

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 554**

51 Int. Cl.:

C07C 29/38 (2006.01)

C07C 33/025 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2018** **PCT/EP2018/054799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2018** **WO18158244**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2018** **E 18709297 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.06.2021** **EP 3589608**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un alcohol insaturado**

30 Prioridad:

28.02.2017 EP 17158348

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

23.12.2021

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

PARVULESCU, ANDREI-NICOLAE;
BRU ROIG, MIRIAM;
WERNER, ALBERT;
BRUNNER, BERNHARD;
SIEGEL, WOLFGANG;
MAURER, STEPHAN;
MÜLLER, ULRICH y
LEJKOWSKI, MICHAEL, LUDWIG

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

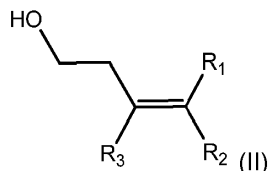
ES 2 887 554 T3

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).

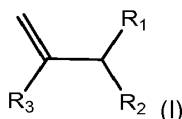
DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un alcohol insaturado

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (II),



- 5 preferentemente 3-metil-3-buten-1-ol (isoprenol), poniendo en contacto un compuesto de fórmula (I),



preferentemente 2-metilpropeno (isobuteno), con formaldehído con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico sin aluminio y, además de Si, un elemento tetravalente Y distinto de Si.

- 10 El isoprenol es un importante material monomérico de partida para preparar el 3,7-dimetil-2,6-octadienal (citrál) y/o el isómero E del 3,7-dimetil-2,6-octadienal (geranial) y/o el isómero Z del 3,7-dimetil-2,6-octadienal (neral). El citral, el geranial y el neral se utilizan comunmente como compuestos químicos aromáticos.

- 15 Komatsu et al. (Porous Material in Environmentally Friendly Processes, vol.125, 1999) divulgan una zeolita con estructura de marco tipo MCM que se utiliza en la reacción de Prins de formaldehído acuoso e isobuteno para preparar isoprenol. La relación molar entre el isobuteno y el formaldehído utilizada en esta reacción es bastante elevada, de 21:1.

Además, la conversión de isobuteno en isobutenol mediante la reacción de Prins usualmente requiere altas presiones y altas temperaturas. El procedimiento se vuelve económicamente atractivo sólo cuando se lleva a cabo bajo condiciones suaves y con alta conversión y selectividad.

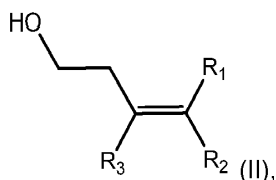
- 20 Zhaoyang et al. divulgan catalizadores MCM-48 incorporados con estaño para la condensación-esterificación de paraformaldehído, isobuteno y ácido acético para producir MB-AC (3-metilbut-3-en-1-ol) y MBOH (3-metilbut-3-en-1-ol).

Fernandes et al. divulgan una reacción de escisión de enlaces carbono-carbono mediada por PCC durante la oxidación de alcoholes homobencílicos que conduce a la formación de compuestos carbonílicos bencílicos.

- 25 Seguía siendo necesario desarrollar un procedimiento catalítico mejorado para preparar un alcohol insaturado a partir de formaldehído y un alqueno, tal como el isobuteno, que se llevara a cabo en condiciones suaves, con un menor exceso de reactivo y que, sin embargo, condujera al producto deseado en una alta conversión con alta selectividad. Uno de los problemas abordados por la presente invención era, por tanto, proporcionar un procedimiento catalítico mejorado para preparar un compuesto de fórmula (II) como el isoprenol a partir de formaldehído y un alqueno.

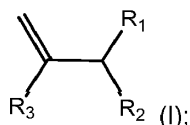
- 30 Se ha encontrado sorprendentemente que tal procedimiento mejorado puede ser proporcionado utilizando una condensación que comprende un material zeolítico específico como componente catalíticamente activo. Más particularmente, se ha encontrado que el procedimiento mejorado es ventajoso en términos de al menos uno, en particular todos los parámetros de rendimiento, selectividad y conversión. El procedimiento de la presente invención permite además, ventajosamente, utilizar una baja relación molar de isobuteno en relación con el formaldehído. Además, la reacción de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo en condiciones suaves de temperatura y presión. Además, se descubrió que el procedimiento de la invención puede llevarse a cabo utilizando formaldehído acuoso como fuente de aldehído que, en contraste con el paraformaldehído u otras fuentes de formaldehído, tiene con mucho la mayor relevancia para un procedimiento a escala industrial. La presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II)



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído y un compuesto de fórmula (I)



5 (ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla ii) que comprende el compuesto de fórmula (II);

10 en la que R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ opcionalmente sustituido, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ opcionalmente sustituido y arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en el que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0001:1 y en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos.

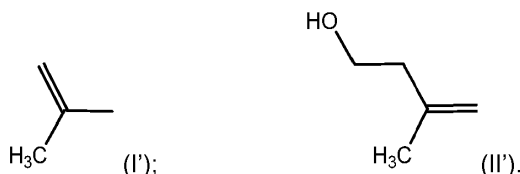
15 El término "alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ ", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, se refiere a un residuo de alquilo lineal o ramificado y opcionalmente convenientemente sustituido que tiene, en su cadena de átomos de carbono, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono, e incluye, pero no se limita a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, tert-butilo, n-pentilo, 2-pentilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 2-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 1,1-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo y n-octilo.

20 El término "alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ ", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, se refiere a un residuo de alqueno lineal o ramificado y opcionalmente sustituido de forma adecuada que tiene, en su cadena de átomos de carbono, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de carbono e incluye, pero no se limita a, etenilo, 2-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 2-pentenilo y sus isómeros de cadena, 2-hexenilo y 2,4-pentadienilo.

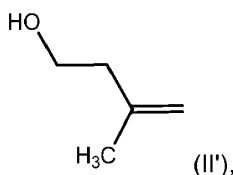
25 El término "arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, se entiende que incluye, pero no se limita a fenilo, naftilo, indanilo o 1,2,3,4-tetrahidronaftilo.

30 El término "opcionalmente sustituido", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, debe entenderse que incluye, pero no se limita a cualquier sustituyente adecuado concebible para el experto en la técnica que esté comprendido en el compuesto de fórmula (I) que no impida la formación del compuesto de fórmula (II) de acuerdo con el presente procedimiento. Los sustituyentes adecuados son, por ejemplo, F, Cl, I, Br, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ y arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

Preferentemente, R_1 y R_2 son cada uno H y R_3 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Más preferentemente, R_1 y R_2 son cada uno H y R_3 es CH_3 . Por lo tanto, los compuestos de las fórmulas (I) y (II) son preferentemente los compuestos de las fórmulas (I') y (II')

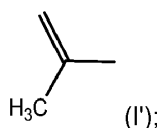


35 Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído y un compuesto de fórmula (I')



(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

5 en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en el que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1 y en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos.

10 El término "condensación", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, debe entenderse como una reacción de condensación olefina-aldehído en la que un alcohol insaturado, el compuesto de fórmula (II) en el presente caso, se forma mediante la adición de formaldehído a un alqueno de fórmula (I). Una reacción de condensación preferida es la reacción de condensación de Prins, una reacción de condensación catalizada de un aldehído a un alqueno que da lugar a un alcohol insaturado.

15 Preferentemente, al menos la etapa (ii) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en modo continuo. Si la etapa (i) se realiza en modo continuo y la etapa (ii) se realiza en modo continuo, el procedimiento que comprende las etapas (i) y (ii) es un procedimiento continuo. Si la etapa i) se lleva a cabo en modo discontinuo y la etapa ii) se lleva a cabo en modo continuo, el procedimiento que comprende las etapas i) y ii) es un procedimiento semicontinuo.

20 En la etapa (i) del procedimiento de acuerdo con la invención, se proporciona una mezcla que comprende formaldehído y un compuesto de fórmula (I).

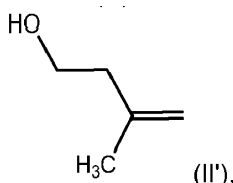
Preferentemente, el formaldehído se suministra como uno o más de formaldehído acuoso, trioxano y paraformaldehído. El trioxano es un compuesto heterocíclico del grupo de los acetales que se forma por trimerización del formaldehído. El paraformaldehído es el polímero de cadena corta del formaldehído, que típicamente tiene un grado de polimerización de 8 a 100. Más preferentemente, el formaldehído se proporciona como formaldehído acuoso. 25 Más preferentemente, el formaldehído acuoso comprende el formaldehído, calculado como CH_2O , en una cantidad en el intervalo de 30 a 80 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 45 a 75 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 60 a 70 % en peso, basado en el peso total del formaldehído acuoso.

Los compuestos de fórmula (I), tal como el isobuteno, suelen estar disponibles en el mercado.

