzimática para obtener sustratos que posteriormente pueden ser procesados biocatalíticamente para obtener las sustancias químicas de interés. Dichos sustratos incluyen mezclas de carbohidratos, tales como compuestos aromáticos y otros productos derivados de la celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la biomasa. Los carbohidratos obtenidos por la hidrólisis de dicha biomasa son una mezcla rica en azúcares de 5 y 6 átomos de carbono que incluyen, por ejemplo, sacarosa, glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, manosa y fructosa, que se usarán durante la fermentación. Se pueden encontrar más detalles relativos a los nuevos procesos anteriormente mencionados para sintetizar 1,4-butanodiol a partir de fuentes renovables, por ejemplo, en las solicitudes de patente de EE.UU. US 2009/0047719, US 2011/0003355; mientras que para la síntesis de 1,3-butanodiol se pueden encontrar, por ejemplo, en las solicitudes de patente de EE.UU. US 2010/330635, US 2012/329113, US 2013/066035, US 2013/1 09064.

También se sabe que, al término de la fermentación, el caldo de fermentación resultante contiene además de los productos de interés, es decir 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol, una gran cantidad de agua (por ejemplo, 90 % en peso a 95 % en peso de agua en relación con el peso total del caldo de fermentación), así como otras impurezas tales como, por ejemplo sales inorgánicas (por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de amonio, sulfato de magnesio, sulfato de amonio; fosfatos de sodio, potasio o amonio; citratos de sodio, potasio o amonio; acetatos de sodio, potasio o amonio; boratos de sodio, potasio o amonio); materiales sólidos insolubles tales como, por ejemplo, restos celulares, proteínas precipitadas. Dicho caldo de fermentación se debe someter así a purificación para obtener 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol puros con bajos contenidos de agua (es decir, contenidos de agua en el rango de 1 % en peso a 5 % en peso de agua en relación con el peso total de la mezcla obtenida después de la purificación).

A este respecto, por ejemplo, la solicitud de patente de EE.UU. US 2011/0003355 antes mencionada describe un método para aislar 1,4-butanodiol, destacándose que el método descrito en el mismo se puede modificar fácilmente para aislar 1,3-butanodiol. En un aspecto preferido, se describe un proceso para aislar el 1,4-butanodiol del caldo de fermentación que incluye eliminar una porción de sólidos por medio de una centrifugación en pila de discos para obtener una fracción líquida; eliminar otra porción de sólidos de dicha fracción líquida por ultrafiltración; eliminar una porción de las sales de dicha fracción líquida por resinas de intercambio iónico; evaporar una porción del agua y recuperar el 1,4-butanodiol por destilación.

Sin embargo, los procesos mencionados para aislar el 1,4-butanodiol o el 1,3-butanodiol del caldo de fermentación pueden presentar algunos problemas. En particular, la eliminación del agua por evaporación implica un elevado consumo de energía debido al calor necesario para eliminar prácticamente toda el agua (con el fin de tener finalmente, como se ha indicado anteriormente, contenidos de agua en el rango de 1 % en peso a 5 % en peso de agua con respecto al peso total de la mezcla obtenida después de la purificación), y para separar las demás impurezas presentes, en particular para separar las impurezas que tienen un punto de ebullición aproximadamente igual al del 1,4-butanodiol o al del 1,3-butanodiol.

Además, incluso después de la purificación, el 1,4-butanodiol y el 1,3-butanodiol pueden contener trazas de sales inorgánicas y/o de compuestos orgánicos que contienen azufre y/o nitrógeno, los cuales, como es sabido, son venenos para los catalizadores normalmente usados en procesos subsecuentes para el uso de los mismos, tales como, por ejemplo, los procesos de producción de 1,3-butadieno.

El Solicitante se ha planteado así el problema de encontrar un proceso para la producción de 1,3-butadieno a partir de una mezcla que comprende 1,3-butanodiol y agua, dicha agua está presente en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso respecto al peso total de dicha mezcla, preferiblemente a partir de una mezcla que comprende 1,3-butanodiol y agua derivada de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa, proceso que sea capaz de superar los inconvenientes anteriormente descritos.

El Solicitante ha descubierto que alimentar un evaporador con una mezcla de 1,3-butanodiol y agua permite usar dicha mezcla en un proceso de producción de 1,3-butadieno y superar los inconvenientes mencionados. En particular, el Solicitante ha encontrado un proceso para la producción de 1,3-butadieno que comprende alimentar un evaporador con una mezcla que comprende 1,3-butanodiol y agua, dicha agua está presente en una cantidad mayor o igual al 5 % en peso en relación con el peso total de dicha mezcla; alimentar un primer reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación con la corriente gaseosa que comprende 1,3-butanodiol que sale de la parte superior de dicho evaporador; alimentar opcionalmente la corriente que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, que sale de dicho primer reactor a una sección de purificación; alimentar la corriente, opcionalmente purificada, que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, a un segundo reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener una corriente que comprende 1,3-butadieno, agua y, opcionalmente, impurezas y/o alquenoles sin reaccionar; recuperar el 1,3-butadieno de dicha corriente. Preferiblemente, dicha mezcla que comprende 1,3-butanodiol y agua se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa.

Este proceso ofrece numerosas ventajas. Por ejemplo, dicho proceso permite, sorprendentemente, reducir el consumo de energía en al menos 10 % con respecto a un proceso similar que use una alimentación de 1,3-butanodiol sustancialmente puro (es decir, con una pureza mayor a o igual a 98 %): esta estimación se obtuvo usando enfoques conocidos por una persona experta en la técnica (por ejemplo, por simulaciones por ordenador combinando, por ejemplo, software Hysys y Excel).

Asimismo, dado que el agua presente en dicha mezcla actúa como volante térmico, dicho proceso se puede llevar a cabo adiabáticamente, lo que permite usar reactores convencionales de lecho fijo, en donde se carga el catalizador, en lugar de reactores de haz tubular. Esto permite una construcción mecánica del reactor más sencilla y menos costosa.

