

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 956 024**

51 Int. Cl.:

C07C 1/24 (2006.01)

C07C 11/167 (2006.01)

C07C 11/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2020 PCT/IB2020/062177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021 WO21124242**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2020 E 20825012 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023 EP 4077247**

54 Título: **Procedimiento para la producción de dienos**

30 Prioridad:

20.12.2019 IT 201900025000

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

11.12.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CERASOLI, TALISA;
RAMELLO, STEFANO y
PASTORI, MONICA VITTORIA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 956 024 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de dienos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de dienos.

Mas particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir un dieno, preferentemente un dieno conjugado, más preferentemente 1,3-butadieno, que comprende deshidratar por lo menos un alquenol en la presencia de por lo menos un material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO₂) y alúmina (Al₂O₃), preferentemente sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃), en el que dicho catalizador presenta un contenido de alúmina (Al₂O₃) específico y características específicas de porosidad, en particular un diámetro modal de poro particular.

15 Preferentemente, dicho alquenol puede obtenerse directamente de procesos biosintéticos, o mediante procedimientos catalíticos de deshidratación de por lo menos un diol, preferentemente un butanodiol, más preferentemente 1,3-butanol, todavía más preferentemente bio-1,3-butanol, derivado de procesos biosintéticos. Preferentemente, dicho 1,3-butadieno es bio-1,3-butadieno.

20 Es conocido que la producción industrial de 1,3-butanol, 1,3-butadieno y alquenos actualmente se basa en procesos petroquímicos clásicos.

De hecho, los dioles que presentan cuatro átomos de carbono, en general, y 1,3-butanol (generalmente también denominado 1,3-BDO), en particular, se obtienen generalmente mediante complejos procedimientos petroquímicos, tal como se describen en, por ejemplo, Gräffe H. y otros, en "Butanediols, Butenediol, and Butynediol", "Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" (2000). En particular, el 1,3-butanol se produce mediante acetaldehído, hidroxibutiraldehído y la posterior reducción, y se utiliza generalmente como un componente de resinas o como un solvente.

30 Además, los procedimientos para producir alquenos son conocidos de la técnica.

Por ejemplo, la patente estadounidense n.º US 5.406.007 describe un procedimiento para preparar un alcohol alílico, un alcohol homoalílico o una mezcla de los mismos, que comprende hidrogenar un epoxialqueno, en el que el grupo epoxi y la insaturación etileno están conjugados, en presencia de un catalizador de níquel modificado con azufre o sulfidato, operando bajo condiciones de temperatura y presión que son las habituales para la hidrogenación. Preferentemente, dicho procedimiento resulta útil para la preparación de una mezcla de 2-butén-1-ol (alcohol crotilico) y 3-butén-1-ol.

40 La patente estadounidense n.º US 6.278.031 describe un procedimiento para preparar compuestos de 2-butén-1-ol que presentan la fórmula (I):



45 en la que los radicales R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶, cada uno independientemente, son hidrógeno o un radical alifático sustituido opcionalmente con un OH, o con un grupo OR en el que R es un grupo alifático, un halógeno o un grupo carboxílico; además, R² representa un radical -CHO, o R² y R⁴ junto con los átomos de carbono situados entre ellos forman un anillo alicíclico, y R⁶, además, representa un radical cicloalifático, aralifático, aromático o -C(=O)-R⁷, en el que R⁷ es un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, en el que dicho procedimiento comprende isomerizar compuestos de 3-butén-1-ol que presentan la fórmula (II):



55 en la que los radicales R¹, R², R³, R⁴, R⁵ y R⁶ presentan los mismos significados que los proporcionados anteriormente, en la presencia de hidrógeno y un catalizador, en el que el procedimiento se lleva a cabo continuamente en un catalizador de lecho fijo, en el que el catalizador comprende paladio y selenio o telurio, o una mezcla de selenio y telurio sobre un soporte de dióxido de silicio, y presenta una superficie de BET de entre 80 m²/g y 380 m²/g y un volumen de poro de entre 0,6 cm³/g y 0,95 cm³/g en un diámetro de poro de entre 3 nm y 300 μm, en donde entre 80 % y 95 % del volumen de poro es de un diámetro de poro entre 10 y 100 nm.

60 Alternativamente, el 2-butén-1-ol (alcohol crotilico) puede prepararse mediante reducción del crotonaldehído tal como se describe en, por ejemplo, "Merck Index" (1976), 9a edición. Además, el 2-butén-1-ol (alcohol crotilico) puede prepararse mediante procesos biosintéticos, tal como se describe en, por ejemplo, la solicitud de patente internacional n.º WO 2013/130481 (como un intermediario en la síntesis del 1,3-butadieno) o en la solicitud de patente estadounidense n.º US 2013/109064.

65 La patente estadounidense n.º US 4.400.562 describe un método para sintetizar un alquenol a partir de 1,3-butanol en fase líquida, que comprende: mezclar un sulfato de un metal trivalente seleccionado de entre sulfato de aluminio,

5 sulfato de cromo, sulfato de hierro y mezclas de los mismos, como catalizador, con 1,3-butanodiol, en una cantidad eficaz; obtener una mezcla de dicho catalizador suspendido en 1,3-butanodiol; calentar dicha mezcla hasta una temperatura de entre aproximadamente 70 °C por debajo y aproximadamente 100 °C por encima del punto de ebullición del 1,3-butanodiol, de manera que se obtiene la deshidratación parcial del 1,3-butanodiol en 3-buten-1-ol, que se evapora de la mezcla de reacción; y condensar dicho vapor de manera que se aísla 3-buten-1-ol.

Alternativamente, puede prepararse 3-buten-1-ol a partir de propileno y formaldehído, con un catalizador, trabajando a temperaturas elevadas, tal como se describe en, por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense n.º US 2013/109064.

10 El 3-buten-2-ol (alcohol metilvinílico) y el butadieno pueden obtenerse mediante deshidratación del 2,3-butanodiol con óxido de torio, tal como han descrito, 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), páginas 290 a 305.

15 Alternativamente, el 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol), solo o en una mezcla con otros butenoles, puede obtenerse, por ejemplo, mediante descomposición térmica de polioles o derivados de los mismos (p. ej., diacetato de 1,3-butilenglicol) tal como se describe en, por ejemplo, la patente alemana n.º DE 1.150.671, o mediante reducción de acetilenos o de compuestos carbonilo insaturados tal como se describe en, por ejemplo, la patente rusa n.º SU 396312 o en la solicitud de patente japonesa n.º JP 63/222135.

20 El 2-buten-1-ol (alcohol crotilico) puede utilizarse, por ejemplo, como un precursor de haluros, ésteres de crotilo o éteres de crotilo, que, a su vez, pueden utilizarse, por ejemplo, como 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 y en química farmacéutica.

25 El 3-buten-1-ol (alilcarbinol) puede utilizarse, por ejemplo, como materia prima en química farmacéutica, en química agrícola, en perfumes o en resinas. Por ejemplo, a partir de la reacción de acoplamiento de 3-buten-1-ol (alilcarbinol) con haluros de arilo, catalizados por paladio, se obtienen aldehídos sustituidos con arilo que pueden utilizarse en química farmacéutica, por ejemplo, como antifolcos.

30 El 3-buten-2-ol (metilvinilcarbinol) puede utilizarse como un solvente, en química fina, como un componente en la modificación de polímeros, tales como, por ejemplo, poliolefinas (tal como se describe en, por ejemplo, la patente alemana n.º DE 1.908.620).

35 Los alquenos anteriormente indicados también pueden utilizarse para la producción de 1,3-butadieno. El 1,3-butadieno es un producto clave de los compuestos petroquímicos. Se producen aproximadamente diez millones de toneladas de 1,3-butadieno cada año y se utilizan, preferentemente, en la producción de diversos productos, tales como, por ejemplo, cauchos sintéticos, resinas, terpolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), hexametildiamina y butanodiolos, en particular, 1,4-butanodiol. Más de 95 % del 1,3-butadieno producido anualmente es un producto secundario que deriva de los procedimientos de craqueo con vapor para la producción de etileno y otras olefinas, y se separa mediante destilación extractiva. Entre los procedimientos *ex profeso* para la producción de 1,3-butadieno que pueden mencionar los presentes inventores se encuentran, por ejemplo, la deshidrogenación de butano y/o butenos.

45 La posibilidad de desarrollar procedimientos alternativos, eficientes y de alta productividad para la producción de 1,3-butadieno con menores costes de producción y un impacto medioambiental reducido todavía es de gran interés. En particular, son de gran interés los nuevos procedimientos capaces de utilizar materiales derivados de procesos biosintéticos, por ejemplo, bioalquenos, en particular bioalquenos derivados de la deshidratación catalítica de bio-1,3-butanodiol para producir, mediante una deshidratación catalítica adicional, bio-1,3-butadieno.

50 Pueden utilizarse fuentes renovables, biomasa, gas natural sintético u otras fuentes de carbono gaseoso como fuentes de carbono en dichos procesos biosintéticos.

55 El gas natural sintético puede obtenerse mediante procedimientos conocidos de la técnica, mediante gasificación de materiales que contienen carbono ((tales como, por ejemplo, carbón, biomasa, residuos, gas natural y similares).

60 Dichos procesos biosintéticos generalmente se implementan mediante microorganismos que son capaces de utilizar fuentes de carbono, tales como, por ejemplo, carbohidratos. Entre las fuentes de carbohidratos que pueden mencionarse los presentes inventores se encuentran, por ejemplo, azúcares (glucosa, xilosa, arabinosa, fructosa y similares), biomásas (celulósicas, hemicelulósicas, lignina y similares), preferentemente que contienen carbohidratos, y otras fuentes renovables.

65 La producción de 1,3-butadieno a partir de dioles es conocida de la técnica, aunque los enfoques que han encontrado aplicaciones industriales, aunque sea en contextos particulares y/o no convencionales, son los basados en tecnologías de tipo Reppe que utilizan catalizadores basados en fosfato: a este respecto ver el artículo de Bender M., "An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins - C4 Hydrocarbons", "ChemBioEng Reviews" (2014), vol. 1, n.º 4,

páginas 136 a 147 (DOI:10.1002/cben.201400016). Sin embargo, dichos enfoques no se consideran industrializables actualmente debido a la baja productividad, las condiciones de reacción particulares utilizadas y la rápida degradación de los catalizadores utilizados, tal como puede observarse, por ejemplo, a partir de los documentos informados posteriormente.