30 La mezcla de (i) puede tener, en principio, cualquier relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , adecuada para obtener el compuesto de fórmula (II). Preferentemente, la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído calculado como CH_2O , en la mezcla proporcionada en (i) está en el intervalo de 1:1 a 12:1, preferentemente en el intervalo de 5:1 a 11,5:1, más preferentemente en el intervalo de 9:1 a 10:1. Más preferentemente, la relación molar entre el compuesto de fórmula (I) y el formaldehído, calculado como CH_2O , en la mezcla proporcionada en (i) está en el intervalo de 1:1 a 9:1, más 35 preferentemente en el intervalo de 1:1 a 7:1, más preferentemente en el intervalo de 1:1 a 6:1, más preferentemente en el intervalo de 15:1 a 5,1:1, más preferentemente en el intervalo de 1,7:1 a 5:1, más preferentemente en el intervalo de 2:1 a 5:1, más preferentemente en el intervalo de 2,5:1 a 5:1.

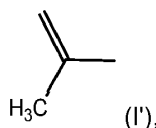
40 Se prefiere que la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación en (ii) contenga ácido acético en una cantidad en el intervalo de 0 a 500 peso-ppm, preferentemente en el intervalo de 0 a 250 peso-ppm, más preferentemente en el intervalo de 0 a 100 peso-ppm. Más preferentemente, la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación en (ii) no comprende ácido acético.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (II')



45 comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso y un compuesto de fórmula (I')



en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté comprendida entre 1:1 y 12:1;

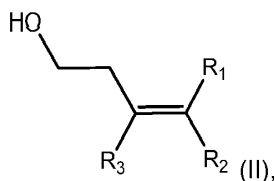
- 5 (ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

10 en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en el que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1 y en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos.

15 En principio, la mezcla de (i) puede proporcionarse a cualquier temperatura adecuada para el procedimiento de acuerdo con la invención. La mezcla proporcionada en (i) puede, por tanto, proporcionarse, por ejemplo, a una temperatura correspondiente a la temperatura ambiente, o bien calentarse antes de ponerse en contacto con el catalizador de condensación que comprende el material zeolítico para obtener una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II). Es igualmente concebible que la mezcla de (i) se enfríe a una temperatura adecuada para el procedimiento de acuerdo con la invención, si los componentes individuales o todos los componentes de la mezcla de (i) tendrían de otro modo una temperatura indeseablemente alta para el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente, la mezcla proporcionada (i) se lleva a una temperatura en el intervalo de 50 a 150 °C antes de ponerse en contacto con el catalizador de condensación que comprende un material zeolítico de acuerdo con (ii). Más preferentemente, la mezcla proporcionada en (i) se lleva a una temperatura en el intervalo de 80 a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 95 a 110 °C antes de ponerse en contacto con el catalizador de condensación que comprende un material zeolítico de acuerdo con (ii).

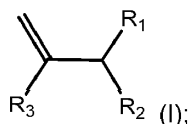
25 Además del compuesto de fórmula (I) y el formaldehído, la mezcla proporcionada en (i) puede comprender otros componentes. Por ejemplo, la mezcla proporcionada en (i) puede comprender uno o más disolventes. Es posible utilizar todos los disolventes adecuados conocidos por los expertos en la técnica. Preferentemente, el disolvente es uno o más de 3-metil-2-buten-1-ol (prenol), etilhexanol, metanol, acetonitrilo, acetato de etilo, tert-butanol, agua y acetona. Más preferentemente, el disolvente es uno o más de los siguientes: agua, tert-butanol y acetato de etilo. Más preferentemente, el disolvente es tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua.

30 Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II)



comprendiendo el procedimiento

- (i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I)



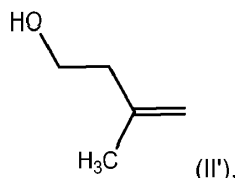
35 en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea uno o más de 3-metil-2-buten-1-ol (prenol), etilhexanol, metanol, acetonitrilo, acetato de etilo, tert-butanol, agua y acetona. Más preferentemente, el disolvente es uno o más de agua, tert-butanol y acetato de etilo, preferentemente, el disolvente es tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua

- 40 (ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II);

en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en el que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii),

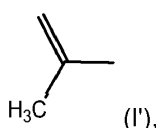
la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1 y en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos.

- 5 Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

- (i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')



- 10 en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I') con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

- (ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

- 15 en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en el que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1 y en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos.

- 20 El disolvente puede ser suministrado al procedimiento, por ejemplo, como disolvente fresco. También es posible reciclar el disolvente dentro del procedimiento mediante una o más etapas de reciclaje. Es igualmente posible suministrar una parte del disolvente al procedimiento como disolvente fresco y reciclar otra parte del disolvente dentro del procedimiento mediante una o más etapas de reciclaje.

Preferentemente, la cantidad de formaldehído en la mezcla proporcionada en (i), calculada como CH_2O , en relación con el disolvente está en el intervalo de 1 a 50 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 20 % en peso,

- 25 Preferentemente, la mezcla proporcionada en (i) se proporciona como una mezcla líquida.

- La estructura de marco del material zeolítico de acuerdo con (ii) comprende Si, O y H. Además, la estructura de marco del material zeolítico de acuerdo con (ii) tiene una relación molar Al:Si, calculada como Al y Si elementales, en el intervalo de 0:1 a 0,001:1. Preferentemente, la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene una relación molar Al:Si en el intervalo de 0:1 a 0,0001:1, más preferentemente en el intervalo de 0:1 a 0,00001:1, más preferentemente en el intervalo de 0:1 a 0,000001:1. Preferentemente, la estructura de marco del material zeolítico en (ii) está libre de aluminio. El término "libre de aluminio", tal y como se utiliza en este contexto de la presente invención, significa que el aluminio está presente en el material zeolítico, si es que lo está, sólo en trazas, es decir, en forma de impureza inevitable.

- 35 La estructura de marco del material zeolítico de acuerdo con (ii), además de Si, O, H y opcionalmente Al, comprende un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge. Se prefiere que al menos el 99% en peso, más preferentemente el 99,5% en peso, más preferentemente el 99,9% en peso de la estructura de la estructura del material zeolítico de acuerdo con (ii) esté formada por Si, Y, O y H. Por ejemplo, al menos el 99,95% en peso o el 99,99% en peso de la estructura del material zeolítico de acuerdo con (ii) esté formada por Si, Y, O y H.

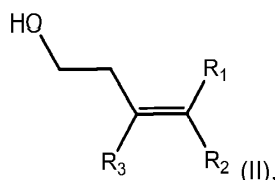
- 40 Preferentemente, la cantidad del elemento tetravalente Y en la estructura de marco del material zeolítico de acuerdo con (ii) está en el intervalo de 0,5 a 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1 a 18 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 1,5 a 17 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 4 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

- Es preferible además que la estructura de marco no comprenda un elemento trivalente X que sea B, más preferentemente no comprenda un elemento trivalente X que sea uno o más de B, In, Ga y Fe, más preferentemente no comprenda un elemento trivalente X, que no sea opcionalmente Al. En el contexto de la presente invención, el

término "ningún elemento X que no sea opcionalmente Al" debe entenderse en el sentido de que la cantidad del elemento trivalente X está en el intervalo de 0 a 1 peso-%, preferentemente en el intervalo de 0 a 0,1 peso-%, más preferentemente en el intervalo de 0 a 0,01 peso-%. El término "sin elemento X", tal como se utiliza en este contexto de la presente invención, significa que el elemento X está presente en el material zeolítico, si es que lo está, sólo en trazas, es decir, en forma de inevitable

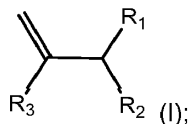
Los materiales zeolíticos, en el contexto de la presente solicitud, son materiales cristalinos microporosos de origen natural o producidos sintéticamente que tienen una estructura de marco tridimensional formada por tetraedros enlazados en las esquinas. Preferentemente, el material zeolítico de acuerdo con (ii) tiene sitios ácidos que comprenden sitios de ácido de Bronsted y/o de Lewis. En consecuencia, el material zeolítico de acuerdo con (ii) tiene preferentemente un máximo de desorción en su espectro de desorción obtenido por desorción programada por temperatura con NH_3 (NH_3 -TPD) como se describe en el Ejemplo de Referencia 1.4 del presente documento. Preferentemente, el material zeolítico de acuerdo con (ii) tiene un máximo de desorción dentro de los intervalos de temperatura de 0 a 250 °C, en una desorción programada por temperatura con NH_3 . El material zeolítico de la invención más preferentemente no tiene desorción de amoníaco por encima de 250 °C, en una desorción programada por temperatura con NH_3 . Sin estar limitado a ninguna teoría se ha visto que la selectividad de la reacción se mejora utilizando un catalizador que comprende un material zeolítico que presenta un máximo de desorción dentro de los intervalos de temperatura de 0 a 250 °C.