Asimismo, dicho proceso, que aprovecha la presencia de agua en dicha mezcla, permite evitar tener que eliminar sustancialmente toda el agua formada como producto de reacción de la corriente que comprende alquenoles, agua

y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar que sale de dicho primer reactor, antes de que dicha corriente se alimente al segundo reactor para la producción de 1,3-butadieno: esto es ventajoso porque los alquenoles y el agua forman azeótropos que dificultan y encarecen la eliminación del agua de dicha corriente (porque el agua se separa generalmente de los azeótropos por destilación extractiva en presencia de disolventes).

Asimismo, en el caso en que se use una mezcla compuesta por 1,3-butanodiol y agua derivada de la fermentación de azúcares obtenidos de biomasa, dicho proceso permite un ahorro de costes de capital de aproximadamente 8 %, ya que no se requiere ninguna sección de purificación previa a su uso. Asimismo, la purificación opcional de la corriente que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar que sale de dicho primer reactor es mucho más sencilla que la purificación de la mezcla que comprende 1,3-butanodiol y agua derivada de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa, 3-butanodiol y agua derivada de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa porque las impurezas normalmente presentes en el mismo, como se ha indicado anteriormente, tienen un punto de ebullición aproximadamente igual al del 1,3-butanodiol, pero por otra parte tienen un punto de ebullición que difiere del de los alquenoles.

La presente invención proporciona por consiguiente un proceso para la producción de 1,3-butadieno que comprende:

- alimentar un evaporador con una mezcla (a) que comprende 1,3-butanodiol y agua, dicha agua está presente en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, preferiblemente de 10 % en peso a 85 % en peso, más preferiblemente de 15 % en peso a 30 % en peso, en relación con el peso total de dicha mezcla

(a), para obtener:

- (b) una corriente gaseosa que comprende 1,3-butanodiol que sale de la parte superior de dicho evaporador; y, opcionalmente,

- (c) una corriente de salida que sale de la parte inferior de dicho evaporador;

- alimentar dicha corriente gaseosa (b) a un primer reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener (d) una corriente que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, que sale de dicho primer reactor, dicha corriente gaseosa (b) está alimentada a dicho primer reactor operando a una "Velocidad Espacial Horaria en Peso" (WHSV), es decir, a una relación entre el peso de la corriente gaseosa (b) alimentada en una hora y el peso del catalizador, midiendo dicha relación en h^{-1} , en el rango de $0,5 h^{-1}$ a $30 h^{-1}$, preferiblemente en el rango de $1 h^{-1}$ a $15 h^{-1}$, más preferiblemente en el rango de $2 h^{-1}$ a $15 h^{-1}$;

- opcionalmente, alimentar dicha corriente (d) a una primera sección de purificación para obtener:

- (e) una corriente que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas;

- (f) una corriente que comprende agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar; y, opcionalmente,

- (f) una corriente que contiene impurezas;

- alimentar dicha corriente (d) o dicha corriente (e) a un segundo reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener (g) una corriente que comprende 1,3-butadieno, agua y, opcionalmente, impurezas y/o alquenoles sin reaccionar, que sale de dicho segundo reactor, dicha corriente (d) o dicha corriente (e) están alimentadas a dicho segundo reactor operando a una "Velocidad Espacial Horaria en Peso" (WHSV), es decir, a una relación entre el peso de dicha corriente (d) o de dicha corriente (e) alimentada en una hora y el peso del catalizador, midiendo dicha relación en h^{-1} , en el rango de $0,5 h^{-1}$ a $20 h^{-1}$, y preferiblemente de $1 h^{-1}$ a $10 h^{-1}$;

- alimentar dicha corriente (g) a una segunda sección de purificación para obtener:

- (h) una corriente que comprende 1,3-butadieno puro;

- (i) una corriente que comprende agua y, opcionalmente, alquenoles sin reaccionar; y, opcionalmente,

- (l) una corriente que contiene impurezas.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, dicha mezcla (a) se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa.

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, a menos que se indique lo contrario, las definiciones de rangos numéricos incluyen siempre los extremos.

5 A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "que comprende" también abarca los términos "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

10 A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "biomasa" designa cualquier materia orgánica de origen vegetal, incluyendo: productos derivados de la agricultura tales como, por ejemplo, guayule, cardo, maíz, soja, algodón, semillas de lino, semillas de colza, caña de azúcar, aceite de palma, incluidos los descartes, residuos y desechos derivados de dichos productos o de su proceso; productos derivados de cultivos específicamente destinados al uso energético tales como, por ejemplo, miscanthus, hierba pánica, caña gigante, incluidos los descartes, residuos y desechos derivados de dichos productos o de su proceso; productos derivados de la silvicultura, incluidos los desechos, residuos y desperdicios derivados de dichos productos o de su transformación; desechos de productos agrícolas destinados a la alimentación humana o animal; residuos de la industria papelera; residuos procedentes de la recogida selectiva de residuos sólidos urbanos, tales como, por ejemplo, residuos urbanos de origen vegetal, papel.

20 De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, dicha mezcla (a) se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos del guayule o del cardo, incluidos los descartes, los residuos derivados de dicho guayule y/o cardo o del proceso de los mismos.

25 De acuerdo con una realización aún más preferida de la presente invención, dicha mezcla (a) se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos del guayule, incluidos los descartes, los residuos derivados de dicho guayule o del proceso de elaboración del mismo.

La producción de azúcares a partir de biomasa se puede realizar por procesos conocidos en la técnica.