5 La patente estadounidense n.º US 2.310.809 describe un método para producir diolefinas, en particular, 1,3-butadieno, mediante deshidratación catalítica de glicoles alifáticos que presentan por lo menos cuatro átomos de carbono, que comprende poner en contacto dichos glicoles en la forma de vapor, preferentemente con vapor u otros gases de dilución, con un catalizador de deshidratación seleccionado de compuestos que contienen fósforo, capaz de funcionar a temperaturas elevadas. El procedimiento anteriormente indicado se afirma que incrementa el rendimiento de diolefinas, reduciendo la formación de productos secundarios y manteniendo la vida del catalizador durante un tiempo prolongado (en particular, el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2 muestran un rendimiento de 1,3-butadieno partiendo de 1,3-butanodiol igual a 85 % y 90 %, respectivamente). Sin embargo, el procedimiento anteriormente indicado resulta difícil de aplicar industrialmente, ya que se utilizan velocidades de suministro muy bajas (iguales a $0,060 \text{ kg} \times \text{h}^{-1} \times \text{l}^{-1}$ 60 partes de 1,3-butanodiol y 40 partes de agua, en presencia de n-hexano, en el Ejemplo 1, e iguales a $0,06 \text{ kg} \times \text{h}^{-1} \times \text{l}^{-1}$ 40 partes de 1,3-butanodiol, 40 partes de agua y 20 partes de 1,4-butanodiol, con tetrahydrofurano, en el Ejemplo 2) con la consecuente baja productividad del catalizador. Además, se utilizan sustancias orgánicas, líquidas bajo condiciones normales, tales como n-hexano, que se vaporizan sobre el catalizador con el fin de mejorar su estabilidad.

20 La patente estadounidense n.º US 2.237.866 describe un procedimiento para preparar diolefinas, en particular, 1,3-butadieno, mediante la deshidratación catalítica de los glicoles y alcoholes correspondientes, en presencia de un catalizador seleccionado de sustancias que contienen fósforo en la fase vapor (por ejemplo, ésteres de ácido que contienen fósforo, oxiclorigo de fósforo, tricloruro de fósforo o pentaclorigo de fósforo).

25 La patente estadounidense n.º US 2.426.678 describe un método para regenerar catalizadores de deshidratación basados en fosfatos, preferentemente fosfato amónico, utilizando ésteres volátiles del ácido fosfórico y amoniaco (NH_3).

30 La patente alemana n.º DD 132126 describe la deshidratación de 1,3-butanodiol en 1,3-butadieno con rendimientos de aproximadamente 90 %, aunque muy baja productividad y bajas tasas de suministro (iguales a $0,0375 \text{ kg} \times \text{h}^{-1} \times \text{l}^{-1}$ en el Ejemplo 2).

Otros enfoques no han producido resultados mejores. Por ejemplo, los estudios sobre la reactividad de 2-butén-1-ol (alcohol crotilico) y sobre 3-butén-2-ol (metilvinilcarbinol) para producir 1,3-butadieno utilizando catalizadores de tipo molibdato de bismuto, en un medio oxidante, han sido informados en Adams C.R., en: "Exploratory catalytic oxidations with bismuth molybdate", "Journal of catalysis" (1968), vol. 10, páginas 355 a 361). Sin embargo, el molibdato de bismuto se informa que es un catalizador poco selectivo en la deshidratación del 1,3-butanodiol en 1,3-butadieno mediante 2-butén-1-ol (alcohol crotilico), tal como informan, por ejemplo, Adams C.R. en: "Selectivity Effects in Some Catalytic Oxidation Processes", "Industrial & Engineering Chemistry" (1969), vol.61(6), páginas 30 a 38 (DOI: 10.1021/ie50714a006).

También se conocen estudios referidos a la reactividad de alquenos en dienos conjugados aparte del 1,3-butadieno.

45 Por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense n.º US 3.714.285 describe un procedimiento para preparar isopreno mediante la deshidratación catalítica de 3-metil-3-butén-1-ol (metilbutenol) que comprende poner en contacto dicho 3-metil-3-butén-1-ol (metilbutenol), a temperaturas elevadas, con un catalizador ácido, tal como ácido fosfórico soportado sobre piedra pómez.

50 Sin embargo, las desventajas relacionadas con la utilización de catalizadores basados en ácido fosfórico soportado que requiere la sustitución del ácido fosfórico perdido durante la reacción es bien conocida. Estos problemas también se conocen en otros contextos, tales como, por ejemplo, las alquilaciones de compuestos aromáticos, tal como se describen en, por ejemplo, la solicitud de patente estadounidense n.º US 2005/075239, que enfatiza el hecho de que dichos catalizadores generan problemas de impacto medioambiental y seguridad debido a la corrosión y desecho del catalizador agotado.

55 También es conocida de la técnica la utilización de diferentes catalizadores de deshidratación.

60 Por ejemplo, Weissermel K., Arpe H. J. in "Industrial Organic Chemistry" (2008), 3a ed., John Wiley & Sons, página 117, informan del procedimiento de Snamprogetti para la producción de isopreno a partir de acetona-acetileno, utilizado en Italia hasta los años 1980, en presencia de alúmina (Al_2O_3).

65 La patente británica n.º GB 935631 describe un procedimiento para la preparación de isopreno mediante la deshidratación catalítica de 3-metil-3-butén-1-ol (metilbutenol), en la fase vapor, con un catalizador que consiste esencialmente en alúmina (Al_2O_3) que presenta una superficie superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, a una temperatura de entre $260 \text{ }^\circ\text{C}$ y $270 \text{ }^\circ\text{C}$, durante un tiempo de entre 1 segundo y 5 segundos.

También es conocida la utilización de sílice-alúminas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) como catalizadores en la producción de 1,3-butadieno a partir de alquenoles, tal como describen, por ejemplo, Sato S. y colaboradores, en: "Catalytic reaction of 1,3-butanediol over solid catalyst", "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2006), vol. 256, páginas 106 a 112. En particular, la Tabla 5 muestra los valores de conversión y selectividad de 1,3-butadieno obtenidos para 3-butén-1-ol, 2-butén-1-ol y 3-butén-2-ol, con sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) como catalizador, funcionando a 250 °C. Los valores obtenidos fueron los siguientes:

- conversión de 3-butén-1-ol=41,5 %; selectividad de 1,3-butadieno=12,8 %;
- conversión de 2-butén-1-ol=76,7%; selectividad de 1,3-butadieno=92,8%;
- conversión de 3-butén-2-ol=70,8%; selectividad de 1,3-butadieno=93,0%.

El sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) utilizado por Sato S. y colaboradores, es el producto conocido bajo el nombre comercial de N631-L por Nikki Chemicals, y presenta una superficial igual a 420 m^2/g y una relación Si/Al de 5,4, correspondiente a un contenido de alúmina (Al_2O_3) de aproximadamente 13 % (tal como se informa en el Ejemplo 1 de la patente estadounidense n.º US 3.689.477 y en Uemichi Y. y colaboradores, en: "Chemical recycling of poly(ethylene) by catalytic degradation into aromatic hydrocarbons using H-Ga-silicate", "Chemical communications" (1998), 1975-1976 DOI:10.1039/A804927K).

Sin embargo, los documentos anteriormente mencionados no han permitido obtener a los presentes inventores enseñanzas útiles destinadas a abordar aplicaciones industriales, ya que meramente informan de datos precisos, no se refieren al problema de degradación del catalizador; informan conversiones bajas (inferiores a 80 %), utilizan suministros ideales obtenidos del uso de alquenoles comerciales y no comerciales derivados de una reacción de deshidratación previa (por ejemplo, de la deshidratación catalítica de un diol para producir alquenoles).

Pueden extraerse conclusiones similares de la consulta de revisiones recientes, tales como, por ejemplo, la de Makshina E.V. y colaboradores, "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene", "Chemical Society Review" (2014), vol. 43, páginas 7917 a 7953 (DOI: 10.1039/C4CS00105B).

La solicitud de patente internacional n.º WO 2013/130481 describe un procedimiento para preparar 1,3-butadieno mediante la puesta en contacto de 2-butén-1-ol (alcohol crofílico) producido por una célula huésped recombinante descrita en dicha referencia, con un catalizador ácido sólido seleccionado, por ejemplo, de sílice-alúminas ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), bajo las condiciones operativas apropiadas. Sin embargo, ni siquiera en este caso hay enseñanzas referidas a catalizadores específicos y/o a métodos específicos de uso de dichos catalizadores.

Además, a partir de lo anterior, puede deducirse que hay poca información sobre la desactivación de los catalizadores ácidos en la deshidratación de alquenoles. A este respecto, debe recordarse que es conocido que la deshidratación de alcoholes puede producirse mediante una catálisis ácida y el producto principal obtenido es la olefina con el número de átomos de carbono correspondiente al alcohol de partida, o el éster de dicho alcohol, aunque además de dichas reacciones principales, también pueden tener lugar reacciones secundarias, tales como, por ejemplo, la deshidrogenación y/o oligomerización de las olefinas y/o fenómenos de craqueo. A partir de dichas reacciones secundarias se obtienen productos secundarios que conducen a la desactivación del catalizador de deshidratación, tal como se informa en, por ejemplo, Bartholomew C. H., en: "Mechanisms of catalyst deactivation" (2001), "Applied Catalysis A: General" vol. 212, páginas 17 a 60.

Una optimización del sistema catalítico y de las condiciones de reacción es el enfoque que se sigue generalmente para limitar los procedimientos que conducen a la desactivación del catalizador tal como han descrito, por ejemplo, Moulijn J.A. y colaboradores, en: "Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?", "Applied Catalysis A: General" (2001), vol. 212, páginas 3 a 16.

La solicitud de patente internacional n.º WO 2016/135609 a nombre del solicitante describe un procedimiento para producir un dieno, preferentemente un dieno conjugado, más preferentemente 1,3-butadieno, que comprende deshidratar por lo menos un alquenol en la presencia de por lo menos un material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), preferentemente sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), en el que dicho catalizador presenta un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual o inferior a 12 % en peso, preferentemente de entre 0,1 % en peso y 10 % en peso, con respecto al peso total de catalizador. Se afirma que la utilización del material catalítico anteriormente indicado permite conseguir numerosas ventajas. Por ejemplo, se afirma que dicho material catalítico permite obtener elevados valores de conversión y selectividad. Además, se afirma que dicho material catalítico presenta una vida útil prolongada, también operando a relaciones de alquenoles:diluyente incluídas en un amplio intervalo. Además, se afirma que dichas ventajas siguen siendo aplicables bajo un amplio abanico de condiciones operativas, es decir, a diferentes temperaturas, bajo diferentes tiempos de contacto (τ) y permiten la utilización de diferentes mezclas de alquenoles, es decir, tanto mezclas de alquenoles comerciales como mezclas de alquenoles derivados de procedimientos de deshidratación anteriores, o directamente de procesos biosintéticos. Además, dicho material catalítico, al ser sometido a regeneración, se afirma que puede utilizarse nuevamente en el procedimiento anteriormente indicado para producir dienios, con excelentes resultados. La solicitud de patente n.º WO 2018/073282 describe un procedimiento para producir un dieno.