La presente invención se refiere, por tanto, a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II)



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído y un compuesto de fórmula (I)

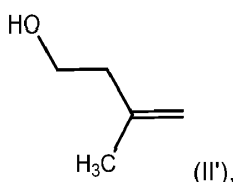


(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla ii) que comprende el compuesto de fórmula (II);

en la que R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ opcionalmente sustituido, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ opcionalmente sustituido y arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0001:1 y en el que la estructura de marco del material zeolítico del inciso ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos y en el que el material zeolítico de acuerdo con (ii) tiene un máximo de desorción dentro de los intervalos de temperatura de 0 a 250 °C, en una desorción programada por temperatura con NH_3 como se mide de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.4. Preferentemente, el compuesto de fórmula (II) es un compuesto de fórmula (II') y el compuesto de fórmula (I) es un compuesto de fórmula (I').

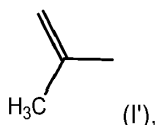
Preferentemente, el material zeolítico de acuerdo con (ii) tiene el tipo de marco BEA, o MFI, o MWW o una estructura mixta de los mismos, o una mezcla de estas estructuras. Más preferentemente, la estructura de marco del material zeolítico de acuerdo con (ii) comprende, preferentemente tiene, el tipo de marco BEA.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')



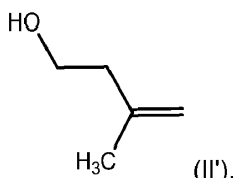
en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

5 (ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

en la que la estructura de marco del material zeolítico en el inciso ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1; en la que el material zeolítico en (ii) tiene un tipo de marco que es uno o más de BEA, MFI, y MWW.

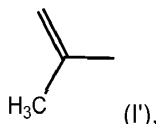
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el material zeolítico de acuerdo con (ii) comprende, preferentemente tiene, el tipo de marco BEA. Preferentemente, Y comprende, más preferentemente es, Sn.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')



en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico de tipo marco BEA, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es Sn, y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1.

El material zeolítico de tipo de marco BEA comprende preferentemente Y, más preferentemente Sn, en una cantidad en el intervalo de 1 a 20 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 2 a 18 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 3 a 17 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 4 a 16 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 10 a 14 % en peso basado en el peso total del material zeolítico. Preferentemente, la estructura de marco del tipo de marco BEA, aparte del Sn, no comprende ningún otro elemento tetravalente Y. Los materiales zeolíticos preferidos que tienen el tipo de marco BEA y que comprenden Sn se divulgan en WO 2015/067654 A. Estos materiales se preparan preferentemente mediante la desboronación de un material zeolítico que contiene boro y que tiene el tipo de estructura BEA, seguido de la introducción del estaño en el material desboronado y de un tratamiento ácido, en el que el tratamiento ácido se lleva a cabo con una solución acuosa que tiene un pH de como máximo 5.

Por lo tanto, un material zeolítico que tiene el tipo de marco BEA que comprende Sn puede prepararse mediante un procedimiento que comprende

(1) proporcionar un material zeolítico que tenga una estructura de marco BEA que comprende Si y O e Y, en el que Y es el elemento tetravalente Sn, teniendo dicha estructura de marco BEA sitios de marco tetraédricos vacantes;

(2) proporcionar una fuente de iones de estaño en forma sólida;

(3) incorporar estaño al material zeolítico proporcionado en (1) poniendo el material zeolítico proporcionado en (1) en contacto con la fuente de iones de estaño proporcionada en (2) bajo condiciones de intercambio iónico en estado sólido, obteniendo un material zeolítico que contiene estaño y que tiene una estructura de marco BEA;

5 (4) someter el material zeolítico obtenido en (3) a un tratamiento térmico;

(5) tratar el material zeolítico tratado térmicamente obtenido a partir de (4) con una solución acuosa que tenga un pH máximo de 5.

10 El material zeolítico de (1) puede ser, por ejemplo, un material zeolítico desboronado que tenga un marco BEA. La preparación de un material zeolítico desboronado que tiene el tipo de marco BEA se divulga en los Ejemplos de Referencia 5 y 6 de WO 2015/067654. La preparación del material zeolítico que contiene estaño que tiene un marco BEA se divulga, por ejemplo, en los Ejemplos comparativos 1 a 4 de WO 2015/067654 A, y el tratamiento con ácido del material zeolítico que contiene estaño que tiene un marco BEA se divulga en los Ejemplos 1 a 4 de WO 2015/067654 A.

15 Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, un material zeolítico preferido que tiene el tipo de marco BEA y que comprende un elemento tetravalente Y que es Sn, y que además comprende B en el que la relación molar B:Si está preferentemente en el intervalo de 0,0018 : 1 a 0,006 : 1, en el que preferentemente al menos el 99% en peso de la estructura de marco del material zeolítico consiste en Si, B, Sn, O y H y en el que el material zeolítico tiene una adsorción de agua de preferentemente como máximo el 12% en peso, más preferentemente como máximo el 10% en peso, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 1.3 del presente documento, y en el que este
20 material zeolítico tiene preferentemente un espectro de DRX que presenta picos a valores 2 theta a $(21,5 \pm 0,2)^\circ$, $(22,6 \pm 0,2)^\circ$, $(25,5 \pm 0,2)^\circ$, $(26,6 \pm 0,2)^\circ$, $(28,8 \pm 0,2)^\circ$, $(29,7 \pm 0,2)^\circ$, $(32,2 \pm 0,2)^\circ$, $(34,0 \pm 0,2)^\circ$, $(37,9 \pm 0,2)^\circ$, determinados como se describe en el Ejemplo de referencia 1.2 del presente documento.

25 De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el material zeolítico de acuerdo con (ii) comprende, preferentemente tiene, el tipo de estructura MFI. Preferentemente, el material zeolítico comprende Y que es Zr o un Y es Sn y Ti; por lo tanto, el material zeolítico de acuerdo con (ii) comprende, preferentemente tiene, el tipo de marco MFI y más preferentemente es uno o más de Zr-MFI y Sn-Ti-MFI. Preferentemente, la estructura de marco o tipo de marco MFI, además de Zr o Sn y Ti, no comprende ningún otro elemento tetravalente Y.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')



en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

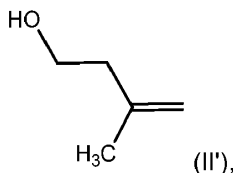
(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (ii) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico que tiene el tipo de marco MFI, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II') ;

40 en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es Zr o Y es Sn y Ti, y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1.

De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, el material zeolítico de acuerdo con (ii) comprende, preferentemente tiene, el tipo de marco MWW. Preferentemente, el material zeolítico comprende Y que es uno de Sn y Ti; por lo tanto, el material zeolítico de acuerdo con (ii) comprende, preferentemente tiene, el tipo de

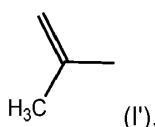
estructura MWW y más preferentemente es uno o más de Sn-MWW y Ti-MWW. Preferentemente, la estructura de marco del tipo de marco MWW, además de Sn o Ti, no comprende ningún otro elemento tetravalente Y.

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')



en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (ii) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico de tipo de marco MWW, obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es Sn o Ti, y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1.

En general, puede concebirse que el material zeolítico de acuerdo con (ii) comprenda uno o más elementos extra-marco Z, tales como Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, Ge, In, Sn, Pb, P, N, S, Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba. Si un material zeolítico dado de acuerdo con (ii) comprende un elemento extra-marco, se prefiere que este elemento sea uno de los elementos que constituyen el marco, más preferentemente uno o más Ti, Sn y Zr.

Es posible, además, que el catalizador de condensación de acuerdo con (ii) comprenda además un material aglutinante además del material zeolítico. Entre los posibles materiales aglutinantes se incluyen todos los materiales conocidos por los expertos en la técnica y que pueden utilizarse aquí como material aglutinante, y que afectan al catalizador sólo en un grado menor o sólo en el grado de la dilución resultante del catalizador, si es que lo hacen.

Preferentemente, el material aglutinante es uno o más de los siguientes: grafito, sílice, titania, zirconia, una mezcla de uno o dos de ellos, y un óxido mixto de dos o más de Si, Ti y Zr, en el que el material aglutinante es preferentemente uno o más de los siguientes: grafito, sílice, titania y zirconia, en el que más preferentemente, el material aglutinante es zirconia o sílice. La relación en peso del material zeolítico en (ii) con respecto al material aglutinante no está sujeta a ninguna restricción en principio. En general, la relación en peso entre el material zeolítico en (ii) y el material aglutinante puede estar en el intervalo de 15:1 a 3:1 preferentemente en el intervalo de 9:1 a 4:1.