30 Por ejemplo, cuando se usa biomasa de origen vegetal (por ejemplo, biomasa lignocelulósica) para producir azúcares, dicha biomasa se somete a tratamientos físicos (por ejemplo, extrusión, explosión por vapor, y similares), y/o a hidrólisis química y/o enzimática, obteniendo mezclas de carbohidratos, compuestos aromáticos y otros productos derivados de la celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en la biomasa. En particular, los carbohidratos resultantes son mezclas de azúcares con 5 y 6 átomos de carbono que incluyen, por ejemplo, sacarosa, glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, manosa y fructosa, que se usarán en la fermentación. Para más detalles sobre los procesos de producción de azúcares a partir de biomasa, ver, por ejemplo, la solicitud de patente de Italia MI2013A002069 a nombre del presente Solicitante. Dicha fermentación se lleva a cabo generalmente por microorganismos, en particular por microorganismos modificados genéticamente, capaces de producir los alcoholes de interés. Se pueden encontrar más detalles sobre los procesos de síntesis de 1,3-butanodiol a partir de fuentes renovables, por ejemplo, en las solicitudes de patente de EE.UU. US 2010/330635, US 2012/329113, US 2013/066035, US 2013/109064.

40 En el caso en que la mezcla (a) se derive de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa, dicha mezcla (a) puede comprender impurezas tales como, por ejemplo, sales inorgánicas (por ejemplo, cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, cloruro de amonio, sulfato de magnesio, sulfato de amonio; fosfatos de sodio, potasio o amonio; citratos de sodio, potasio o amonio; acetatos de sodio, potasio o amonio; boratos de sodio, potasio o amonio); materiales sólidos insolubles tales como, por ejemplo, restos celulares, proteínas precipitadas; azúcares no fermentados.

50 Cualquier tipo de evaporador conocido en la técnica se puede usar ventajosamente para el objetivo de la presente invención. Los ejemplos específicos de evaporadores que se pueden usar ventajosamente son: evaporadores de "circulación natural", en donde la evaporación se produce por el movimiento inducido únicamente por la ebullición, evaporadores de tipo "caldera", en donde la evaporación se produce por circulación forzada en donde la velocidad y la turbulencia se aumentan usando una bomba de circulación ("evaporadores de circulación forzada"), evaporadores de tipo ME-EV ("evaporador multiefecto", por sus siglas en inglés), evaporadores de una o varias etapas, evaporadores de efecto simple, evaporadores de tipo STV ("evaporadores verticales de tubo corto", por sus siglas en inglés), evaporadores de tipo LTV ("evaporadores verticales de tubo largo", por sus siglas en inglés), evaporadores de tipo "cesta", evaporadores de tubo horizontal, evaporadores de película descendente, evaporadores de película fina ("evaporadores de película barrida"), y similares. Preferiblemente se usa un evaporador de tipo "tetera".

60 Se pueden encontrar más detalles sobre los tipos de evaporadores usados, por ejemplo, en "Process Heat Transfer", Donald Q. Kern, *McGraw-Hill* (1950), capítulo 14, Evaporator, pp. 375-510; Perry's Chemical Engineers' Handbook, *McGraw-Hill* (7ª ed. - 1997), Section 11, pp. 108-118.

65 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho evaporador puede operar a una temperatura en el rango de 95 °C a 300 °C, preferiblemente en el rango de 130 °C a 280 °C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho evaporador puede operar a una presión en el rango de 0,05 MPa(a) [0,5 bar(a) (presión absoluta)] a 0,5 MPa(a) [5 bar(a) (presión absoluta)], preferiblemente en el rango de 0,09 MPa(a) [0,9 bar(a) (presión absoluta)] a 0,3 MPa(a) [3 bar(a) (presión absoluta)].

Cabe señalar que, para el objetivo de la presente invención, dicha mezcla (a), antes de ser alimentada al evaporador, puede ser precalentada en un intercambiador de calor (es decir, en el segundo intercambiador de calor como se describe a continuación), por la corriente (d) que puede ser usada total o parcialmente para este fin, permitiendo así la recuperación de calor. A la salida de dicho intercambiador de calor, la corriente (d) se puede alimentar a dicha primera sección de purificación o a dicho segundo reactor.

Cabe señalar asimismo que, para el objetivo de la presente invención, una pequeña porción de la corriente gaseosa (b), una vez condensada, puede refluir en la fase líquida hasta la parte superior de dicho evaporador. Operando de esta manera, el vapor ascendente y el líquido descendente se ponen en contacto en la cúpula del evaporador, que está equipado con un aparato de contacto para evitar que se arrastren impurezas de alto punto de ebullición que puedan contener sustancias que envenenen el catalizador. La porción restante, por su parte, se alimenta a dicho primer reactor.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha corriente de salida (c) puede salir del evaporador a una tasa de flujo de modo tal que se elimina una cantidad de mezcla (a) alimentada a dicho evaporador en el rango de 0,5 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente en el rango de 1 % en peso a 4 % en peso, en relación con el peso total de dicha mezcla (a) alimentada al evaporador en una hora.

Cabe señalar que dicha corriente de salida es particularmente útil en el caso en que la mezcla (a) se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos de la biomasa: en este caso, como se ha dicho anteriormente, dicha mezcla (a) puede comprender impurezas que pueden ser eliminadas de esta manera (en su totalidad o al menos en parte).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el catalizador contenido en dicho primer reactor se puede seleccionar de catalizadores ácidos tales como, por ejemplo, óxido de cerio (CeO_2), óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), silicato de aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), resinas sulfonadas, resinas de intercambio iónico, tierras ácidas (por ejemplo, óxido de lantano u óxido de circonio). Dichos catalizadores pueden estar opcionalmente soportados sobre portadores inertes tales como, por ejemplo, piedra pómez, grafito, sílice. Se prefiere el óxido de cerio (CeO_2).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho primer reactor puede operar a una temperatura en el rango de 190 °C a 450 °C, preferiblemente en el rango de 320 °C a 420 °C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho primer reactor puede operar a una presión en el rango de 0,03 MPa(a) [0,3 bar(a) (presión absoluta)] a 0,2 MPa(a) [2 bar(a) (presión absoluta)], preferiblemente en el rango de 0,08 MPa(a) [0,8 bar(a) (presión absoluta)] a 0,18 MPa(a) [1,8 bar(a) (presión absoluta)].