Todavía es de gran interés encontrar nuevos procedimientos en los que un alquenol, más preferentemente un butenol, todavía más preferentemente biobutenol derivado de procesos biosintéticos o de precursores obtenidos mediante procesos biosintéticos, se somete a deshidratación, obteniendo 1,3-butadieno, en particular bio-1,3-butadieno, capaz de mejorar las ventajas anteriormente mencionadas.

Por lo tanto, el Solicitante ha planteado el problema de encontrar un procedimiento para producir dienos, en particular dienos conjugados, más en particular 1,3-butadieno, todavía más particularmente bio-1,3-butadieno, mediante deshidratación de por lo menos un alquenol, en particular de por lo menos un alquenol derivado de procesos biosintéticos, capaz de mejorar adicionalmente las ventajas anteriormente mencionadas, en particular en términos de productividad de dienos, en particular de dienos conjugados, más particularmente de 1,3-butadieno y todavía más particularmente de bio-1,3-butadieno.

El Solicitante ahora ha encontrado que algunos de los materiales catalíticos descritos en la solicitud de patente internacional n.º WO 2016/135609 anteriormente indicada, en particular los materiales catalíticos que comprenden por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), en particular una sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), en la que dicho catalizador presenta, además del contenido específico de alúmina informado en ella, características específicas de porosidad, en particular un diámetro modal de poro específico, puede utilizarse ventajosamente en el procedimiento anteriormente indicado para producir dienos, en particular dienos conjugados, más específicamente 1,3-butadieno particular, todavía más particularmente bio-1,3-butadieno, y son capaces de mejorar adicionalmente las ventajas anteriormente indicadas.

En particular, el Solicitante ha encontrado que la utilización de dicho material catalítico permite conseguir altos rendimientos en términos de duración y consecuente productividad de cada ciclo de reacción, reduciendo la necesidad de regeneraciones, que implican elevados costes y pérdida de producción, entre un ciclo y otro. Más particularmente, la utilización de dicho material catalítico es capaz de mejorar la productividad de dienos, definida como la cantidad de dienos producida y expresada en gramos, con respecto a la cantidad de material catalítico utilizado, expresada en gramos, es decir ($g_{\text{DIENOS}}/g_{\text{CAT}}$), en un único ciclo, alcanzado antes de que la conversión caiga a un nivel inferior a 80 %. Todavía más particularmente, tal como se informa en los ejemplos siguientes, la utilización de dicho material catalítico es capaz de mejorar la productividad de 1,3-butadieno, definida como la cantidad de 1,3-butadieno producida, expresada en gramos, con respecto a la cantidad de material catalítico utilizado, expresada en gramos, es decir, ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$), en un solo ciclo, alcanzado antes de que la conversión caiga a un nivel inferior a 80 %. La productividad en un solo ciclo es importante, ya que permite minimizar las regeneraciones de catalizador, que son costosas tanto en términos de tiempo como en términos de producción perdida. Además, dicho material catalítico, al ser sometido a regeneración, puede utilizarse nuevamente en el procedimiento anteriormente indicado para producir dienos, con excelentes resultados.

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para producir un dieno, preferentemente un dieno conjugado, más preferentemente 1,3-butadieno, que comprende deshidratar por lo menos un alquenol en presencia de por lo menos un material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), preferentemente sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), en donde dicho catalizador presenta un contenido de alúmina (Al_2O_3) inferior o igual a 12 % en peso, preferentemente de entre 0,1 % en peso y 10 % en peso, con respecto al peso total de catalizador, en donde dicho contenido de alúmina se refiere al peso total de catalizador sin ligante, y un diámetro modal de poro de entre 9 y 170 nm, preferentemente de entre 10 y 150 nm, todavía más preferentemente de entre 12 y 120 nm.

Para el propósito de la presente descripción y las reivindicaciones siguientes, las definiciones de los intervalos numéricos siempre comprenden los valores extremos, a menos que se especifique lo contrario.

Para el propósito de la presente descripción y las reivindicaciones siguientes, la expresión "que comprende" incluye, además, las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

Dicho diámetro modal de poro se determinó de acuerdo con el método BJH descrito por Barrett E.P., Joyner L.G. y Haklenda P.P., en: "Journal of the American Chemical Society" (1951), vol. 73(1), páginas 373 a 380 (1951) y según el patrón ASTM D4641-17. En particular, se obtuvo dicho diámetro modal de poro a partir de la isoterma de desorción medida por la absorción y desorción del nitrógeno (método BET), a la temperatura del nitrógeno líquido, que es igual a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ (77°K), representando la curva de distribución de diámetros de poro calculados de acuerdo con el método BJH anteriormente indicado. Los datos experimentales obtenidos se registraron utilizando el instrumento ASAP 2010 de Micrometries y los cálculos descritos en la norma anteriormente indicada ASTM D4641-17 se llevaron a cabo con el software DataMaster software™ (V4.03, marzo de 2008) suministrado por dicho instrumento, asumiendo los parámetros predefinidos descritos en el manual adjunto (página D-15).

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho alquenol puede seleccionarse, por ejemplo, de: 3-butén-2-ol (metilvinilcarbinol - número CAS 598-32-3), 3-butén-1-ol (alilcarbinol - número CAS 627-27-0), 2-butén-1-ol (alcohol crotilico), o mezclas de los mismos, preferentemente de entre 2-butén-1-ol (alcohol crotilico), 3-butén-2-ol (metilvinilcarbinol - número CAS 598-32-3), o mezclas de los mismos.

Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término 2-butén-1-ol (alcohol crotilico) significa: tanto la mezcla de los isómeros cis y trans, como el isómero cis sin modificación (número CAS 4088-60-2), así como el isómero trans sin modificación (número CAS 504-61-0).

5 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho alquenol puede obtenerse directamente de procesos biosintéticos, o mediante procedimientos catalíticos de deshidratación de por lo menos un diol, preferentemente un butanodiol, más preferentemente 1,3-butanodiol, todavía más preferentemente bio-1,3-butanodiol, derivado de procesos biosintéticos.

10 Los procesos biosintéticos capaces de producir directamente alquenoles se describen en, por ejemplo, la solicitud de patente internacional n.º WO 2013/130481, o en la solicitud de patente estadounidense n.º US 2013/109064, informadas anteriormente.

15 Para el propósito de la presente invención, dicho alquenol puede obtenerse mediante deshidratación catalítica de por lo menos un diol, preferentemente de por lo menos un butanodiol, más preferentemente 1,3-butanodiol, todavía más preferentemente bio-1,3-butanodiol derivado de procesos biosintéticos, en presencia de por lo menos un catalizador basado en óxido de cerio, en el que dicho catalizador basado en óxido de cerio se obtiene mediante precipitación, en presencia de por lo menos una base, de por lo menos un compuesto que contiene cerio. Pueden encontrar datos adicionales referidos a dicho procedimiento en la solicitud de patente internacional n.º WO 2015/173780 a nombre del Solicitante e incorporado en la presente memoria como referencia.

20 De acuerdo con una realización particularmente preferente de la presente invención, dicho alquenol deriva de la deshidratación catalítica de por lo menos un diol, preferentemente butanodiol, más preferentemente 1,3-butanodiol, todavía más preferentemente bio-1,3-butanodiol, derivado de la fermentación de azúcares, preferentemente de la fermentación de azúcares derivados de biomasa.

25 Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "biomasa" indica cualquier material orgánico de origen vegetal, incluyendo: productos que derivan de la agricultura, tales como, por ejemplo, guayule, cardo, maíz, soja, algodón, lino, colza, caña de azúcar, palma, incluyendo restos, residuos y desechos derivados de dichos productos o del procesamiento de los mismos; productos derivados de cultivos específicamente dedicados al uso energético, tales como, por ejemplo, hierba *Miscanthus*, hierba *Panicum*, caña común, incluyendo restos, residuos y desechos derivados de dichos productos o del procesamiento de los mismos; productos derivados de la replantación o silvicultura, incluyendo restos, residuos y desechos derivados de dichos productos o del procesamiento de los mismos; restos de productos agroalimentarios destinados al consumo humano o la zootecnia; residuos de la industria papelera; desechos procedentes de la recolección separada de residuos sólidos municipales, tales como, por ejemplo, residuos urbanos de origen vegetal o papel.

30 Preferentemente, dicho diol es bio-1,3-butanodiol derivado de la fermentación de azúcares originados en biomasa, incluyendo restos, residuos y desechos derivados de dicha biomasa o del procesamiento de la misma.

35 Todavía más preferentemente, dicho diol es bio-1,3-butanodiol derivado de la fermentación de azúcares originados en guayule, incluyendo restos, residuos y desechos derivados de dicho guayule o del procesamiento del mismo.

40 En el caso de que se utilice una biomasa lignocelulósica de origen vegetal, a fin de producir azúcares, dicha biomasa se somete a tratamientos físicos (tales como la extrusión, la "explosión de vapor" y similares), y/o a la hidrólisis química y/o a la hidrólisis 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 obtenidos son mezclas de azúcares con 5 y 6 átomos de carbono, entre los que se incluyen, por ejemplo, sucrosa, glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa, manosa y fructosa, que se utilizaron en la fermentación. Los procedimientos referentes a la producción de azúcares a partir de biomasa se describen en la técnica, tales como, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional n.º WO 2015/087254, a nombre del Solicitante. Dicha fermentación generalmente es implementada por microorganismos, en particular por microorganismos modificados genéticamente, capaces de producir los alcoholes de interés. Puede encontrarse más información referida a procedimientos para la síntesis de 1,3-butanodiol, en particular bio-1,3-butanodiol, partiendo de fuentes renovables en, por ejemplo, las solicitudes de 45 50 55 patente estadounidense n.º US 2010/330635, n.º US 2012/0329113 y n.º US 2013/0109064.

60 En el caso de que el diol derive de procesos biosintéticos, por ejemplo, de la fermentación de azúcares, la mezcla acuosa de alquenoles obtenida puede someterse a procedimientos de separación conocidos de la técnica, tales como, por ejemplo, la destilación total o parcial. Alternativamente, dicha mezcla acuosa de alquenoles puede utilizarse sin modificación, utilizando efectivamente agua como un diluyente, sin necesidad de someter dicha mezcla acuosa a caros procedimientos de eliminación del agua o, en cualquier caso, limitantes de dicha eliminación.