El catalizador de condensación de acuerdo con (ii) puede, además del material zeolítico en (ii) y el material aglutinante, comprender también otros componentes adecuados. Preferentemente, al menos el 50 % en peso, más preferentemente al menos el 75 % en peso, más preferentemente al menos el 90 % en peso, más preferentemente al menos el 95 % en peso, más preferentemente al menos el 97 % en peso, más preferentemente al menos el 98 % en peso, más preferentemente al menos el 99 % en peso, tal como al menos el 99,5 % en peso o al menos el 99,9 % en peso, del catalizador de condensación de acuerdo con (ii) consiste en el material zeolítico y opcionalmente en el aglutinante.

El catalizador de condensación en (ii) puede ser un catalizador con forma. El catalizador de condensación en (ii) puede estar en cualquier forma adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención. Por consiguiente, el catalizador de condensación en (ii) puede estar en forma de polvo, en forma de polvo de pulverización o en forma de gránulos de pulverización. Igualmente, el catalizador de condensación puede tener la forma de cuerpos moldeados. Si el catalizador de condensación se presenta en forma de cuerpos moldeados, tiene preferentemente forma rectangular, triangular, hexagonal, cuadrada, ovalada o circular, y/o tiene forma de estrella, pastilla, esfera o cilindro hueco.

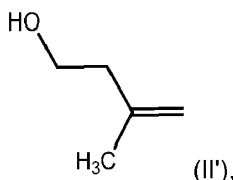
De acuerdo con (ii), la mezcla de acuerdo con (i) se pone en contacto con el catalizador de condensación que comprende un material zeolítico para obtener la mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II). La mezcla obtenida a partir de (ii) puede estar presente completamente en forma gaseosa, completamente en forma líquida o en

una forma en la que al menos un componente está en forma gaseosa y al menos un componente en forma líquida. Preferentemente, la mezcla de (i) en la etapa (ii) se obtiene completamente en forma líquida.

Preferentemente, la puesta en contacto en (ii) se efectúa a una temperatura de la mezcla en el intervalo de 60 a 150 °C, más preferentemente en el intervalo de 70 a 115 °C, más preferentemente en el intervalo de 75 a 105 °C. Esta temperatura debe entenderse como la temperatura más alta de la fase líquida en el reactor respectivo utilizado para la reacción en (ii). Preferentemente, la puesta en contacto en (ii) se efectúa a una presión absoluta de la mezcla en el intervalo de 0,001 a 4 Mpa(abs), más preferentemente en el intervalo de 0,001 a 2,5 Mpa(abs), más preferentemente en el intervalo de 0,005 a 2 Mpa(abs). Más preferentemente, la puesta en contacto en (ii) se efectúa a una temperatura en el intervalo de 75 a 105 °C y una presión de 0,005 a 2 Mpa(abs).

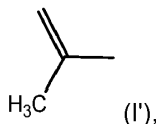
La velocidad espacial (velocidad espacial horaria en peso, WHSV) con respecto al contacto en (ii) del procedimiento de acuerdo con la invención se elige preferentemente de manera que se obtenga un equilibrio ventajoso de conversión, selectividad, rendimiento, geometría del reactor, dimensiones del reactor y régimen del procedimiento. En el contexto de la presente invención, se entiende por velocidad espacial horaria en peso el flujo de masa de formaldehído, calculado como CH_2O , comprendido en la mezcla proporcionada en (i) en kg/h dividido por la masa del material zeolítico comprendido en el catalizador de condensación en kg con el que se pone en contacto la mezcla proporcionada en (i). Por tanto, la velocidad espacial tiene la unidad (1/tiempo). Preferentemente, la velocidad espacial (velocidad espacial horaria en peso, WHSV) en el presente procedimiento está en el intervalo de 0,1 a 1,0 h^{-1} , más preferentemente de 0,15 a 0,6 h^{-1} .

Por lo tanto, la presente invención se refiere preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')

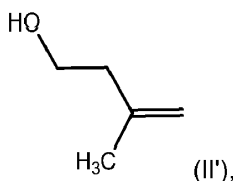


en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico a una temperatura comprendida entre 75 y 105 °C y una presión de 0,005 a 2 Mpa(abs), obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

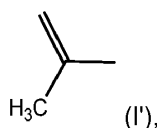
en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1 y en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere más preferentemente a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')

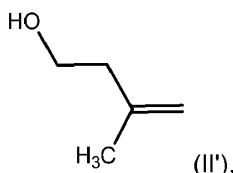


en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

- 5 (ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico a una temperatura comprendida entre 75 y 105 °C y una presión de 0,005 a 2 Mpa(abs), obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

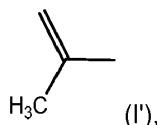
10 en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es uno o más de Sn, Ti y Zr, y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1; en la que el material zeolítico en (ii) tiene un tipo de marco que es uno o más de BEA, MFI, y MWW.

Más preferentemente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar el compuesto de fórmula (II')



comprendiendo el procedimiento

- (i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído acuoso, un disolvente y un compuesto de fórmula (I')



15 en la que la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , esté en el intervalo de 1:1 a 12:1 y en la que el disolvente sea tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua;

- 20 (ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico de tipo marco BEA a una temperatura comprendida entre 75 y 105 °C y una presión de 0,005 a 2 Mpa(abs), obteniendo una mezcla que comprende el compuesto de fórmula (II');

en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y que es Sn, y en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1.

25 Se ha encontrado que en el procedimiento de la presente invención, la selectividad es alta. Se ha encontrado que la selectividad S_{30} de la puesta en contacto de acuerdo con (ii) es de al menos el 35 %, preferentemente de al menos el 40 %, más preferentemente de al menos el 50 %, más preferentemente de al menos el 60 %, más preferentemente de al menos el 70 %, en la que la selectividad S_{30} se define como la selectividad medida después de un tiempo de contacto en (ii) de 30 h, y donde la selectividad se define como la cantidad molar del compuesto de fórmula (II) comprendida en la mezcla obtenida en (ii) en relación con la cantidad molar de formaldehído comprendida en la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii).

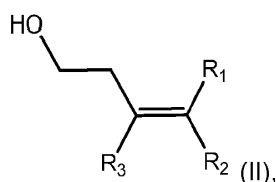
30 Se ha encontrado además que la selectividad S_{50} de la puesta en contacto de acuerdo con (ii) es de al menos 35 %, preferentemente de al menos 40 %, más preferentemente de al menos 50 %, más preferentemente de al menos 60 %, más preferentemente de al menos 70 %. La selectividad S_{50} se define como la selectividad medida después de un tiempo de contacto en (ii) de 50 h, donde la selectividad se define como la cantidad molar del compuesto de fórmula (II) comprendida en la mezcla obtenida en (ii) en relación con la cantidad molar de formaldehído comprendida en la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii).

35 Se ha encontrado además que la selectividad S_{100} de la puea en contacto de acuerdo con (ii) es de al menos 35 %, preferentemente de al menos 40 %, más preferentemente de al menos 50 %, más preferentemente de al menos 60 %, más preferentemente de al menos 70 %. La selectividad S_{100} se define como la selectividad medida después de un tiempo de contacto en (ii) de 100 h, donde la selectividad se define como la cantidad molar del compuesto de fórmula (II) comprendida en la mezcla obtenida en (ii) en relación con la cantidad molar de formaldehído comprendida en la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii).

Ventajosamente el procedimiento de la presente invención se lleva a cabo con una alta conversión de formaldehído. Se ha encontrado que la conversión C_{30} del formaldehído es de al menos el 80 %, preferentemente de al menos el 90 %. La conversión C_{30} se define como la conversión del formaldehído en un tiempo de contacto en (ii) después de 30 h. La conversión C_{50} del formaldehído es al menos del 80 %, preferentemente al menos del 90 %, en la que la conversión C_{50} se define como la conversión en un tiempo de contacto en (ii) después de 50 h. La conversión C_{100} del formaldehído es al menos del 80 %, preferentemente al menos del 90 %, en la que la conversión C_{100} se define como la conversión del formaldehído en un tiempo de contacto en (ii) después de 100 h.

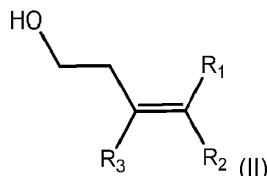
El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender una o más etapas adicionales además de las etapas (i) y (ii). Por ejemplo, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende adicionalmente la regeneración del catalizador de condensación utilizado en (ii). En este contexto, puede concebirse la regeneración del catalizador a una temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente en una atmósfera de gas adecuada durante un período de tiempo adecuado. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende adicionalmente el reciclado del compuesto de fórmula (I) que puede estar presente en forma no convertida en la mezcla obtenida de (ii).