De acuerdo con la presente invención, la corriente gaseosa (b) está alimentada a dicho primer reactor operando a una "Velocidad Espacial Horaria en Peso" (WHSV), es decir, a una relación entre el peso de la corriente gaseosa (b) alimentada en una hora y el peso del catalizador, midiendo dicha relación en h^{-1} , en el rango de $0,5 \text{ h}^{-1}$ a 30 h^{-1} , preferiblemente en el rango de 1 h^{-1} a 20 h^{-1} , más preferiblemente en el rango de 2 h^{-1} a 15 h^{-1} .

Preferiblemente, la corriente gaseosa (b) que sale de la parte superior del evaporador puede ser precalentada en un primer intercambiador de calor por la corriente (d) que se puede usar total o parcialmente para este fin, permitiendo así una primera recuperación de calor. A la salida de dicho primer intercambiador de calor, la corriente (d) se puede alimentar, total o parcialmente, a un segundo intercambiador de calor con el fin, como se ha indicado anteriormente, de precalentar la mezcla (a) antes de alimentarla al evaporador, permitiendo así una segunda recuperación de calor. A la salida de dicho segundo intercambiador de calor, la corriente (d) se puede alimentar a dicha primera sección de purificación o a dicho segundo reactor. Dicha corriente gaseosa precalentada (b) se puede alimentar a un tercer intercambiador de calor para alcanzar la temperatura de entrada en dicho primer reactor, dicha temperatura está en un rango de 190 °C a 450 °C, preferiblemente en un rango de 320 °C a 420 °C.

Cabe señalar que, con el fin de evitar fenómenos de fluidificación del catalizador, dicho primer reactor se alimenta preferiblemente con una configuración de flujo descendente.

De dicho primer reactor sale una corriente gaseosa (d), dicha corriente comprende alquenoles, es decir, 2-buten-1-ol (alcohol crotilico), 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), 3-buten-1-ol (alilcarbinol), más particularmente 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) y 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar. En general, suponiendo que la conversión del 1,3-butanodiol sea mayor o igual a 90 %, preferiblemente igual a 100 %, dicha corriente (d) comprende: alquenoles en cantidad mayor o igual a 50 % en peso, agua en cantidad mayor o igual a 20 % en peso, 1,3-butanodiol sin reaccionar e impurezas opcionales en cantidad menor o igual al 15 % en peso, expresando dicha cantidad en % en peso respecto al peso total de dicha corriente (d).

Preferiblemente, dicha primera sección de purificación puede comprender dos columnas de destilación. Preferiblemente, la corriente (d) que sale de dicho primer reactor, después de la recuperación opcional de calor en los intercambiadores de calor primero y/o segundo antes mencionados, se puede alimentar a una primera columna de destilación para obtener una corriente (f) que sale por la parte superior de dicha primera columna de destilación y que comprende impurezas ligeras (por ejemplo, acetaldehído, butenos) y una corriente que sale por la parte inferior de dicha primera columna de destilación y que se alimenta a una segunda columna de destilación. Una corriente gaseosa (e) sale por la parte superior de dicha segunda columna de destilación, dicha corriente comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas, mientras que una corriente (f) sale por la parte inferior de dicha columna de destilación, dicha corriente comprende agua y, opcionalmente, impurezas pesadas (por ejemplo, oligómeros de alquenol, dímeros oxigenados de buteno, ácidos insaturados de 8 átomos de carbono) y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, generalmente dicho 1,3-butanodiol está presente sin reaccionar en una cantidad menor o igual a 98 % en peso respecto al peso total de dicha corriente (f), que preferiblemente se introduce en dicho evaporador. Generalmente, dicha corriente (e) comprende: alquenoles en cantidad mayor o igual a 45 % en peso, agua en cantidad mayor o igual a 30 % en peso, e impurezas facultativas (por ejemplo, 2-butanona, heptanona, acetaldehído, hidrocarburos que tienen dos, tres o cuatro átomos de carbono) en cantidad menor o igual a 15 % en peso, preferiblemente menor o igual a 10 % en peso, con relación al peso total de dicha corriente (e).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el catalizador presente en dicho segundo reactor se puede seleccionar de catalizadores ácidos tales como, por ejemplo, óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), silicato de aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), alúminas, zeolitas, resinas sulfonadas, resinas de intercambio iónico, fosfatos metálicos (por ejemplo, fosfato de boro, fosfato de aluminio, fosfato de calcio, fosfato de sodio, fosfato de cerio), fosfato de amonio, tierras ácidas (por ejemplo, óxido de lantano, óxido de circonio). Dichos catalizadores pueden estar opcionalmente soportados sobre portadores inertes tales como, por ejemplo, piedra pómez, grafito, sílice. Preferiblemente, silicato de aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), fosfatos metálicos (preferiblemente, fosfato de calcio).

A los efectos de la presente invención y de las reivindicaciones siguientes, el término "zeolitas" se entiende en su sentido más amplio, es decir, que comprende también los materiales conocidos convencionalmente, por ejemplo, como "similares a las zeolitas", "zeotipos" y similares.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho segundo reactor puede operar a una temperatura en el rango de 250 °C a 450 °C, preferiblemente de 280 °C a 400 °C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho segundo reactor puede operar a una presión en el rango de 0,03 MPa(a) [0,3 bar(a) (presión absoluta)] a 0,2 MPa(a) [2 bar(a) (presión absoluta)], preferiblemente en el rango de 0,08 MPa(a) [0,8 bar(a) (presión absoluta)] a 0,18 MPa(a) [1,8 bar(a) (presión absoluta)].

De acuerdo con la presente invención, dicha corriente (d) o dicha corriente (e) está alimentada a dicho segundo reactor operando a una "Velocidad Espacial Horaria en Peso" (WHSV), es decir, a una relación entre el peso de dicha corriente (d) o de dicha corriente (e) alimentada en una hora y el peso del catalizador, midiendo dicha relación en h^{-1} , en el rango de 0,5 h^{-1} a 20 h^{-1} , preferiblemente en el rango de 1 h^{-1} a 10 h^{-1} .