65 Debe señalarse que, en el caso de que dicho alquenol derive de la deshidratación catalítica de por lo menos un diol, puede implementarse la deshidratación de dicho diol o dioles para proporcionar por lo menos un alquenol y la posterior deshidratación de dicho alquenol o alquenoles para proporcionar un dieno:

- en el mismo reactor o en diferentes reactores, preferentemente en diferentes reactores;
- continua o discontinuamente, preferentemente de manera discontinua.

5 Para el propósito de la presente invención, dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) puede obtenerse mediante procedimientos conocidos de la técnica y puede utilizarse en diversas formas, tal como se indica en, por ejemplo, la solicitud de patente internacional n.º WO 2016/135069 informada anteriormente a nombre del Solicitante e incorporada en la misma como referencia. También puede encontrarse más información relativa a los procedimientos para preparar dicho catalizador en los ejemplos siguientes.

10 Para el propósito de la presente invención, dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) puede utilizarse sin modificación o puede unirse y/o formarse mediante la operación según cualquier procedimiento conocido de la técnica. Puede encontrarse más información relativa a dichos procedimientos en, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.º US 3.974.099, n.º US 4.226.743, n.º US 6.451.200, n.º US 4.499.197, n.º US 4.175.118, n.º US 5.045.519 y n.º US 6.642.172, o en: Campanati M. y colaboradores, "Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts", "Catalysis Today" (2003), vol. 77, páginas 299 a 314; Haber J. y colaboradores, "Manual of methods and procedures for catalyst characterization", "Pure & Applied Chemistry" (1995), vol. 67. n.º 8-9, páginas 1257 a 1306.

20 De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) puede obtenerse mediante "impregnación por humedad incipiente", en la que el volumen de una solución de por lo menos un precursor de alúmina que puede seleccionarse, por ejemplo, de alcóxidos de aluminio (por ejemplo, butóxido de tri-sec-aluminio), sales solubles de aluminio (por ejemplo, sulfato de aluminio) y aluminatos (por ejemplo, aluminato sódico), a una concentración adecuada, es igual o ligeramente inferior al volumen de poro de un soporte sólido (por ejemplo, sílice).

25 De acuerdo con una realización preferente adicional de la presente invención, dicho material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende:

- 30 - preparar una solución acuosa o una suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor del mismo que puede seleccionarse, por ejemplo, de alcóxidos de aluminio (por ejemplo, butóxido de tri-sec-aluminio), sales solubles de aluminio (por ejemplo, sulfato de aluminio) y aluminatos (por ejemplo, aluminato sódico);
- 35 - añadir a dicha solución acuosa o suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor del mismo, una solución acuosa o una suspensión acuosa de sílice (SiO_2) o de por lo menos un precursor del mismo que puede seleccionarse de ácidos silícicos (por ejemplo, ácido ortosilícico), silicatos de metal alcalino (por ejemplo, silicato de sodio);
- 40 - recuperar el sólido obtenido mediante precipitación, o gelación, y opcionalmente someterlo:
- a una etapa de intercambio iónico con por lo menos un compuesto capaz de intercambiar iones con la superficie del sólido obtenido que puede seleccionarse, por ejemplo, de soluciones acuosas de sales que contienen iones de amonio (por ejemplo, acetato amónico, nitrato amónico o sulfato amónico), y/o
 - a una etapa de unión a por lo menos un precursor de sílice (SiO_2) que puede seleccionarse, por ejemplo, de sílices coloidales (por ejemplo, Ludox® TMA"- Sigma-Aldrich), alcóxidos de sílice (por ejemplo, tetraetilortosilicato) o de por lo menos un precursor de alúmina (Al_2O_3) que puede seleccionarse, por ejemplo, de bohemita o pseudoboemita (por ejemplo, Versal™ V-250 - UOP); y/o
 - a una etapa de conformado, tal como, por ejemplo, extrusión, esferulización, tableteo o granulación;
- 45 - someterla a tratamiento térmico opcional y/o calcinación opcional, en el que dicho tratamiento térmico opcional y/o calcinación opcional puede llevarse a cabo antes o después de las etapas anteriormente indicadas, es decir,
- 50 intercambio iónico y/o unión, y/o conformado.

55 Cabe destacar que, para el propósito de la presente invención, dicha solución acuosa o suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor de la misma, puede añadirse en una o más etapas a dicha solución acuosa o suspensión acuosa de sílice (SiO_2) o de por lo menos uno de los precursores del mismo.

Cabe destacar que, para el propósito de la presente invención, dicha solución acuosa o suspensión acuosa de alúmina (SiO_2) o de por lo menos un precursor de la misma, puede añadirse en una o más etapas a dicha solución acuosa o suspensión acuosa de sílice (Al_2O_3) o de por lo menos uno de los precursores del mismo.

60 Las adiciones descritas anteriormente pueden llevarse a cabo utilizando métodos conocidos de la técnica, así como la referencia a las prácticas de laboratorio normales (a título de ejemplo, aunque no limitativo del alcance de la presente invención, mediante el pesado, mediante dosis volumétricas, etc.). Las etapas de adición, sin embargo, pueden ser más de dos sin constituir, sin embargo, un elemento crítico y, por lo tanto, una limitación de la presente invención.

65 Para el propósito de la presente invención, dicha solución acuosa o suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor de la misma, puede comprender entre 0,1 % en peso y 70 % en peso, preferentemente entre 0,3

% en peso y 60 % en peso, todavía más preferentemente entre 0,5 % en peso y 50 % en peso con respecto al peso total de dicha solución acuosa o suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor de la misma.

Alternativamente, en lugar de dicha solución acuosa o suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor de la misma, puede utilizarse una solución hidroalcohólica que comprende entre 0,1 % en peso y 95% en peso, preferentemente entre 0,3 % en peso y 60 % en peso, todavía más preferentemente entre 0,5 % en peso y 30% en peso con respecto al peso total de dicha solución hidroalcohólica, de por lo menos un alcohol seleccionado de entre, por ejemplo, etanol, 2-metoxietanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol o mezclas de los mismos.

Para el propósito de la presente invención, dicha solución acuosa o suspensión acuosa de sílice (SiO_2) o de por lo menos un precursor del mismo, puede comprender entre 5 % en peso y 70 % en peso, preferentemente entre 10 % en peso y 60 % en peso, todavía más preferentemente entre 15 % en peso y 50 % en peso con respecto al peso total de dicha solución acuosa o suspensión acuosa de sílice (SiO_2) o de por lo menos un precursor del mismo.

Alternativamente, en lugar de dicha solución acuosa o suspensión acuosa de sílice (SiO_2) o de por lo menos un precursor del mismo, puede utilizarse una solución hidroalcohólica que comprende entre 5 % en peso y 95 % en peso, preferentemente entre 15 % en peso y 60 % en peso, todavía más preferentemente entre 20 % en peso y 30 % en peso con respecto al peso total de dicha solución hidroalcohólica, de por lo menos un alcohol seleccionado de entre, por ejemplo, etanol, 2-metoxietanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, terc-butanol o mezclas de los mismos.

El sólido obtenido mediante el procedimiento anteriormente indicado puede recuperarse mediante procedimientos conocidos de la técnica, tales como, por ejemplo, filtración, decantación y similares.

El posible tratamiento térmico anteriormente indicado puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 100 °C y 200 °C, preferentemente de entre 105 °C y 150 °C, durante un tiempo de entre 2 y 72 horas, preferentemente de entre 3 y 18 horas.

La calcinación opcional anteriormente indicada puede llevarse a cabo a una temperatura de entre 150 °C y 1500 °C, preferentemente de entre 200 °C y 1400 °C, todavía más preferentemente de entre 300 °C y 1200 °C durante un tiempo de entre 1 y 24 horas, preferentemente de entre 2 y 10 horas, todavía más preferentemente de entre 4 y 8 horas. Generalmente, dicha calcinación puede llevarse a cabo al aire, o con un gas inerte [tal como nitrógeno (N_2)], o en una atmósfera controlada (oxidante o reductora), preferentemente en aire.

Tal como se ha indicado anteriormente, el catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), en caso de no obtenerse mediante impregnación por humedad incipiente, puede utilizarse en diversas formas. Por ejemplo, dicho catalizador puede utilizarse sin modificación, o puede formarse mediante la operación según cualquier procedimiento de formación conocido de la técnica, tal como, por ejemplo, extrusión, esferulación, tableteo, granulación y similares.

El tratamiento térmico opcional y la calcinación opcional informados anteriormente pueden llevarse a cabo antes o después de dichos procedimientos de formación.

Preferentemente, dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), en caso de no obtenerse mediante impregnación por humedad incipiente, puede utilizarse en forma extruida, que opcionalmente contiene ligantes tradicionales, tales como, por ejemplo, alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de circonio, óxido de titanio, preferentemente sílice (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3), todavía más preferentemente alúmina (Al_2O_3).

En el caso de que estén presentes dichos ligantes tradicionales, la extrusión generalmente proporciona, además, para la utilización de un agente peptizante, tal como, por ejemplo, soluciones acuosas de ácido acético, ácido nítrico o hidróxido amónico, que pueden mezclarse con el catalizador y el ligante antes de la extrusión, hasta obtener una mezcla homogénea. Al final de dicha extrusión, los pellets obtenidos generalmente se someten a calcinación mediante la operación tal como se ha descrito anteriormente.

El sólido obtenido después de la unión y/o formación puede contener entre 5 % en peso y 90 % en peso, preferentemente entre 10 % en peso y 75 % en peso, más preferentemente entre 20 % en peso y 55 % en peso, de ligante, con respecto al peso total de dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3).

Cabe destacar que tras la unión y/o la formación de dicho material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) presenta un diámetro modal de poro en el intervalo informado anteriormente, es decir, un diámetro modal de poro de entre 9 y 170 nm, preferentemente de entre 10 y 150 nm, todavía más preferentemente de entre 12 y 120 nm.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), obtenido tras la unión y/o la formación, presenta un diámetro modal de poro de entre 9 y 170 nm, preferentemente de entre 10 y 150 nm, todavía más preferentemente de entre 12 y 120 nm.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) puede presentar una superficie específica de entre 40 y 800 m^2/g , preferentemente de entre 45 y 700 m^2/g , todavía más preferentemente de entre 50 y 600 m^2/g .

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho material catalítico comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) y por lo menos un ligante puede seleccionarse, por ejemplo, de entre alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de circonio, óxido de titanio, preferentemente sílice (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3), todavía más preferentemente alúmina (Al_2O_3).