La presente divulgación está dirigida además a una mezcla que comprende un compuesto de fórmula (II)



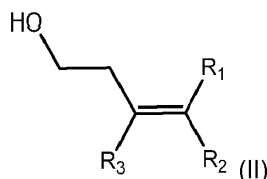
en la que R_1, R_2 y R_3 son como se han definido anteriormente, en el que la mezcla se puede obtener o se obtiene mediante un procedimiento como el descrito anteriormente.

La presente divulgación está dirigida además al uso de un material zeolítico como se ha definido anteriormente como material catalíticamente activo para una reacción de condensación, preferentemente como material catalíticamente activo para una reacción de condensación aldehído/alqueno, preferentemente como material catalíticamente activo en una reacción de condensación de Prins, en la que el producto de dicha reacción de condensación es preferentemente un compuesto de fórmula (II)



en la que R_1, R_2 y R_3 son como se ha definido anteriormente.

La presente divulgación se dirige además al uso de un compuesto de fórmula (II)

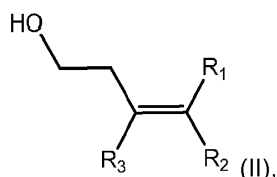


en el que R_1, R_2 y R_3 son como se han definido anteriormente, en el que el compuesto de fórmula (II) está comprendido en la mezcla obtenida de (ii) como se ha descrito anteriormente, como material de partida para preparar un compuesto monomérico, oligomérico o polimérico, preferentemente como material de partida para preparar un compuesto monomérico oligomérico o polimérico, preferentemente como material de partida para preparar un producto químico aromático, preferentemente uno o más de 3,7-dimetil-2,6-octadienal (Citral), 2-isobutil-4-hidroxi-4-metil tetrahidropropano (Piranol), o como material de partida para preparar un derivado de poliéter de isoprenol como componente de un copolímero que es adecuado como superplastificante para un ligante hidráulico. Preferentemente, el compuesto de fórmula (II) se utiliza como material de partida para preparar el isómero E del 3,7-dimetil-2,6-octadienal (geranial) o el isómero Z del 3,7-dimetil-2,6-octadienal (neral) o una mezcla de dicho isómero E y dicho isómero Z, preferentemente una mezcla racémica de los mismos (citral), en la que uno o varios de ellos se utilizan preferentemente como compuesto químico aromático. El citral, por ejemplo, puede utilizarse además como material de partida para preparar sustancias químicas aromáticas terpénicas, por ejemplo, citronelol, geraniol o L-mentol. Además, el citral puede utilizarse como bloque de construcción en la síntesis de vitamina A o vitamina E. Con respecto al uso como material de partida para la preparación de piranol, se hace referencia, por ejemplo, a la divulgación respectiva en US 2012059177 A, WO 2011/154330 A y WO 2011/147919 A. Con respecto al uso como material de partida para preparar un derivado de poliéter de isoprenol, se hace referencia, por ejemplo, a la respectiva divulgación

en US 2011054083 A donde se describen dichos copolímeros y su preparación, comprendiendo dichos copolímeros un 5-55 % en moles de dicha unidad estructural de derivado de poliéter de isoprenol alfa, un 2-90 % en moles de una unidad estructural de derivado de ácido acrílico beta, y un 2-90 % en moles de una unidad estructural de acrilato de hidroxialquilo gamma. Específicamente, dicha unidad estructural de poliéter derivado de isoprenol alfa está representada por la fórmula $-(CH_2-C(CH_3)(C_2H_4-O-(A-O)_a-H))-$ en la que A es como se define en US 2011054083 A.

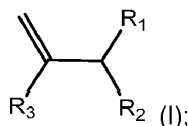
La presente divulgación se ilustra además mediante el siguiente conjunto de realizaciones y combinaciones de realizaciones que resultan de las dependencias y referencias posteriores indicadas. En particular, se observa que en cada caso en el que se menciona un intervalo de realizaciones, por ejemplo en el contexto de un término tal como "El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 4", cada realización en este intervalo está destinada a ser revelada explícitamente para el experto, es decir, la redacción de este término debe ser entendida por el experto como sinónimo de "El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3 y 4".

1. Un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (II)



que comprende

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído y un compuesto de fórmula (I)



(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla ii) que comprende el compuesto de fórmula (II);

en la que R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{10} opcionalmente sustituido, alqueno C_2-C_{10} opcionalmente sustituido y arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; y en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y distinto de Si, preferentemente uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge, más preferentemente uno o más de Sn, Ti y Zr, en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1.

2. El procedimiento de la realización 1, en el que Y es Sn.

3. El procedimiento de la realización 1, en el que Y es Zr, o en el que Y es Sn y Ti, o en el que Y es Sn y Ti y Zr.

4. El procedimiento de cualquiera de las realizaciones 1 a 3, en el que el máximo de desorción de NH_3 del material zeolítico de acuerdo con (ii) exhibido en la desorción programada por temperatura con NH_3 de acuerdo con el procedimiento NH_3 -TPD como se describe en el Ejemplo de Referencia 1.4 del presente documento está en el intervalo de temperatura de 0 a 250 °C, en el que en dicha desorción programada por temperatura con NH_3 , el material zeolítico de acuerdo con (ii) preferentemente no exhibe una desorción de NH_3 a una temperatura superior a 250 °C.

5. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 4, en el que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si, calculada como aluminio elemental y silicio, está en el intervalo de 0:1 a 0,0001:1, preferentemente en el intervalo de 0:1 a 0,00001:1.

6. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 5, en el que al menos el 99% en peso de la estructura de marco del material zeolítico en (ii) consiste en Si, Y, O y H.

7. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 6, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Y en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 2 a 18 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 3 a 17 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 4 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

8. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 7, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) no comprende además ningún elemento trivalente X que no sea opcionalmente Al.

9. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 8, en el que el material zeolítico en (ii) comprende, preferentemente consiste en, 10 de anillo de 10 miembros, o poros de anillo de 12 miembros, o poros de anillo de 10 miembros y poros de anillo de 12 miembros.
- 5 10. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 9, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW, MEL, MEL/MFI, GME, MOR, MTT, MTW, FER, o CON, preferentemente BEA, MFI, MWW o una estructura mixta de los mismos.
11. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA.
- 10 12. El procedimiento de la realización 11, en el que el elemento tetravalente Y comprendido en la estructura de marco zeolítico es uno o más de Sn y Zr, preferentemente es Sn.
13. El procedimiento de la realización 12, en el que el material zeolítico comprende Sn en una cantidad en el intervalo de 2 a 20% en peso, preferentemente en el intervalo de 5 a 18% en peso, más preferentemente en el intervalo de 8 a 16% en peso, más preferentemente en el intervalo de 10 a 14% en peso basado en el peso total del material zeolítico.
- 15 14. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 11 a 13, en el que la estructura zeolítica comprende B y la relación molar B:Si, calculada como boro y silicio elementales, es como máximo de 0,04 : 1, preferentemente como máximo 0,02 : 1, más preferentemente en el intervalo de 0,0010 : 1 a 0,02 : 1, más preferentemente en el intervalo de 0,0018 : 1 a 0,006 : 1.
- 20 15. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 11 a 14, en el que el material zeolítico tiene una adsorción de agua de como máximo el 12% en peso, preferentemente de como máximo el 10% en peso, determinado como se describe en el Ejemplo de Referencia 1.3 del presente documento.
- 25 16. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 11 a 15, en el que el material zeolítico tiene un espectro de DRX que presenta picos a valores 2 theta a $(21,5 \pm 0,2)^\circ$, $(22,6 \pm 0,2)^\circ$, $(25,5 \pm 0,2)^\circ$, $(26,6 \pm 0,2)^\circ$, $(28,8 \pm 0,2)^\circ$, $(29,7 \pm 0,2)^\circ$, $(32,2 \pm 0,2)^\circ$, $(34,0 \pm 0,2)^\circ$, $(37,9 \pm 0,201)^\circ$, determinados como se describe en el Ejemplo de referencia 1.2 del presente documento.
17. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco MFI.
18. El procedimiento de la realización 17, en el que Y es Zr, o en el que Y es Sn y Ti, o en el que Y es Sn y Ti y Zr.
- 30 19. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 10, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco MWW.
20. El procedimiento de la realización 19, en el que Y es Sn o Ti.
21. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 20, en el que el catalizador de condensación en (ii) tiene la forma de un cuerpo moldeado.
- 35 22. El procedimiento de la realización 21, en el que el cuerpo conformado tiene una sección transversal rectangular, triangular, hexagonal, cuadrada, ovalada o circular, y/o tiene forma de una estrella, un comprimido, una esfera o un cilindro hueco.
23. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en el que el catalizador de condensación en (ii) comprende un material aglutinante además del material zeolítico.
- 40 24. El procedimiento de la realización 23, en el que el material aglutinante es uno o más de grafito, sílice, titania, zirconia y un óxido mixto de dos o más de Si, Ti y Zr, en el que el material aglutinante es preferentemente uno o más de grafito, sílice, titania y zirconia, en el que más preferentemente, el material aglutinante es zirconia o sílice.
25. El procedimiento de la realización 23 o 24, en el que en el catalizador de condensación, la relación en peso del material zeolítico con respecto al material aglutinante está en el intervalo de 15:1 a 3:1, preferentemente en el intervalo de 9:1 a 4:1.
- 45 26. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 22, en el que el catalizador de condensación en (ii) comprende el material zeolítico en una cantidad de al menos el 90 % en peso, preferentemente de al menos el 95 % en peso, más preferentemente de al menos el 99 % en peso, más preferentemente de al menos el 99,5 % en peso, más preferentemente de al menos el 99,9 % en peso, basado en el peso total del catalizador de condensación.
- 50

27. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 26, en el que el formaldehído en (i) es uno o más de formaldehído acuoso, trioxano y paraformaldehído, en el que el formaldehído es preferentemente formaldehído acuoso.
- 5 28. El procedimiento de la realización 27, en el que el formaldehído acuoso comprende el formaldehído, calculado como CH_2O , en una cantidad en el intervalo de 30 a 80 % en peso, o en el intervalo de 45 a 75 % en peso, o en el intervalo de 60 a 70 % en peso, basado en el peso total del formaldehído acuoso.
- 10 29. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 28, en el que en la mezcla proporcionada en (i), la relación molar del compuesto de fórmula (I) en relación con el formaldehído, calculado como CH_2O , está en el intervalo de 1:1 a 12:1, preferentemente en el intervalo de 5:1 a 11,5:1, más preferentemente en el intervalo de 9:1 a 10:1.
30. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 29, en el que el contacto de la mezcla proporcionada en (i) con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en un modo discontinuo o en un modo semicontinuo o en un modo continuo, preferentemente en un modo continuo.
- 15 31. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 30, en el que la mezcla proporcionada en (i) se pone en contacto con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii) en fase líquida.
32. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 31, en el que la mezcla proporcionada en (i) se proporciona en forma líquida.
- 20 33. El procedimiento de la realización 32, en el que antes de (ii), la mezcla proporcionada en (i) se lleva a una temperatura en el intervalo de 50 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 80 a 120 °C, más preferentemente en el intervalo de 95 a 110 °C.
34. El procedimiento de las realizaciones 32 o 33, en el que el contacto en (ii) se lleva a cabo a una temperatura de la mezcla puesta en contacto con el catalizador de condensación en el intervalo de 60 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 70 a 115 °C, más preferentemente en el intervalo de 75 a 105 °C.
- 25 35. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 32 a 34, en el que el contacto en (ii) se lleva a cabo a una presión de la mezcla puesta en contacto con el catalizador de condensación en el intervalo de 0,001 a 4 Mpa(abs), preferentemente de 0,001 a 2,5 Mpa(abs), más preferentemente en el intervalo de 0,005 a 2 Mpa(abs).
- 30 36. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 35, en el que la puesta en contacto en (ii) se lleva a cabo a una velocidad espacial horaria en peso en el intervalo de 0,1 a 1,0 h^{-1} , preferentemente en el intervalo de 0,15 a 0,6 h^{-1} , en el que la velocidad espacial horaria en peso se define como el caudal de masa del formaldehído, calculado como CH_2O comprendido en la mezcla proporcionada en i) en kg/h dividido por la masa del material zeolítico comprendido en el catalizador de condensación en kg con el que la mezcla proporcionada en i) se pone en contacto en (ii).
- 35 37. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 36, en el que la mezcla proporcionada en (i) comprende adicionalmente un disolvente, en el que el disolvente es preferentemente uno o más de 3-metil-2-buten-1-ol (prenol), etilhexanol, metanol, acetonitrilo, acetato de etilo, tert-butanol, agua y acetona, más preferentemente uno o más de agua, tert-butanol y acetato de etilo, en el que más preferentemente, el disolvente es tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua.
- 40 38. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 37, que comprende además separar el compuesto de fórmula (II) de la mezcla obtenida en (ii).
- 45 39. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 38, en el que la mezcla obtenida en (ii) comprende además el compuesto de fórmula (I), comprendiendo el procedimiento además el reciclado, preferentemente el reciclado al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 38, del compuesto de fórmula (I).
40. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 39, que comprende además la regeneración del catalizador de condensación de acuerdo con (ii).
41. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 40, en el que R_1 y R_2 son cada uno H y R_3 es alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.
42. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 41, en el que R_1 y R_2 son cada uno H y R_3 es CH_3 .
- 50 43. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 42, en el que la selectividad S_{30} de la puesta en contacto de acuerdo con (ii) es de al menos el 35 %, preferentemente de al menos el 40 %, más preferentemente de al menos el 50 %, más preferentemente de al menos el 60 %, más preferentemente de al menos el 70 %, en el que la selectividad S_{30} se define como la selectividad medida después de un tiempo de contacto en (ii) de 30 h, en el que la selectividad se define como la cantidad molar del compuesto de fórmula (II) comprendida en la

mezcla obtenida en (ii) en relación con la cantidad molar de formaldehído comprendida en la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación de acuerdo con ((ii)).

44. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 43, en el que la selectividad S_{50} de la puesta en contacto de acuerdo con (ii) es de al menos el 35 %, preferentemente de al menos el 40 %, más preferentemente de al menos el 50 %, más preferentemente de al menos el 60 %, más preferentemente de al menos el 70 %, en el que la selectividad S_{50} se define como la selectividad medida después de un tiempo de contacto en (ii) de 50 h, en el que la selectividad se define como la cantidad molar del compuesto de fórmula (II) comprendida en la mezcla obtenida en (ii) en relación con la cantidad molar de formaldehído comprendida en la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii).

45. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 44, en el que la selectividad S_{100} de la puesta en contacto de acuerdo con (ii) es de al menos el 35 %, preferentemente de al menos el 40 %, más preferentemente de al menos el 50 %, más preferentemente de al menos el 60 %, más preferentemente de al menos el 70 %, en el que la selectividad S_{100} se define como la selectividad medida después de un tiempo de contacto en (ii) de 100 h, en el que la selectividad se define como la cantidad molar del compuesto de fórmula (II) comprendida en la mezcla obtenida en (ii) en relación con la cantidad molar de formaldehído comprendida en la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii).

46. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 45, en el que la conversión C_{30} del formaldehído es de al menos el 80 %, preferentemente de al menos el 90 %, en el que la conversión C_{30} se define como la conversión a un tiempo de contacto en (ii) de 30 h.

47. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 46, en el que la conversión C_{50} del formaldehído es de al menos el 80 %, preferentemente de al menos el 90 %, en el que la conversión C_{50} se define como la conversión a un tiempo de contacto en (ii) de 50 h.

48. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 47, en el que la conversión C_{100} del formaldehído es de al menos el 80 %, preferentemente de al menos el 90 %, en el que la conversión C_{100} se define como la conversión a un tiempo de contacto en (ii) de 100 h.

49. Un procedimiento para preparar 3-metil-3-buten-1-ol, preferentemente el procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 48, que comprende

(i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído y 2-metilpropeno;

(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla (ii) que comprende 3-metil-3-buten-1-ol;

en el que al menos el 99 % en peso, preferentemente al menos el 99,9 % en peso, más preferentemente al menos el 99,99 % en peso de la estructura de entramado del material zeolítico en (ii) consiste en Si, un elemento tetravalente Y distinto de Si, preferentemente uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge, más preferentemente uno o más de Sn, Ti y Zr, O y H.

50. El procedimiento de la realización 49, en el que Y es Sn.

51. El procedimiento de la realización 49 o 50, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA.

52. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 49 a 51, en el que el formaldehído en (i) es formaldehído acuoso y en el que el formaldehído acuoso comprende el formaldehído, calculado como CH_2O , en una cantidad en el intervalo de 30 a 80 % en peso, o en el intervalo de 45 a 75 % en peso, o en el intervalo de 60 a 70 % en peso, basado en el peso total del formaldehído acuoso.

53. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 49 a 52, en el que poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con el catalizador de condensación de acuerdo con (ii) se lleva a cabo en un modo continuo.

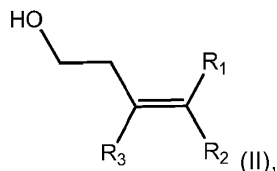
54. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 49 a 53, en el que la mezcla proporcionada en (i) se proporciona en forma líquida.

55. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 49 a 54, que comprende además separar el 3-metil-3-buten-1-ol de la mezcla obtenida en (ii).

56. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 49 a 55, en el que la mezcla obtenida en (ii) comprende además 2-metilpropeno, comprendiendo el procedimiento además el reciclado del 2-metilpropeno, preferentemente reciclando el 2-metilpropeno al procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 49 a 55.

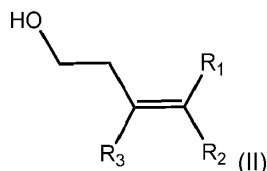
57. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 49 a 56, que comprende además la regeneración del catalizador de condensación de acuerdo con (ii).

58. Una mezcla que comprende un compuesto de fórmula (II)



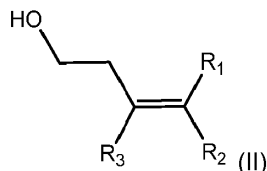
5 obtenible u obtenida por un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 57, preferentemente de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 49 a 57.

10 59. Uso de un material zeolítico como se define de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1 a 20 como material catalíticamente activo para una reacción de condensación, preferentemente como material catalíticamente activo para una reacción de condensación aldehído/alqueno, preferentemente como material catalíticamente activo en una reacción de condensación de Prins, en la que el producto de dicha reacción de condensación es preferentemente un compuesto de fórmula (II)



como se define de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones 1, 41 o 42, más preferentemente es 3-metil-3-buten-1-ol.

15 60. Uso de un compuesto de fórmula (II)



20 como se define en una cualquiera de las realizaciones 1, 41 o 42, preferentemente 3-metil-3-buten-1-ol, comprendido en la mezcla obtenida en (ii) como se define en una cualquiera de las realizaciones 1 a 58, como material de partida para preparar un compuesto monomérico, oligomérico o polimérico, preferentemente como material de partida para preparar un producto químico aromático, preferentemente uno o más de 3,7-dimetil-2,6-octadienal (Citral), 2-isobutil-4-hidroxi-4-metil tetrahidropropano (Piranol), o como material de partida para preparar un derivado de poliéter de isoprenol como componente de un copolímero que es adecuado como superplastificante para un ligante hidráulico.

25 61. El uso de la realización 60 para preparar el isómero E del 3,7-dimetil-2,6-octadienal (Geranial) o el isómero Z del 3,7-dimetil-2,6-octadienal (Neral) o una mezcla de dicho isómero E y dicho isómero Z, preferentemente una mezcla racémica de los mismos (Citral), en la que uno o más de los mismos se utilizan preferentemente como compuesto químico aromático.

30 62. El procedimiento de una cualquiera de las realizaciones 1 a 57, en el que la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación en (ii) contiene ácido acético en una cantidad en el intervalo de 0 a 500 peso-ppm, preferentemente en el intervalo de 0 a 250 peso-ppm, más preferentemente en el intervalo de 0 a 100 peso-ppm, en el que más preferentemente, la mezcla proporcionada en (i) y puesta en contacto con el catalizador de condensación en (ii) no comprende ácido acético.

La presente invención se ilustra además mediante los siguientes Ejemplos de Referencia, ejemplos y ejemplos comparativos.

35 Ejemplos

Ejemplo de referencia 1: Procedimientos analíticos

Ejemplo de referencia 1.1: Análisis de la mezcla obtenida en ii): compuesto de fórmula (II) y formaldehído

El producto de fórmula (II) se cuantificó por Cromatografía de Gases calibrada en % en peso: Sistema GC: Agilent 5890 Serie II;

Columna GC: DB-WAX (30 m (longitud), 0,32 mm (ID), 0,25 micrómetros (película)); Programa de temperatura: 35 °C durante 7 minutos, 35 °C a 230 °C a 6 K/min.

- 5 El formaldehído libre sin reaccionar en la mezcla obtenida en (ii) se cuantificó fotométricamente de acuerdo con la siguiente reacción del formaldehído con acetilacetona y NH_4^+ :



La concentración de la 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina entonces obtenida es equivalente a la concentración de formaldehído y se midió a una longitud de onda de 412 nm.

Ejemplo de referencia 1.2: Determinación de la cristalinidad del material zeolítico del ejemplo de referencia 2.1

- 10 La cristalinidad de los materiales zeolíticos del Ejemplo de Referencia 2.1 se determinó mediante análisis de DRX utilizando el procedimiento EVA, tal como se describe en el Manual de Usuario DIFFRAC.EVA Versión 3, página 105, de Bruker AXS GmbH, Karlsruhe.

Los datos respectivos se recogieron en un difractómetro estándar Bruker D8 Advance Series II utilizando un detector Sol-X, de 2 ° a 50 ° 2theta, utilizando rendijas variables (V20), un tamaño de paso de 0,02 ° 2theta y una velocidad de exploración de 2,4 s/paso. Se utilizaron los parámetros por defecto para estimar el contenido de fondo/amorfo (Curvatura = 1, Umbral = 1).

Ejemplo de referencia 1.3: Determinación de la adsorción de agua del material zeolítico

- Las isotermas de adsorción/desorción de agua se realizaron en un instrumento VTI SA de TA Instruments siguiendo un programa de isotermas por etapas. El experimento consistía en un recorrido o una serie de recorridos realizados sobre un material de muestra que se ha colocado en el platillo de la microbalanza dentro del instrumento. Antes de iniciar la medición, se eliminó la humedad residual de la muestra calentándola a 100 °C (rampa de calentamiento de 5 °C/min) y manteniéndola durante 6 h bajo un flujo de nitrógeno. Tras el programa de secado, la temperatura de la célula se redujo a 25 °C y se mantuvo isotérmica durante la medición. Se calibró la microbalanza y se equilibró el peso de la muestra seca (desviación máxima de la masa 0,01% en peso). La absorción de agua por parte de la muestra se midió como el aumento de peso respecto a la muestra seca. En primer lugar, se midió la curva de adsorción aumentando la humedad relativa (HR) (expresada como % en peso de agua en la atmósfera del interior de la célula) a la que se exponía la muestra y midiendo la absorción de agua por parte de la muestra como equilibrio. La HR se incrementó con una etapa del 10 % en peso desde el 5 % hasta el 85 % y en cada etapa el sistema controló la HR y monitorizó el peso de la muestra hasta alcanzar las condiciones de equilibrio después de que la muestra fue expuesta desde el 85 % en peso hasta el 5 % en peso con una etapa del 10 % y se monitorizó y registró el cambio en el peso de la muestra (adsorción de agua).

Ejemplo de referencia 1.4: Desorción programada por temperatura del amoníaco (NH_3 -TPD)

- La desorción programada por temperatura del amoníaco (NH_3 -TPD) se llevó a cabo en una unidad de análisis de quimisorción automatizada (Micromeritics AutoChem II 2920) que tiene un detector de conductividad térmica. El análisis continuo de las especies desorbidas se realizó mediante un espectrómetro de masas en línea (OmniStar QMG200 de Pfeiffer Vacuum). La muestra (0,1 g) se introdujo en un tubo de cuarzo y se analizó mediante el programa descrito a continuación. La temperatura se midió mediante un termopar de Ni/Cr/Ni inmediatamente por encima de la muestra en el tubo de cuarzo. Para los análisis se utilizó He de pureza 5,0. Antes de cualquier medición, se analizó una muestra en blanco para su calibración.

- 40 1. Preparación: Inicio del registro; una medición por segundo. Esperar 10 minutos a 25 °C y un caudal de He de 30 cm³/min (temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) y 1 atm); calentar hasta 600 °C a una tasa de calentamiento de 20 K/min; mantener durante 10 minutos. Enfriar bajo un flujo de He (30 cm³/min) hasta 100 °C a una velocidad de enfriamiento de 20 K/min (temperatura de rampa del horno); Enfriamiento bajo un flujo de He (30 cm³/min) hasta 100 °C a una tasa de enfriamiento de 3 K/min (temperatura de rampa de la muestra).

2. Saturación con NH_3 : Inicio del registro; una medición por segundo. Cambiar el flujo de gas a una mezcla de 10% de NH_3 en He (75 cm³/min; 100 °C y 1 atm) a 100 °C; mantener durante 30 minutos.

- 45 3. Eliminación del exceso: Inicio del registro; una medición por segundo. Cambiar el flujo de gas a un flujo de He de 75 cm³/min (100 °C y 1 atm) a 100 °C; mantener durante 60 min.

4. NH_3 -TPD: Inicio del registro; una medición por segundo. Calentamiento bajo un flujo de He (caudal: 30 cm³/min) a 600 °C a una tasa de calentamiento de 10 K/min; mantener durante 30 minutos.