Preferiblemente, dicha corriente (d) o dicha corriente (e) se pueden precalentar en un tercer intercambiador de calor, proporcionando así una tercera recuperación de calor. A la salida de dicho tercer intercambiador de calor, dicha corriente (d) o dicha corriente precalentada (e) se puede alimentar a un cuarto intercambiador de calor para conseguir que la temperatura de entrada en dicho segundo reactor esté en el rango de 250 °C a 450 °C, preferiblemente de 280 °C a 400 °C.

Cabe señalar que, con el fin de evitar fenómenos de fluidificación del catalizador, dicho segundo reactor se alimenta preferiblemente con una configuración de flujo descendente.

La corriente (g) se alimenta a una segunda sección de purificación para obtener una corriente (h) que comprende 1,3-butadieno puro (pureza ≥ 90 %, preferiblemente ≥ 99 %), una corriente (i) que comprende agua y, opcionalmente, alquenoles sin reaccionar, dichos alquenoles sin reaccionar generalmente presentes en una cantidad menor o igual a 30 % en peso con respecto al peso total de dicha corriente (i), y, opcionalmente, una corriente (l) que comprende impurezas (por ejemplo, aldehídos, cetonas que tienen 4 átomos de carbono, o compuestos derivados de la condensación de los mismos). Dicha segunda sección de purificación puede comprender una o más columnas de destilación. Para el objetivo de la presente invención, dicho proceso para la producción de 1,3-butadieno se lleva a cabo preferiblemente de forma continua. Dicho primer reactor y dicho segundo reactor pueden ser de lecho fijo, o de lecho fluidizado, preferiblemente de lecho fijo. Dicho primer reactor y dicho segundo reactor pueden ser adiabáticos, isotérmicos o una combinación de ambos, preferiblemente adiabáticos. Como se ha indicado anteriormente, dicho 1,3-butadieno se puede usar ventajosamente como monómero o como producto intermediario en la producción de elastómeros y (co)polímeros.

Asimismo, como se ha indicado anteriormente, los alquenoles obtenidos en el proceso mencionado, es decir de la deshidratación del 1,3-butanodiol en el primer reactor, a saber, 2-buten-1-ol (alcohol crotilico), 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), 3-buten-1-ol (alilcarbinol), más particularmente 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) y 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), también se pueden usar ventajosamente, además de para la producción de 1,3-butadieno, en la producción de productos intermediarios que a su vez son usables en química fina, química agrícola, química farmacéutica o en petroquímica.

Cabe señalar que, en el caso de que exista una mezcla que comprenda al menos uno de los alquenoles mencionados anteriormente, dicha mezcla es derivada de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa, dicha mezcla se puede alimentar directamente a dicho evaporador y, subsecuentemente, a dicho segundo reactor.

La presente invención proporciona por consiguiente además un proceso para la producción de 1,3-butadieno que comprende la alimentación de una mezcla que comprende al menos uno de los alquenoles mencionados anteriormente, dicha mezcla es derivada de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa, a dicho evaporador y, subsecuentemente a dicho segundo reactor. Las condiciones de operación de dicho evaporador y de dicho segundo reactor son las mismas que las mencionadas anteriormente.

La presente invención se ilustrará ahora con mayor detalle por una realización con referencia a la FIGURA 1 que se muestra a continuación.

El proceso proporcionado por la presente invención se puede llevar a cabo como se muestra, por ejemplo, en la FIGURA 1.

A este respecto, una mezcla (a) que comprende 1,3-butanodiol y agua, dicha mezcla (a) preferiblemente es derivada de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa, se alimenta a un evaporador (A) para obtener una corriente gaseosa (b) que comprende 1,3-butanodiol que sale por la parte superior de dicho evaporador (A) y una corriente de salida (c) que sale por la parte inferior de dicho evaporador (A). Dicha corriente gaseosa (b) se alimenta a un primer reactor (B) que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener una corriente (d) que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, que sale de dicho primer reactor (B). Dicha corriente (d) se alimenta a una primera sección de purificación (C) para obtener una corriente (e) que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas, una corriente (f) que comprende agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar que se alimenta a dicho evaporador (A), y una corriente (f') que comprende impurezas. Dicha corriente (e) se alimenta a un segundo reactor (D) que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener una corriente (g) que comprende 1,3-butadieno, agua y, opcionalmente, impurezas y/o alquenoles sin reaccionar, que sale de dicho segundo reactor (D). Dicha corriente (g) se alimenta a una segunda sección de purificación (E) para obtener una corriente (h) que comprende 1,3-butadieno puro, una corriente (i) que comprende agua y, opcionalmente, alquenoles sin reaccionar que se alimenta a dicha primera sección de purificación (C), y una corriente (l) que comprende impurezas.

Algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes de la presente invención se proporcionan a continuación para ayudar a comprender la presente invención y la implementación de la misma.

Ejemplo 1

La descripción del presente ejemplo hace referencia a la FIGURA 1 que se muestra a continuación. La TABLA 2 muestra los resultados obtenidos en términos de conversión (% C), selectividad (% S) y rendimiento (% Y), expresados por el cálculo de la conversión de 1,3-butanodiol (1,3-BDO) ($C_{1,3-BDO}$), selectividad para alquenoles (S_i) y rendimiento de alquenoles (Y_{ALK}) la conversión de alquenoles (ALK) (C_{ALK}), la selectividad para el 1,3-butadieno (1,3-BDE) ($S_{1,3-BDE}$) y el rendimiento de 1,3-butadieno (1,3-BDE) ($Y_{1,3-BDE}$), de acuerdo con las fórmulas que se indican a continuación; (por sus siglas en inglés, respectivamente).