De acuerdo con una realización preferente adicional de la presente invención, dicho material catalítico comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), y por lo menos un ligante seleccionado de entre alúmina (Al_2O_3) o sílice (SiO_2), y/o someterse a formación, puede presentar una superficie específica de entre 25 y 700 m^2/g , preferentemente de entre 100 y 600 m^2/g , todavía más preferentemente de entre 110 y 500 m^2/g .

Para el propósito de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, la expresión "superficie específica" indica la superficie específica BET determinada mediante absorción estática de nitrógeno (N_2), a la temperatura del nitrógeno líquido, igual a $-196,15\text{ }^\circ\text{C}$ ($77\text{ }^\circ\text{K}$), con el instrumento ASAP 2010 de Micromeritics, de acuerdo con la norma ASTM D3663 - 03 (2008).

El análisis elemental de dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) se llevó a cabo mediante WD-XRF (por sus siglas en inglés, fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda), con un espectrómetro PANalytical Axios Advanced dotado de un tubo de rayos X de 4 KW con ánodo de rodio (Rh).

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho procedimiento para producir un dieno puede llevarse a cabo con por lo menos un diluyente que puede seleccionarse, por ejemplo, de entre: gases inertes, tales como, por ejemplo, nitrógeno (N_2), argón (Ar), preferentemente nitrógeno (N_2), argón (Ar), preferentemente nitrógeno (N_2), o de compuestos que presenta una temperatura de ebullición superior o igual a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión inferior o igual a $40\text{ }^\circ\text{C}$ que se encuentran, preferentemente, en el estado líquido a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) y a presión ambiente (1 atm), tal como, por ejemplo, agua, tetrahidrofurano, ciclohexano y benceno. El nitrógeno (N_2) y el agua resultan preferentes; el agua resulta particularmente preferente.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho procedimiento para producir un dieno puede llevarse a cabo, en el caso de que el diluyente se seleccione de entre los gases inertes, en una proporción molar de diluyente a alquenol/s superior a 0,3, preferentemente de entre 0,5 y 2.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho procedimiento para producir un dieno puede llevarse a cabo, en el caso de que el diluyente se seleccione de compuestos que presentan una temperatura de ebullición superior o igual a $50\text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de fusión inferior o igual a $40\text{ }^\circ\text{C}$, que preferentemente están en el estado líquido a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) y a presión ambiente (1 atm), en una proporción molar de diluyente a alquenol/s de entre 0,01 y 100, preferentemente de entre 0,1 y 50, más preferentemente de entre 1 y 10.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho procedimiento para producir un dieno puede llevarse a cabo a una temperatura de entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente de entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho procedimiento para producir un dieno puede llevarse a cabo a una presión de entre 0,05 y 50 bara, preferentemente de entre 0,3 y 3,5 bara, más preferentemente de entre 0,8 y 2,5 bara (bara=bars absolutos).

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho procedimiento para producir un dieno puede llevarse a cabo mediante la operación en un tiempo de contacto (τ), calculado como la proporción de material catalítico cargado a tasa volumétrica de alimentación, de entre 0,01 y 10 segundos, preferentemente de entre 0,05 y 8 segundos, más preferentemente de entre 0,1 y 4 segundos.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, dicho material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), preferentemente sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), puede pretratarse a la temperatura a la que se lleva a cabo dicho procedimiento para producir un dieno, es decir, a una temperatura de entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de entre $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente de entre $250\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente en la presencia de por lo menos un diluyente seleccionado de los informados anteriormente, más preferentemente en la presencia de agua.

Para el propósito de la presente invención, dicho procedimiento para producir un dieno puede llevarse a cabo en la fase gaseosa o en fase mixta de líquido/gas, preferentemente en la fase gaseosa, discontinuamente (por ejemplo, en un autoclave bajo agitación y bajo calentamiento) o continuamente (por ejemplo, en uno o más reactores catalíticos en serie), preferentemente en continuo. Dichos reactores pueden ser de lecho fijo, o de lecho fluidizado,

preferentemente de lecho fijo. En el caso de que sean de lecho fijo, el material catalítico puede dividirse en varios lechos. Dichos reactores pueden contemplar un reciclado de parte de los efluentes de reacción o del material catalítico mediante la configuración de un reactor recirculado. En el caso de que haya una fase líquida, el procedimiento para producir dienos puede llevarse a cabo en reactores bajo agitación en continuo, que contengan el material catalítico dispersado.

Con el fin de entender mejor la presente invención y de ponerla en práctica, se proporcionan a continuación algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos de la misma.

10 EJEMPLO 1 (comparativo)

Preparación de un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 7 nm.

15 Se introdujeron 3360,3 g de una solución acuosa de silicato sódico con un contenido de sílice (SiO_2) igual a 26,5 % (Aldrich), en forma de un precursor de sílice (SiO_2), en un primer matraz de 5 l. En segundo matraz de 2 l, se introdujeron 26,6 g de aluminato sódico (Aldrich), en forma de un precursor de alúmina (Al_2O_3) y 650,9 g de agua desmineralizada, obteniendo una segunda solución acuosa. Dicha segunda solución acuosa se vertió en el matraz de 5 l y la solución resultante se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 hora, obteniendo una suspensión que posteriormente se calentó a 80 °C y se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm), a dicha temperatura, durante 1 hora. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente (25 °C), se llevó el pH de la suspensión obtenida desde un valor de 13 hasta 12 mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico al 96 % (Aldrich), obteniendo un gel incoloro. El gel obtenido se granuló, se transfirió a un recipiente de plástico de 12 l y se trató 4 veces con 500 ml de una solución acuosa de sulfato amónico al 10 % (Aldrich). Se filtró el material, se lavó con 10 l de agua desmineralizada, se secó a 120 °C durante una noche y posteriormente se calcinó a 500 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la forma de unos polvos incoloros (936 g), el análisis elemental de los cuales, realizado tal como se ha indicado anteriormente, mostró un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual a 1,8 %. Dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 259 m^2/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 7 nm.

30 EJEMPLO 2 (comparativo)

Preparación de un catalizador basado en sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual a 1,8 % y un ligante de alúmina (Al_2O_3) y diámetro modal de poro igual a 3 nm.

Una parte del sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) obtenido en el Ejemplo 1, 63,8 g, se mezcló con 30,8 g de pseudoboemita Versal™ V-250 (UOP), en forma de un precursor de alúmina (Al_2O_3) del ligante y 300 ml de una solución al 4 % de ácido acético (Aldrich) en un vaso de 500 ml. La mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 60 °C durante aproximadamente 2 horas. Posteriormente, el vaso se transfirió a una placa de calentamiento y la mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 150 °C durante una noche, hasta la sequedad. El sólido obtenido se calcinó a 550 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) en la forma de un sólido incoloro (84 g), que posteriormente se granuló mecánicamente y se utilizó la fracción de gránulos con dimensiones de entre 0,5 y 1,0 mm como el material catalítico. Dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 254 m^2/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 3 nm.

45 EJEMPLO 3 (invención)

Preparación de un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 14 nm.

Se introdujeron 1056,8 g de una solución acuosa de silicato sódico con un contenido de sílice (SiO_2) igual a 26,5 % (Aldrich), en forma de un precursor de sílice (SiO_2), y 786,6 g de agua desmineralizada, en un primer matraz de 5 l. En segundo matraz de 2 l, se introdujeron 8,5 g de aluminato sódico (Aldrich), en forma de un precursor de alúmina (Al_2O_3) y 1199,1 g de agua desmineralizada, obteniendo una segunda solución acuosa. Dicha segunda solución acuosa se vertió en el matraz de 5 l y la solución resultante se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 hora, obteniendo una suspensión que posteriormente se calentó a 80 °C y se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm), a dicha temperatura, durante 1 hora. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente (25 °C), se llevó el pH de la suspensión obtenida desde un valor de 13 hasta 8,5 mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico al 96 % (Aldrich), obteniendo un gel incoloro. El gel obtenido se granuló, se transfirió a un recipiente de plástico de 12 l y se trató 4 veces con 5 kg de una solución acuosa de sulfato amónico al 10 % (Aldrich), obteniendo un sólido. Se filtró dicho sólido, se lavó con 10 kg de agua desmineralizada, se secó a 120 °C durante una noche y posteriormente se calcinó a 500 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la forma de polvos incoloros (236 g), el análisis elemental de los cuales, realizado tal como se ha indicado anteriormente, mostró un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual a 1,8 %. Dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) presentaba una superficie BET

específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 262 m²/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 14 nm.

EJEMPLO 4 (invención)

5 Preparación de un catalizador basado en sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 % y un ligante de alúmina (Al₂O₃) y diámetro modal de poro igual a 14 nm.

10 Una parte del sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) obtenido en el Ejemplo 3, 26,6 g, se mezcló con 14,7 g de pseudoboemita Versal™ V-250 (UOP), en forma de un precursor de alúmina (Al₂O₃) del ligante, y 300 ml de una solución al 4 % de ácido acético (Aldrich) en un vaso de 500 ml. La mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 60 °C durante aproximadamente 2 horas. Posteriormente, el vaso se transfirió a una placa de calentamiento y la mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 150 °C durante una noche, hasta la sequedad. El sólido obtenido se calcinó a 550 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con ligante de alúmina (Al₂O₃) en la forma de un sólido incoloro (34 g), que posteriormente se granuló mecánicamente y se utilizó la fracción de gránulos con dimensiones de entre 0,5 y 1,0 mm como el material catalítico. Dicho sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con ligante de alúmina (Al₂O₃) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 255 m²/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 14 nm.

20 EJEMPLO 5 (invención)

Preparación de un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 40 nm.

25 Se introdujeron 1057,3 g de una solución acuosa de silicato sódico con un contenido de sílice (SiO₂) igual a 26,5 % (Aldrich), en forma de un precursor de sílice (SiO₂), y 787,0 g de agua desmineralizada, en un primer matraz de 5 l. En segundo matraz de 2 l, se introdujeron 9,0 g de aluminato sódico (Aldrich), en forma de un precursor de alúmina (Al₂O₃) y 1219,8 g de agua desmineralizada, obteniendo una segunda solución acuosa. Dicha segunda solución acuosa se vertió en el matraz de 5 l y la solución resultante se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 hora, obteniendo una suspensión que posteriormente se calentó a 80 °C y se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm), a dicha temperatura, durante 1 hora. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente (25 °C), se llevó el pH de la suspensión obtenida desde un valor de 13 a 8,5 mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico al 96 % (Aldrich) y se mantuvo la totalidad bajo agitación, a temperatura ambiente (25 °C) durante 72 horas, obteniendo un gel incoloro. El gel incoloro obtenido se transfirió a un recipiente de plástico de 12 l y se trató 4 veces con 5 kg de una solución acuosa de sulfato amónico al 10 % (Aldrich), obteniendo un sólido. Se filtró dicho sólido, se lavó con 10 kg de agua desmineralizada, se secó a 120 °C durante una noche y posteriormente se calcinó a 500 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) en la forma de polvos incoloros (252,8 g), el análisis elemental de los cuales, realizado tal como se ha indicado anteriormente, mostró un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 %. Dicho sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 221 m²/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 40 nm.

EJEMPLO 6 (invención)

45 Preparación de un catalizador basado en sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 37 nm, con ligante de alúmina (Al₂O₃).

50 Una parte del sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) obtenido en el Ejemplo 5, 100,1 g, se mezcló con 55,2 g de pseudoboemita Versal™ V-250 (UOP), en forma de un precursor de alúmina (Al₂O₃) del ligante, y 300 ml de una solución al 4 % de ácido acético (Aldrich) en un vaso de 500 ml. La mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 60 °C durante aproximadamente 2 horas. Posteriormente, el vaso se transfirió a una placa de calentamiento y la mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 150 °C durante una noche, hasta la sequedad. El sólido obtenido se calcinó a 550 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con ligante de alúmina (Al₂O₃) en la forma de un sólido incoloro (138 g), que posteriormente se granuló mecánicamente y se utilizó la fracción de gránulos con dimensiones de entre 0,5 y 1,0 mm como el material catalítico. Dicho sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con ligante de alúmina (Al₂O₃) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 255 m²/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 37 nm.

EJEMPLO 7 (invención)

60 Preparación de un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 37 nm.

65 Se introdujeron 1056,9 g de una solución acuosa de silicato sódico con un contenido de sílice (SiO₂) igual a 26,5 % (Aldrich), en forma de un precursor de sílice (SiO₂), y 787,9 g de agua desmineralizada, en un primer matraz de 5 l. En segundo matraz de 2 l, se introdujeron 9,0 g de aluminato sódico (Aldrich), en forma de un precursor de alúmina

(Al₂O₃) y 1219,2 g de agua desmineralizada, obteniendo una segunda solución acuosa. Dicha segunda solución acuosa se vertió en el matraz de 5 l y la solución resultante se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 hora, obteniendo una suspensión que posteriormente se calentó a 80 °C y se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm), a dicha temperatura, durante 1 hora. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente (25 °C), se llevó el pH de la suspensión obtenida desde un valor de 13 a 8,5 mediante la adición de una solución de ácido nítrico al 70 % (Aldrich) y se mantuvo la totalidad bajo agitación, a temperatura ambiente (25 °C) durante 72 horas, obteniendo un gel incoloro. El gel incoloro obtenido se transfirió a un recipiente de plástico de 12 l y se trató 4 veces con 5 kg de una solución acuosa de sulfato amónico al 10 % (Aldrich), obteniendo un sólido. Se filtró dicho sólido, se lavó con 10 kg de agua desmineralizada, se secó a 120 °C durante una noche y posteriormente se calcinó a 500 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) en la forma de unos polvos incoloros (254,5 g), el análisis elemental de los cuales, realizado tal como se ha indicado anteriormente, mostró un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 %. Dicho sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 252 m²/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 37 nm.

EJEMPLO 8 (invención)

Preparación de un catalizador basado en sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 36 nm, con ligante de alúmina (Al₂O₃) (extrusionado)

Una parte del sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃), obtenida en el Ejemplo 7, se sometió a un procedimiento de extrusión. Con este propósito, se introdujeron 100,1 g de dicho sílice-alúmina ((SiO₂-Al₂O₃) y 86,6 g de pseudoboemita Versal™ V-250 (UOP), como precursor de alúmina (Al₂O₃), del ligante, en un mezclador Erweka AR 402: se mezclaron los polvos a una velocidad de rotación de 80 rpm durante 2 horas. Posteriormente, se suministraron 253,0 g de una solución de ácido acético al 5 %: la mezcla obtenida se mantuvo bajo una velocidad de rotación de 80 rpm durante 2 horas adicionales. Posteriormente, la mezcla se transfirió a un extrusor de laboratorio Hosokawa-Bepex Pharmapaktor L 200/50 G, que funcionaba bajo las condiciones siguientes:

- temperatura: 25°C;
- velocidad de rotación de los husillos: 15 rpm;
- fuerza aplicada: 150 kN.

Se obtuvieron los pellets a la salida del extrusor, que se secaron al aire y después se calcinaron a 550 °C durante 5 horas. Se obtuvieron 133,7 g de sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con ligante de alúmina (Al₂O₃) en la forma de un sólido incoloro, que posteriormente se granuló mecánicamente y se utilizó la fracción de gránulos con dimensiones de entre 0,5 y 1,0 mm como el material catalítico. Dicho sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con ligante de alúmina (Al₂O₃) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 260 m²/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 36 nm.

EJEMPLO 9 (invención)

Preparación de un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 100 nm.

Se introdujeron 251,4 g de una solución acuosa de silicato sódico con un contenido de sílice (SiO₂) igual a 26,5 % (Aldrich), en forma de un precursor de sílice (SiO₂), y 105,0 g de agua desmineralizada, en un primer matraz de 1 l. En un segundo matraz de 1 l, se introdujeron 1,8 g de aluminato sódico (Aldrich), como precursor de alúmina (Al₂O₃), 11,1 g de dihidrogenofosfato sódico (NaH₂PO₄·H₂O) (Aldrich) y 255,0 g de agua desmineralizada, obteniendo una segunda solución acuosa. Dicha segunda solución acuosa se vertió en el matraz de 1 l y la solución resultante se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 hora, obteniendo una suspensión que posteriormente se calentó a 80 °C y se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm), a dicha temperatura, durante 1 hora. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente (25 °C), se llevó el pH de la suspensión obtenida desde un valor de 13 hasta 8,5 mediante la adición de una solución de ácido sulfúrico al 96 % (Aldrich), obteniendo un gel incoloro. El gel obtenido se granuló, se transfirió a un recipiente de plástico de 5 l y se trató 4 veces con 2 kg de una solución acuosa de sulfato amónico al 10 % (Aldrich), obteniendo un sólido. Se filtró dicho sólido, se lavó con 500 g de agua desmineralizada, se secó a 120 °C durante una noche y posteriormente se calcinó a 500 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) en la forma de unos polvos incoloros (54 g), el análisis elemental de los cuales, realizado tal como se ha indicado anteriormente, mostró un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 %. Dicho sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 57 m²/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 100 nm.

EJEMPLO 10 (invención)

Preparación de un catalizador basado en sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃) con un contenido de alúmina (Al₂O₃) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 100 nm, con ligante de alúmina (Al₂O₃).

Una parte del sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) obtenido en el Ejemplo 5, 20,0 g, se mezcló con 12,0 g de pseudoboemita Versal™ V-250 (UOP), como un precursor de alúmina (Al_2O_3) del ligante, y 300 ml de una solución al 4 % de ácido acético (Aldrich) en un vaso de 500 ml. La mezcla obtenida se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 60 °C durante aproximadamente 2 horas. Posteriormente, el vaso se transfirió a una placa de calentamiento y la mezcla se mantuvo bajo agitación vigorosa (500 rpm) a 150 °C durante una noche, hasta la sequedad. El sólido obtenido se calcinó a 550 °C durante 5 horas, obteniendo un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) en la forma de un sólido incoloro (28 g), que posteriormente se granuló mecánicamente y se utilizó la fracción de granulos con dimensiones de entre 0,5 y 1,0 mm como el material catalítico. Dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 118 m^2/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 100 nm.

EJEMPLO 11 (comparativo)

Preparación de un catalizador basado en sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 3 nm (extrusionado)

Una parte del sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), preparado en el Ejemplo 1, se sometió a un procedimiento de extrusión.

Con este propósito, se introdujeron 450,1 g de dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y 217,0 g de pseudoboemita Versal™ V-250 (UOP), como un precursor de alúmina (Al_2O_3), del ligante, en un mezclador planetario Erweka AR 402. Se mezclaron los polvos a una velocidad de rotación de 80 rpm durante 2 horas. Posteriormente, manteniendo la velocidad de rotación a 80 rpm en el mezclador, se suministraron 766,1 g de una solución de ácido acético al 4 % (Aldrich). Posteriormente, la mezcla se transfirió a un extrusor de laboratorio Hosokawa-Bepex Pharmapaktor L 200/50 G, que funcionaba bajo las condiciones siguientes:

- temperatura: 25 °C;
- velocidad de rotación de los husillos: 15 rpm;
- fuerza aplicada: 150 kN.

Se obtuvieron los pellets a la salida del extrusor, que se secaron al aire y después se calcinaron a 550 °C durante 5 horas. Se obtuvieron 300,6 g de sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) en la forma de un sólido incoloro, que posteriormente se granuló mecánicamente y se utilizó la fracción de granulos con dimensiones de entre 0,5 y 1,0 mm como el material catalítico. Dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 252 m^2/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 3 nm.

EJEMPLO 12 (invención)

Preparación de un catalizador basado en sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un contenido de alúmina (Al_2O_3) igual a 1,8 % y un diámetro modal de poro igual a 36 nm, con ligante de alúmina (Al_2O_3) (extrusionado)

Una parte del sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), preparado en el Ejemplo 5, se sometió a un procedimiento de extrusión.

Con este propósito, se introdujeron 103,0 g de dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) y 57,0 g de pseudoboemita Versal™ V-250 (UOP), como un precursor de alúmina (Al_2O_3), del ligante, en un mezclador planetario Erweka AR 402. Se mezclaron los polvos a una velocidad de rotación de 80 rpm durante 2 horas. Posteriormente, manteniendo la velocidad de rotación a 80 rpm en el mezclador, se suministraron 450,0 g de una solución de ácido acético al 4 % (Aldrich). Posteriormente, la mezcla se transfirió a un extrusor de laboratorio Hosokawa-Bepex Pharmapaktor L 200/50 G, que funcionaba bajo las condiciones siguientes:

- temperatura: 25 °C;
- velocidad de rotación de los husillos: 15 rpm;
- fuerza aplicada: 150 kN.