$$C_{1,3-BDO} = \frac{(moles_{1,3-BDO})_{entrada} - (moles_{1,3-BDO})_{salida}}{(moles_{1,3-BDO})_{entrada}} \times 100;$$

$$S_i = \frac{moles_{ALK}}{(moles_{1,3-BDO})_{entrada} - (moles_{1,3-BDO})_{salida}} \times 100;$$

$$S_{1,3-BDE} = \frac{moles_{1,3-BDE}}{(moles_{ALK})_{entrada} - (moles_{ALK})_{salida}} \times 100;$$

$$Y_{1,3-BDE} = \frac{C_{ALK} \times S_{1,3-BDE}}{100};$$

$$C_{ALK} = \frac{(moles_{ALK})_{entrada} - (moles_{ALK})_{salida}}{(moles_{ALK})_{entrada}} \times 100;$$

$$Y_{ALK} = \frac{C_{1,3-BDO} \times S_i}{100};$$

en donde:

- 5 - $(moles_{1,3-BDO})_{entrada}$ = moles de entrada de 1,3-butanodiol;
- $(moles_{1,3-BDO})_{salida}$ = moles de salida de 1,3-butanodiol;
- 10 - $moles_{ALK}$ = moles totales de alquenoles [basado en 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol) y 2-buten-1-ol (alcohol crotilico)];
- $(moles_{ALK})_{entrada}$ = moles de entrada de alquenoles;
- $(moles_{ALK})_{salida}$ = moles de salida de alquenoles;
- 15 - $moles_{1,3-BDE}$ = moles totales de 1,3-butadieno.

La TABLA 3 muestra la caracterización de las corrientes obtenidas, en donde los porcentajes en peso del compuesto o compuestos se expresan en relación con el peso total de la corriente obtenida, caracterización que se lleva a cabo como se describe a continuación.

(i) Preparación de alquenoles a partir de una mezcla de 1,3-butanodiol

Para ello se usó una mezcla (a) de 1,3-butanodiol y agua con la siguiente composición: 17 % en peso de agua en relación con el peso total de dicha mezcla que comprende 1,3-butanodiol.

Un primer reactor tubular, con un diámetro interno de 10 mm, se cargó con 10 g de óxido de cerio (gránulos de CeO₂ de aproximadamente 1 mm). Dicho primer reactor tubular se calentó con un horno eléctrico y la temperatura en el interior del reactor se mantuvo a 400 °C durante la prueba. La temperatura del evaporador se mantuvo a 250 °C durante la prueba. La presión en el interior de dicho primer reactor tubular y del evaporador se mantuvo a presión atmosférica (0,1 MPa(a) [1 bar(a)]). La salida de dicho primer reactor se conectó a un primer condensador que opera a 15 °C para recuperar aquellos productos que son líquidos a temperatura ambiente. El orificio de ventilación del matraz para recolectar el líquido condensado se conectó a un sistema de muestreo formado por un cilindro de acero de 300 mL de volumen equipado con válvulas de interceptación en cada uno de los dos extremos. El gas fluyó a través del cilindro de acero y la salida de éste se conectó a un contador volumétrico que midió la cantidad de gas desprendido.

La mezcla mencionada anteriormente (a), que comprende 1,3-butanodiol y agua, se introdujo en dicho evaporador que operó en las condiciones mencionadas anteriormente a una tasa de flujo de 100 g/h, se vaporizó y se introdujo en dicho primer reactor a una WHSV de 10 h⁻¹, dicho primer reactor operó en las condiciones mencionadas anteriormente. A la salida de dicho primer reactor, la corriente (d) obtenida, cuya composición se muestra en la TABLA 3, se condensó, pesó y analizó por cromatografía de gases. El gas desprendido se midió y analizó por cromatografía de gases. La TABLA 2 muestra los resultados obtenidos.

(ii) Purificación del [flujo (d)]

La corriente (d) obtenida como se ha descrito anteriormente se sometió a una primera purificación por destilación con el fin de eliminar el 1,3-butanodiol sin reaccionar. Cabe señalar que los alquenoles presentes en dicha corriente

(d) forman mezclas azeotrópicas con el agua, razón por la cual no se pueden separar del agua por simple destilación de modo tal que se obtengan en forma pura.

5 La destilación se llevó a cabo a presión atmosférica, añadiendo 3,5-di-tert-4-butilhidroxitolueno (BHT, por sus siglas en inglés) a dicha corriente (d) presente en una caldera para obtener una concentración de la misma de aproximadamente 200 ppm en dicha corriente (d). Dicha destilación se llevó a cabo usando una columna Oldershaw de 40 bandejas (secciones de 2 x 20 bandejas), cargando dicha corriente (d) en la caldera en una única porción y realizando varios cortes superiores en función de las temperaturas registradas, concentrando así gradualmente los componentes más pesados en la caldera. Las condiciones de destilación (relación de reflujo, potencia de calentamiento de la caldera, cantidad de destilado tomada) se variaron en función de las temperaturas de ebullición de las especies a separar y de las temperaturas máximas registradas.

15 La TABLA 1 muestra las condiciones de destilación.

TABLA 1

Condiciones de destilación del alquenol a presión atmosférica					
	ΔT en caldera	ΔT superior	RR ⁽¹⁾	[H ₂ O]	Densidad
	(°C)	(°C)		(% peso/peso) ⁽²⁾	(g/cm ³)
Carga	-	-	-	11,8	-
Fracción 1	101,3-103,0	56,0-84,5	100	11,3	0,84
Fracción 2	103,1-104,3	85,0-86,8	100-30	24,1	0,87
Fracción 3	104,9-113,6	86,4-87,1	30	25,2	0,87
Fracción 4	114,6-152,3	87,1-94,4	30-40	34,4	0,89
Fracción 5	154,3-167,9	93,6-119,4	40-60	31,3	0,90
Fracción 6	169,2-208,6	120,1-121,2	60-70	1,03	0,85
Fracción 7	208,6-210,8	121,2-130,1	70	1,35	0,85
Caldera	-	-	-	0,029	-

(1): relación de reflujo;
 (2): % en peso de agua respecto al peso total de la fracción.