Se obtuvieron los pellets a la salida del extrusor, que se secaron al aire y después se calcinaron a 550 °C durante 5 horas. Se obtuvieron 98,6 g de sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) en la forma de un sólido incoloro (138 g), que posteriormente se granuló mecánicamente y se utilizó la fracción de granulos con dimensiones de entre 0,5 y 1,0 mm como el material catalítico. Dicho sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con ligante de alúmina (Al_2O_3) presentaba una superficie BET específica, determinada tal como se ha informado anteriormente, de 226 m^2/g y un diámetro modal de poro, determinado tal como se ha informado anteriormente, de 36 nm.

La Tabla 1 muestra los diferentes tipos de catalizadores obtenidos en los Ejemplos 1 a 12.

TABLA 1

Ejemplo	Tipo	pH	Envejecimiento (horas)	Diámetro modal de poro (nm)
1 (comparativo)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	12	-	7
2 (comparativo)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) del Ejemplo 1, con ligante de alúmina	-	-	3
3 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	8,5	-	14
4 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) del Ejemplo 3, con ligante de alúmina	-	-	14
5 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	8,5	72	40
6 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) del Ejemplo 5, con ligante de alúmina	-	-	37
7 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	8,5	72	37
8 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) del Ejemplo 7, con ligante de alúmina	-	-	36
9 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃)	8,5	-	100
10 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) del Ejemplo 9, con ligante de alúmina	8,5	-	100
11 (comparativo)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) del Ejemplo 1, con ligante de alúmina (extrusionado)	-	-	3
12 (invención)	sílice-alúmina (SiO ₂ -Al ₂ O ₃) del Ejemplo 5, con ligante de alúmina (extrusionado)	-	-	36

5 A partir de la comparación entre el Ejemplo 1 (comparativo), el Ejemplo 3 (invención), el Ejemplo 5 (invención), el Ejemplo 7 (invención) y el Ejemplo 9 (invención), puede observarse que, mediante experimentos adecuados, tales como la variación del pH en una etapa de la síntesis de sílice-alúmina (SiO₂-Al₂O₃), un incremento del envejecimiento en otra etapa de la síntesis o, finalmente, mediante la utilización de compuesto que posee la función de formación de poros o de moldeo, tal como, por ejemplo, compuestos que contienen heteroátomos, tales como fósforo (P) (tal como informan, por ejemplo, Wen Wen y colaboradores, "Effect of sol aging time on the anti-reflective properties of silica coatings templated with phosphoric acid", Results in Physics (2016), páginas 1012 a 1014, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.11.028>), resulta posible obtener un catalizador con un diámetro modal de poro de acuerdo con la presente invención. Debe indicarse que, para el propósito de la presente invención, dichos experimentos deben considerarse ejemplares y no limitaciones de la misma: el diámetro modal de poro de acuerdo con la presente invención también podría obtenerse mediante otros métodos.

15 A partir de la comparación entre el Ejemplo 3 (invención) y el Ejemplo 4 (invención), puede observarse que el diámetro modal de poro, tras la unión, está de acuerdo con la presente invención.

20 A partir de la comparación entre el Ejemplo 7 (invención) y el Ejemplo 8 (invención), puede observarse que el diámetro modal de poro, tras la unión y la extrusión, está de acuerdo con la presente invención.

25 A partir de la comparación entre el Ejemplo 5 (invención), el Ejemplo 6 (invención) y el Ejemplo 12 (invención), puede observarse que el diámetro modal de poro, tras la unión (Ejemplo 6) y la extrusión (Ejemplo 12), está de acuerdo con la presente invención.

30 Finalmente, a partir de la comparación entre el Ejemplo 1 (comparativo), el Ejemplo 2 (comparativo) y el Ejemplo 11 (comparativo), partiendo de un catalizador con un diámetro modal de poro fuera del intervalo de la presente invención puede observarse que el diámetro modal de poro, tras la unión (Ejemplo 2) y la extrusión (Ejemplo 11) no están de acuerdo con la presente invención.

EJEMPLOS 13 A 18

Ensayos catalíticos

35 Los materiales catalíticos obtenidos en los Ejemplos 1 a 12 se utilizaron en el ensayo de deshidratación catalítica de una mezcla de butenoles obtenida mediante deshidratación catalítica de 1,3-butanodiol operando tal como se indica en los Ejemplos 8 a 15 de la solicitud de patente internacional n.º WO 2016/135609 informada anteriormente.

40 Las mezclas de butenoles obtenidas a la salida del reactor se destilaron, obteniendo una solución acuosa de butenoles isoméricos con la composición informada en la Tabla 2.

TABLA 2

	Composición (%)
2-butén-1-ol	24
3-butén-2-ol	40
3-butén-1-ol	0,4
Agua	35

5 La solución acuosa de butenoles informada en la Tabla 2, diluida en agua tal como se informa en la Tabla 3 se sometió a deshidratación catalítica, operando de la manera siguiente.

10 El reactor en el que se llevó a cabo dicha reacción de deshidratación catalítica en un reactor tubular con lecho fijo realizado en acero AISI 36L, de 350 mm de largo y con un diámetro interior de 9,65 mm. Dentro del reactor, a lo largo del eje del mismo, había un pocillo con un diámetro exterior de 3 mm que alojaba el termopar para la regulación de la temperatura. El reactor se introdujo en un horno con calentamiento eléctrico, lo que permitió alcanzar la temperatura seleccionada para la reacción anteriormente indicada.

15 La carga de catalizador, igual a 3 g, se insertó en el reactor anteriormente indicado entre dos capas de material inerte (corindón); el lecho catalítico se mantuvo estático mediante un septo de acero sinterizado situado en el fondo del reactor de flujo descendente.

20 La alimentación se llevó a cabo desde el tope del reactor, sobre la zona llena con material inerte, que actuaba como un evaporador y permitió que los reactivos alcanzasen la temperatura de reacción antes de entrar en contacto con el catalizador.

25 Los reactivos líquidos se alimentaron por una bomba dosificadora del tipo utilizado en "cromatografía líquida de alto rendimiento" (HPLC). Los gases se suministraron mediante el "caudalímetro de masa térmica" (TMF, por sus siglas en inglés). Corriente abajo del reactor, los productos obtenidos se enfriaron en un intercambiador de calor y se recogió el líquido condensado en botellas de vidrio mediante una serie de válvulas temporizadas. Los gases no condensados por el contrario se enviaron a un medidor de gases húmedos volumétrico, con el fin de medir el volumen de gases producido. Se muestreó una pequeña parte de los gases en un cromatógrafo de gases en línea (CG) para el análisis. El análisis en línea de gases se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases (CG) Agilent HP7890 con una columna HP-AL/S de 50 m de largo con un diámetro de 0,53 mm, 15 micrómetros de película; el portador utilizado fue helio, a un caudal de 30 cm/s; el detector era de llama. El análisis de los gases se llevó a cabo utilizando un patrón externo con curvas de calibración para los componentes conocidos individuales.

35 La caracterización de los líquidos recogidos se llevó a cabo utilizando un análisis cromatográfico de gases utilizando un cromatógrafo de gases (CG) Agilent HP6890 dotado de un inyector "Split/Splitless" en una columna Quadrex 007 FFAP con un diámetro de 0,32 mm, 1 micrómetro de película; el portador utilizado fue helio, a una velocidad de 50 cm/s; el detector era de llama. La determinación se llevó a cabo utilizando un patrón externo con curvas de calibración para los componentes conocidos individuales.

40 El material catalítico utilizado en la forma de gránulos con dimensiones de entre 0,5 y 1 mm, y una cantidad igual a 3 g, se preparó tal como se ha indicado anteriormente en los Ejemplos 2 (comparativo), 4 (invención), 6 (invención), 8 (invención), 10 ((invención), 11 (comparativo) y 12 (invención).

45 La Tabla 3 muestra: el catalizador utilizado (catalizador); la temperatura a la que se lleva a cabo la deshidratación catalítica [T (°C)]; el tiempo de contacto [τ (s)] calculado como la proporción entre el volumen de material catalítico cargado y la tasa volumétrica de alimentación; la dilución implementada, que es la proporción molar de agua:butenoles en la alimentación, obtenida mediante la adición de cantidades adecuadas de agua a la mezcla de butenol [Dilución (moles/moles)]; productividad de 1,3-butadieno ($g_{1,3-BDE}/g_{CAT}$), definida como la cantidad de 1,3-butadieno producida, expresada en gramos, respecto a la cantidad de material catalítico utilizado, expresada en gramos, en un solo ciclo, alcanzada antes de que la conversión caiga a menos de 80 %.

50 TABLA 3

Ejemplo	Catalizador	T (°C)	τ (s)	Dilución (moles/moles)	($g_{1,3-BDE}/g_{CAT}$) (gramos)
13	Ejemplo 2 (comparativo)	300	1,2	1,8:1	100
14	Ejemplo 4 (invención)	300	1,2	1,8:1	130
15	Ejemplo 6 (invención)	300	1,2	1,8:1	185
16	Ejemplo 10 (invención)	300	1,2	1,8:1	240
17	Ejemplo 11 (comparativo)	300	1,2	1,8:1	70
18	Ejemplo 12 (invención)	300	1,2	1,8:1	125
19	Ejemplo 8 (invención)	300	1,2	4,3:1	163

Los datos informados en la Tabla 3 muestran lo siguiente:

- 5 - a partir de la comparación entre el Ejemplo 13 (comparativo) y el Ejemplo 14 (invención), puede observarse que un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un diámetro modal de poro superior a 10 nm de acuerdo con la presente invención permite obtener una productividad más elevada ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$);
- 10 - a partir de la comparación entre el Ejemplo 13 (comparativo), el Ejemplo 14 (invención) y el Ejemplo 15 (invención), puede observarse que un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un diámetro modal de poro de acuerdo con la presente invención, obtenido gracias al incremento del envejecimiento del gel en la etapa de síntesis, permite obtener una productividad elevada ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$);
- 15 - a partir de la comparación entre el Ejemplo 13 (comparativo) y el Ejemplo 16 (invención), puede observarse que un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un diámetro modal de poro de acuerdo con la presente invención, obtenido gracias a la utilización de $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ en la etapa de síntesis, permite obtener una productividad elevada ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$);
- a partir de la comparación entre el Ejemplo 17 (comparativo), el Ejemplo 18 (invención) y el Ejemplo 19 (invención), puede observarse que un sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con un diámetro modal de poro de acuerdo con la presente invención, obtenido mediante extrusión, permite obtener una productividad elevada ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$).

EJEMPLO 19

20 Ensayos de vida útil del catalizador del Ejemplo 8

El catalizador obtenido tal como se indica en el Ejemplo 8 se sometió a ensayos de vida útil que consistían en una serie de ciclos de reacción y posterior regeneración en el caso de que la conversión de los reactivos hubiese caído por debajo de 80 %.

25 La regeneración se llevó a cabo en las modalidades siguientes: el catalizador se cargó en un reactor tubular con lecho fijo AISI 316L, 350 mm de longitud con un diámetro interior de 9,65 mm y se llevó a una temperatura de 450 °C bajo flujo de nitrógeno ($\text{GHSV}=1500\text{ h}^{-1}$) durante 1 hora con el fin de eliminar del mismo todos los compuestos orgánicos volátiles presentes. Posteriormente, empezó a enviarse gradualmente aire a dicho reactor, incrementando progresivamente la concentración del mismo hasta un suministro completo de aire en un tiempo del orden de 4 horas. La regeneración se llevó a cabo durante 24 horas adicionales al final de las cuales se enfrió el catalizador hasta la temperatura de reacción en nitrógeno (N_2) y se utilizó en el siguiente ciclo de reacción.

35 La Tabla 4 muestra, para algunos DE Los ciclos de reacción llevados a cabo [n.º de ciclo (react./reg.)]; el tiempo de reacción ("tiempo en la corriente" - T en C.) (horas), es decir, el tiempo durante el cual el catalizador ha estado en contacto con la corriente de alimentación bajo las condiciones de procedimiento antes de que la conversión caiga por debajo de 80 %; el tiempo de contacto [τ (s)] calculado como la proporción entre el volumen de material catalítico cargado y la tasa volumétrica de alimentación; la dilución utilizada, es decir, la proporción molar de agua:butenoles que se suministra, obtenida mediante la adición de cantidades adecuadas de agua a la mezcla de butenoles [Dilución (moles/moles)]; la productividad de 1,3-butadieno ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$), definida como la cantidad de 1,3-butadieno producida, expresada en gramos, respecto a la cantidad de material catalítico utilizado, expresada en gramos, en un solo ciclo, alcanzada antes de que la conversión caiga a menos de 80 %.

TABLA 4

45

N.º de ciclo (react./reg.)	T. de C. (horas)	T (°C)	τ (s)	Dilución (moles/moles)	($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$) (gramos)
3	240	300	1,2	4,3:1	163
9	933	300	1,2	4,3:1	155
14	1536	300	1,2	4,3:1	160
17	1897	300	1,2	4,3:1	144
38	3953	300	1,2	4,3:1	163

50 A partir de los datos informados en la Tabla 4 puede observarse que el sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) del Ejemplo 8, que presenta un diámetro modal de poro de acuerdo con la presente invención, permite obtener una buena productividad ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$) incluso después de varios ciclos de reacción/regeneración. Además, debe indicarse que el catalizador presentó una duración total superior a 4000 horas; alcanzó 39 ciclos de reacción, experimentando 38 regeneraciones, manteniendo, sin embargo, una productividad media, por ciclo de reacción, tal como se ha indicado anteriormente, superior a 140 gramos ($g_{1,3\text{-BDE}}/g_{\text{CAT}}$) sin mostrar en ningún momento indicios de degradación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir un dieno, preferentemente un dieno conjugado, más preferentemente 1,3-butadieno, que comprende deshidratar por lo menos un alquenol en presencia de por lo menos un material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), preferentemente sílice-alúmina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), en el que dicho catalizador presenta un contenido de alúmina (Al_2O_3) inferior o igual a 12 % en peso, preferentemente de entre 0,1 % en peso y 10 % en peso, con respecto al peso total de catalizador, en donde dicho contenido de alúmina se refiere al peso total de catalizador sin ligante, y un diámetro modal de poro de entre 9 y 170 nm, preferentemente de entre 10 y 150 nm, todavía más preferentemente de entre 12 y 120 nm.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho alquenol se selecciona de entre 3-butén-2-ol (metilvinilcarbinol), 3-butén-1-ol (alilcarbinol), 2-butén-1-ol (alcohol crotilico) o mezclas de los mismos, preferentemente 2-butén-1-ol (alcohol crotilico), 3-butén-2-ol (metilvinilcarbinol) o mezclas de los mismos.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dicho alquenol puede obtenerse directamente de procesos biosintéticos, o mediante procedimientos catalíticos de deshidratación de por lo menos un diol, preferentemente un butanodiol, más preferentemente 1,3-butanodiol, todavía más preferentemente bio-1,3-butanodiol, derivado de procesos biosintéticos.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho alquenol deriva de la deshidratación catalítica de por lo menos un diol, preferentemente butanodiol, más preferentemente 1,3-butanodiol, todavía más preferentemente bio-1,3-butanodiol, derivado de la fermentación de azúcares, preferentemente de la fermentación de azúcares derivados de biomasa.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho diol es bio-1,3-butanodiol que deriva de la fermentación de azúcares derivados de biomasa, incluyendo restos, residuos y desechos derivados de dicha biomasa o del procesamiento de la misma, preferentemente es bio-1,3-butanodiol que deriva de la fermentación de azúcares derivados de guayule, incluyendo restos, residuos y desechos derivados de dicho guayule o del procesamiento del mismo.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) puede obtenerse mediante impregnación por humedad incipiente, en la que el volumen de una solución de por lo menos un precursor de alúmina seleccionado de entre alcóxidos de aluminio (tal como butóxido de tri-sec-aluminio), sales solubles de aluminio (por ejemplo, sulfato de aluminio) y aluminatos (tal como aluminato sódico), a una concentración adecuada, es igual o ligeramente inferior al volumen de poro del soporte sólido (por ejemplo, sílice).
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) se obtiene mediante un procedimiento que comprende:
 - preparar una solución acuosa o una suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor del mismo seleccionado de entre alcóxidos de aluminio (tales como butóxido de tri-sec-aluminio), sales solubles de aluminio (tales como sulfato de aluminio) y aluminatos (tales como aluminato sódico);
 - añadir a dicha solución acuosa o suspensión acuosa de alúmina (Al_2O_3) o de por lo menos un precursor del mismo, una solución acuosa o una suspensión acuosa de sílice (SiO_2) o de por lo menos un precursor del mismo seleccionado de entre ácidos silícicos (tales como ácido ortosilícico) y silicatos de metal alcalino (tales como silicato de sodio);
 - recuperar el sólido obtenido mediante precipitación, o gelación, y opcionalmente someterlo:
 - a una etapa de intercambio iónico con por lo menos un compuesto capaz de intercambiar iones con la superficie del sólido obtenido que se selecciona de entre soluciones acuosas de sales que contienen iones de amonio (tales como acetato amónico, nitrato amónico y sulfato amónico), y/o
 - a una etapa de unión a por lo menos un precursor de sílice (SiO_2) seleccionado de entre sílices coloidales (tales como Ludox® TMA"- Sigma-Aldrich), alcóxidos de sílice (tales como tetraetilortosilicato) o de por lo menos un precursor de alúmina (Al_2O_3) seleccionado de entre bohemita o pseudobohemita (tal como Versal™ V-250 - UOP); y/o
 - a una etapa de conformado, tal como, extrusión, esferulización, tableteo o granulación;
 - someterlo a tratamiento térmico opcional y/o calcinación opcional, en el que dicho tratamiento térmico opcional y/o calcinación opcional puede llevarse a cabo antes o después de las etapas anteriormente indicadas, es decir, intercambio iónico y/o unión, y/o conformado.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicho material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), obtenido tras la unión y/o la formación, presenta un diámetro modal de poro de entre 9 y 170 nm, preferentemente de entre 10 y 150 nm, todavía más preferentemente de entre 12 y 120 nm.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) puede presentar una superficie específica de entre 40 y 800 m^2/g , preferentemente de entre 45 y 700 m^2/g , todavía más preferentemente de entre 50 y 600 m^2/g .
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicho material catalítico comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3) y por lo menos un ligante seleccionado de entre alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de circonio, óxido de titanio, preferentemente sílice (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3), todavía más preferentemente alúmina (Al_2O_3).
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que dicho material catalítico comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), y por lo menos un ligante seleccionado de entre alúmina (Al_2O_3) o sílice (SiO_2), y/o sometido a formación, presenta una superficie específica de entre 25 y 700 m^2/g , preferentemente de entre 100 y 600 m^2/g , y todavía más preferentemente de entre 110 y 500 m^2/g .
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento para producir un dieno se lleva a cabo con un diluyente seleccionado de entre:
- gases inertes, tales como nitrógeno (N_2), argón (Ar), preferentemente nitrógeno (N_2), o de entre compuestos que presentan una temperatura de ebullición superior o igual a 50 °C y una temperatura de fusión inferior o igual a 40 °C, que se encuentran, preferentemente, en el estado líquido a temperatura ambiente (25 °C) y a presión ambiente (1 atm), tales como agua, tetrahidrofurano, ciclohexano y benceno; preferentemente nitrógeno (N_2) o agua, preferentemente agua.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento para producir un dieno se lleva a cabo:
- en el caso de que el diluyente se selecciona de gases inertes, en una proporción molar de diluyente a alquenol/es superior a 0,3, preferentemente de entre 0,5 y 2;
 - en el caso de que el diluyente se selecciona de compuestos que presentan una temperatura de ebullición superior o igual a 50 °C y una temperatura de fusión inferior o igual a 40 °C, que preferentemente están en el estado líquido a temperatura ambiente (25 °C) y a presión ambiente (1 atm), en una proporción molar de diluyente a alquenol/s de entre 0,01 y 100, preferentemente de entre 0,1 y 50, y más preferentemente de entre 1 y 10.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento para producir un dieno se lleva a cabo:
- a una temperatura de entre 150 °C y 500 °C, preferentemente de entre 200 °C y 450 °C, y más preferentemente de entre 250 °C y 400 °C, y/o
 - a una presión de entre 0,05 y 50 bara, preferentemente de entre 0,3 y 3,5 bara, más preferentemente de entre 0,8 y 2,50 bara (bara=bars absolutos), y/o
 - operar en un tiempo de contacto (τ), calculado como la proporción entre material catalítico cargado y la tasa volumétrica de alimentación, de entre 0,01 y 10 segundos, preferentemente de entre 0,05 y 8 segundos, y más preferentemente de entre 0,1 y 4 segundos.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material catalítico que comprende por lo menos un catalizador ácido basado en sílice (SiO_2) y alúmina (Al_2O_3), se pretrata a la temperatura a la que se lleva a cabo dicho procedimiento para producir un dieno, es decir, a una temperatura de entre 150 °C y 500 °C, preferentemente de entre 200 °C y 450 °C, más preferentemente de entre 250 °C y 400 °C, preferentemente en la presencia de por lo menos un diluyente según la reivindicación 11, más preferentemente en la presencia de agua.