En particular:

- 20 - La fracción 1 (hasta aproximadamente 84 °C) corresponde al corte ligero que hay que eliminar;
- La Fracción 2 y la Fracción 3 corresponden a un azeótropo a T = 86,5 °C a 87 °C entre el alquenol de menor punto de ebullición, es decir el 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol) y el agua (dicho azeótropo tiene la composición: 73 % en peso de 3-buten-2-ol:25 % en peso de agua);
- 25 - el 2-buten-1-ol (alcohol crotilico en formas *cis* y *trans*) y una pequeña proporción de 3-buten-1-ol (alilcarbinol) junto con 35 % en peso de agua comienzan a destilarse en la Fracción 4;
- el agua se agota en la Fracción 5 y la temperatura sube así a aproximadamente 120 °C;
- 30 - Las Fracciones 6 y 7 corresponden de 95 % a 97 % de 2-buten-1-ol (alcohol crotilico). De esta destilación se obtiene una corriente (e), cuya composición se muestra en la TABLA 3 y que se alimenta a un segundo reactor que opera como se indica a continuación.

35 (iii) Preparación de 1,3-butadieno a partir de la corriente (e)

Para ello se usó un segundo reactor. Dicho segundo reactor tuvo las mismas características que el primer reactor descrito anteriormente en la etapa (i), pero estuvo cargado con 3 gramos de silicato de aluminio (SiO₂-Al₂O₃).

40 La corriente (e) se alimentó, en forma de vapor, a una WHSV de 3,3 h⁻¹ a dicho segundo reactor operando a presión atmosférica (0,1 MPa(a) [1 bar(a)]) y a una temperatura de 300 °C. A la salida de dicho segundo reactor, la corriente (g) obtenida, cuya composición se muestra en la TABLA 3, se condensó, pesó y analizó por cromatografía de gases. El gas desprendido se midió y analizó por cromatografía de gases. La TABLA 2 muestra los resultados obtenidos.

TABLA 2

1er REACTOR DE DESHIDRATACIÓN		
Conversión de 1,3-BDO	% mol	94 %
Selectividad para alquenos ⁽¹⁾	% mol	85 %
Rendimiento de alquenos ⁽¹⁾	% mol	80 %

2do REACTOR DE DESHIDRATACIÓN		
Conversión alquenol ⁽¹⁾	% mol	99 %
Selectividad para 1,3-BDE	% mol	89 %
Rendimiento de 1,3-BDE	% mol	88 %
⁽¹⁾ : basado en 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol) y 2-buten-1-ol (alcohol crofílico).		

TABLA 3

COMPUESTOS	CORRIENTE				
	(a)	(d)	(e)	(g)	(h)
1,3-Butadieno	0,0 %	0,0 %	0,0 %	45,2 %	99,8 %
1,3-Butanediol	83,0 %	4,9 %	0,0 %	0,0 %	0,0 %
Agua	17,0 %	30,6 %	39,2 %	49,4 %	0,0 %
Compuestos ligeros ⁽²⁾	0,0 %	7,5 %	0,1 %	2,3 %	0,2 %
Alquenos	0,0 %	53,3 %	59,1 %	0,0 %	0,0 %
Compuestos de ebullición media ⁽³⁾	0,0 %	2,3 %	1,5 %	1,2 %	0,0 %
Compuestos pesados ⁽⁴⁾	0,0 %	1,4 %	0,1 %	1,9 %	0,0 %

⁽²⁾: compuestos más ligeros que el alquenol de bajo punto de ebullición, es decir, 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol) ($T_{\text{EBULLICIÓN}} = 97 \text{ }^{\circ}\text{C}$), excluido el 1,3-butadieno;

⁽³⁾: compuestos más ligeros que el alquenol de alto punto de ebullición, es decir, 2-buten-1-ol (alcohol crofílico) ($T_{\text{EBULLICIÓN}} = 121,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$); más pesados que el alquenol de bajo punto de ebullición, es decir, 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol) ($T_{\text{EBULLICIÓN}} = 97 \text{ }^{\circ}\text{C}$), excluyendo el 1,3-butadieno [incluyendo el alquenol de ebullición media 3-buten-1-ol (alilcarbinol) ($T_{\text{EBULLICIÓN}} = 113,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$)];

⁽⁴⁾: compuestos más pesados que el alquenol de ebullición alta, es decir, 2-buten-1-ol (alcohol crofílico) ($T_{\text{EBULLICIÓN}} = 121,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de 1,3-butadieno, que comprende:

- 5 - alimentar un evaporador con una mezcla (a) que comprende 1,3-butanodiol y agua, dicha agua está presente en una cantidad mayor o igual a 5 % en peso, preferiblemente en el rango de 10 % en peso a 85 % en peso, más preferiblemente en el rango de 15 % en peso a 30 % en peso, en relación con el peso total de dicha mezcla (a), para obtener:
- 10 (b) una corriente gaseosa que comprende 1,3-butanodiol que sale por la parte superior de dicho evaporador; y, opcionalmente
- (c) una corriente de salida que sale de la parte inferior de dicho evaporador;
- 15 - alimentar dicha corriente gaseosa (b) a un primer reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener (d) una corriente que comprenda alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar, que sale de dicho primer reactor, dicha corriente gaseosa (b) está alimentada a dicho primer reactor operando a una "Velocidad Espacial Horaria en Peso" (WHSV), es decir, a una relación entre el peso de la corriente gaseosa (b) alimentada en una hora y el peso del catalizador, manteniendo dicha relación en h^{-1} , en el rango de 0,5 h^{-1} a 30 h^{-1} , preferiblemente en el rango de 1 h^{-1} a 15 h^{-1} , más preferiblemente en el rango de 2 h^{-1} a 15 h^{-1} ;
- 20 - opcionalmente, alimentar dicha corriente (d) a una primera sección de purificación para obtener:
- (e) una corriente que comprende alquenoles, agua y, opcionalmente, impurezas;
- 25 (f) una corriente que comprende agua y, opcionalmente, impurezas y/o 1,3-butanodiol sin reaccionar; y, opcionalmente,
- (f') una corriente que contiene impurezas;
- 30 - alimentar dicha corriente (d) o dicha corriente (e) a un segundo reactor que contiene al menos un catalizador de deshidratación para obtener (g) una corriente que comprende 1,3-butadieno, agua y, opcionalmente, impurezas y/o alquenoles sin reaccionar, que sale de dicho segundo reactor, dicha corriente (d) o dicha corriente (e) están alimentadas a dicho segundo reactor operando a una "Velocidad Espacial Horaria en Peso" (WHSV), es decir, a una relación entre el peso de dicha corriente (d) o de dicha corriente (e) alimentada en una hora y el peso del catalizador, midiendo dicha relación en h^{-1} , en el rango de 0,5 h^{-1} a 20 h^{-1} , y preferiblemente de 1 h^{-1} y 10 h^{-1} ;
- 35 - alimentar dicha corriente (g) a una segunda sección de purificación para obtener:
- (h) una corriente que comprende 1,3-butadieno puro;
- (i) una corriente que comprende agua y, opcionalmente, alquenoles sin reaccionar; y, opcionalmente,
- 40 (l) una corriente que contiene impurezas.
- 45

2. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha mezcla (a) se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos a partir de biomasa.

3. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con reivindicación 1 o 2, en donde dicha mezcla (a) se deriva de la fermentación de azúcares obtenidos del guayule o del cardo, incluyendo descartes, residuos derivados de dicho guayule y/o cardo o del procesado de los mismos, preferiblemente de la fermentación de azúcares obtenidos del guayule, incluyendo descartes, residuos derivados de dicho guayule o del procesado de los mismos.

4. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho evaporador opera:

- a una temperatura en el rango de 95 °C a 300 °C, preferiblemente en el rango de 130 °C a 280 °C; y/o
- 60 - a una presión en el rango de 0,05 MPa(a) [0,5 bar(a) (presión absoluta)] a 0,5 MPa(a) [5 bar(a) (presión absoluta)], preferiblemente en el rango de 0,09 MPa(a) [0,9 bar(a) (presión absoluta)] a 0,3 MPa(a) [3 bar(a) (presión absoluta)].

5. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha corriente de salida (c) sale del evaporador a una tasa de flujo de modo tal que elimina una cantidad de mezcla (a) alimentada a dicho evaporador en el rango de 0,5 % en peso a 5 % en peso, preferiblemente de 1 % en peso a 4 % en peso, en relación con el peso total de dicha mezcla (a) alimentada al evaporador en una hora.

- 5 6. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador contenido en dicho primer reactor se selecciona de catalizadores ácidos tales como óxido de cerio (CeO_2), óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), silicato de aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), resinas sulfonadas, resinas de intercambio iónico, tierras ácidas (tales como óxido de lantano, óxido de circonio), dichos catalizadores están opcionalmente soportados sobre portadores inertes tales como piedra pómez, grafito, sílice, siendo preferible el óxido de cerio (CeO_2).
- 10 7. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho primer reactor opera:
- a una temperatura en el rango de 190 °C a 450 °C, preferiblemente en el rango de 320 °C a 420 °C; y/o
 - a una presión en el rango de 0,03 MPa(a) [0,3 bar(a) (presión absoluta)] a 0,2 MPa(a) [2 bar(a) (presión absoluta)], preferiblemente en el rango de 0,08 MPa(a) [0,8 bar(a) (presión absoluta)] a 0,18 MPa(a) [1,8 bar(a) (presión absoluta)].
- 15
- 20 8. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador contenido en dicho segundo reactor se selecciona de catalizadores ácidos tales como óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), silicato de aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), alúminas, zeolitas, resinas sulfonadas, resinas de intercambio iónico, fosfatos metálicos (tales como fosfato de boro, fosfato de aluminio, fosfato de calcio, fosfato de sodio, fosfato de cerio), fosfato de amonio, tierras ácidas (tales como óxido de lantano, óxido de circonio), dichos catalizadores están opcionalmente soportados sobre portadores inertes tales como piedra pómez, grafito, sílice, siendo preferible el silicato de aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), o se selecciona de fosfatos metálicos (preferiblemente, fosfato de calcio).
- 25 9. El proceso para la producción de 1,3-butadieno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho segundo reactor opera:
- a una temperatura en el rango de 250 °C a 450 °C, preferiblemente en el rango de 280 °C a 400 °C; y/o
 - a una presión en el rango de 0,03 MPa(a) [0,3 bar(a) (presión absoluta)] a 0,2 MPa(a) [2 bar(a) (presión absoluta)], preferiblemente en el rango de 0,08 MPa(a) [0,8 bar(a) (presión absoluta)] a 0,18 MPa(a) [1,8 bar(a) (presión absoluta)].
- 30

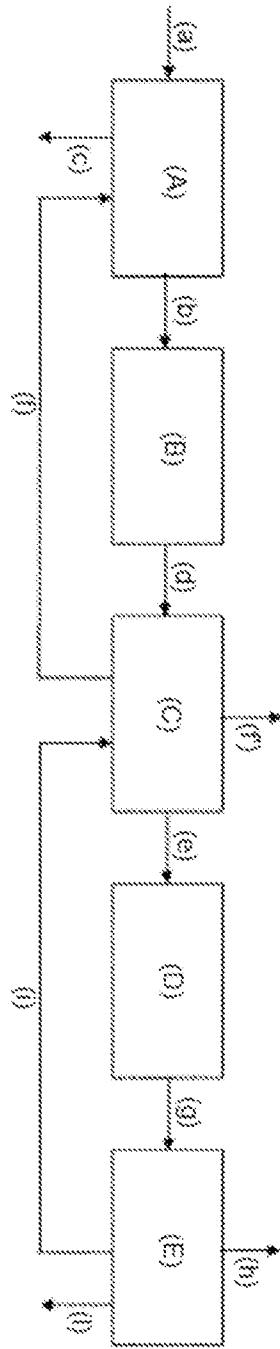


FIGURA 1