5. Fin de la medición.

El amoníaco desorbido se midió mediante el espectrómetro de masas en línea, lo que demuestra que la señal del detector de conductividad térmica fue causada por el amoníaco desorbido. Para ello, se utilizó la señal $m/z = 16$ del amoníaco para controlar la desorción del mismo. La cantidad de amoníaco adsorbido (mmol/g de muestra) se determinó mediante el software Micromeritics a través de la integración de la señal de TPD con una línea de base horizontal.

Ejemplo de referencia 2:**Preparación de materiales zeolíticos**2.1 Preparación de un material zeolítico que tiene el tipo de marco BEA y que comprende Sn (Sn-BEA)a) Preparación de Sn-BEA-zeolita

Materiales utilizados:

50 g La BEA-zeolita desboronada, secada por pulverización (preparada de acuerdo con el ejemplo 1(ii) de WO 2014/060259)

14.2 g $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (acetato de estaño(II)) de Aldrich

- 10 Se combinaron 50 g de zeolita BEA desboronada y 14,2 g de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ en el mezclador de laboratorio y se molieron durante 15 minutos. A continuación, la mezcla obtenida se calcinó en un horno de mufla aumentando la temperatura a razón de 2 K/min hasta 500 °C durante 3 h. Se obtuvieron 55,5 g de la zeolita de a).

b) Tratamiento con ácido

Materiales utilizados:

55 g Zeolita Sn-BEA de acuerdo con a)

1650 g Solución acuosa de HNO_3 al 30 %

- 15 Se añadieron 761,5 g de una solución de HNO_3 al 65% a un recipiente agitado de 2 L cargado con 888,5 g de agua desionizada. Bajo agitación continua, se añadieron a la mezcla 55 g de la zeolita de acuerdo con a). La suspensión obtenida se calentó a 100 °C y se sometió a reflujo durante 20 h. A continuación, la suspensión se enfrió, se filtró y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro (< 100 microSiemens). A continuación, la zeolita filtrada se calcinó en el horno de mufla elevando la temperatura a una tasa de 3 K/min hasta 120 °C durante 10 h, seguida de un aumento de la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 550 °C durante 10 h. Se obtuvieron 52,8 g de la zeolita de b).

c) Preparación de una moldura

Materiales utilizados:

60 g Zeolita Sn-BEA de b)

17,37 g $\text{ZrOH}(\text{OAc})_3$ (~10% ZrO_2) de Aldrich

3 g Walocel® Wolf Walsrode AG PUFAS Werk KG

53 ml Agua DI

- 25 Se combinaron 60 g de zeolita Sn-BEA de b), 17,37 g de $\text{ZrOH}(\text{OAc})_3$ y 3 g de Walocel® y se mezclaron en una amasadora. A continuación, se añadieron 53 ml de agua desionizada a la mezcla, que se amasó hasta que se combinó. El tiempo total de amasado fue de 30 minutos. A continuación, la zeolita obtenida se calcinó en el horno de mufla elevando la temperatura a una tasa de 3 K/min hasta 120 °C durante 6 h, seguido de un aumento de la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 550 °C durante 5 h en aire. Se obtuvieron 52,8 g del moldeado con una densidad aparente de 440 g/l.

2.2 Preparación de un material zeolítico que tiene el tipo de marco MFI y que comprende Zr (Zr-MFI)a) Preparación de la zeolita

Materiales utilizados:

568,75 g ortosilicato de tetraetilo (TEOS)

30,87 g	Propóxido de Zr(IV) (solución al 70 % en 1-propanol)
500 g	hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH)
500 g	Agua DI

- 5 Se añadieron 30,87 g de propóxido de Zr(IV) gota a gota durante 30 minutos a un recipiente cargado con 568,75 g de TEOS. Se añadieron 500 g de TPAOH y 500 g de agua destilada a la mezcla, que se agitó durante 1 h más. Se destilaron 407 g de alcohol acumulado de la mezcla a 95 °C. La mezcla resultante se enfrió hasta la temperatura ambiente. A continuación, el sol se diluyó con 407 g de agua desionizada. La mezcla resultante se cristalizó a 175 °C durante 48 h. El sol se diluyó 1: 1 con agua destilada y ajustada a pH 7,5 con una solución de HNO₃ al 5 %. Los sólidos se centrifugaron. La zeolita resultante se secó a 110 °C durante 24 h y luego se calcinó aumentando la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 500 °C durante 5 h. Se obtuvieron 128 g de la zeolita Zr-MFI de a).

b) Preparación del moldeado

- 10 Materiales utilizados:

50 g	Zr-MFI: zeolita de acuerdo con a)
22,06 g	15 % de SiO ₂ sobre zeolita (Ludox AS-40)
2,5 g	Walocel® Wolf Walsrode AG PUFAS Werk KG
50 ml	Agua DI

- 15 Se combinaron 50 g de Zr-MFI de acuerdo con a), 22,06 g de 15% de SiO₂ de zeolita y 2,5 g de Walocel® y se mezclaron en una amasadora durante 10 min. A continuación se añadieron 50 ml de agua destilada a la mezcla, que se amasó hasta que se combinó. El tiempo total de amasado fue de 30 minutos. A continuación, la zeolita obtenida se calcinó en el horno de mufla elevando la temperatura a una tasa de 3 K/min hasta 120 °C durante 7 h y, a continuación, se elevó la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 500 °C durante 2 h. Se obtuvieron 40,3 g del moldeado con una densidad aparente de 320 g/l.

c) Tratamiento del agua

Materiales utilizados:

30 g	moldeado de acuerdo con b)
600 ml	Agua DI

- 20 El moldeado se suspendió en agua DI y se calentó a 145 °C durante 8 h. La suspensión se filtró. A continuación, la zeolita se secó a 120 °C durante 12 h y se calcinó aumentando la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 450 °C durante 2 h. Se obtuvieron 39,3 g de la moldura con una densidad aparente de 300 g/l.

2.3 Preparación de un material zeolítico que tiene el tipo de marco MFI y que comprende Sn y Ti (Sn-TiMFI)

a) Preparación de la zeolita

- 25 Materiales utilizados:

575,5 g	ortosilicato de tetraetilo (TEOS)
1,6 g	isopropóxido de estaño (IV)
12,0 g	titanato de tetraetilo (TETi)
505,9 g	hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH)
505,9 g	Agua DI

- 5 575,5 g de (TEOS) y 1,6 g de isopropóxido de estaño (IV) se agitaron juntos en un recipiente durante 10 min. Bajo agitación continua se añadieron 12,0 g de TETi gota a gota y la mezcla se agitó durante otros 20 min. Se añadieron 505,9 g de TPAOH y 505,9 g de agua DI a la mezcla, que se agitó durante 1 h más. Se destilaron 369 g de alcohol acumulado de la mezcla a 95 °C. La mezcla resultante se enfrió hasta la temperatura ambiente. El sol se diluyó entonces con 369 g de agua purificada. La mezcla resultante se cristalizó a 175 °C durante 48 h. El sol se diluyó 1: 1 con agua destilada y ajustada a pH 7,5 con una solución de HNO₃ al 10 %. El sólido se filtró y la zeolita resultante se secó a 110 °C durante 24 h, seguida de una calcinación aumentando la temperatura a la tasa de 2 K/min hasta 550 °C durante 5 h. Se obtuvieron 168,4 g de la zeolita de a).

b) Preparación del moldeado

- 10 Materiales utilizados:

60 g	Sn-Ti-MFI de acuerdo con a)
16,67 g	(10 % SiO ₂ sobre zeolita) Ludox® AS-40
3 g	Walocel® (Wolf Walsrode AG PUFAS Werk KG)
40 ml	Agua DI

- 15 Se combinaron 60 g de la zeolita Sn-Ti-MFI de acuerdo con a), 16,67 g de Ludox® y 3 g de Walocel® y se mezclaron en una amasadora durante 10 min. A continuación, se añadieron 40 ml de agua purificada a la mezcla, que se amasó hasta que se combinó. El tiempo total de amasado fue de 30 minutos. A continuación, el moldeado obtenido se calcinó en el horno de mufla elevando la temperatura a una tasa de 3 K/min hasta 120 °C durante 7 h, seguido de un aumento de la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 500 °C durante 2 h. Se obtuvieron 47,2 g del moldeado con una densidad aparente de 525 g/l.

2.4 Preparación de un material zeolítico que tiene el tipo de marco MWW y que comprende Ga (Ga-MWW)

a) Preparación de una zeolita

Materiales utilizados:

40 g	La zeolita MWW preparada de acuerdo con el ejemplo 1 de WO 2014/060261
2 g	Ga(OMe) ₃

- 20 Se preparó un mezclador de laboratorio para la reacción purgándolo con N₂ durante 30 minutos. Bajo una atmósfera de N₂ se combinaron 40 g de zeolita y 2 g de Ga(OMe)₃ en el mezclador de laboratorio preparado y se molieron durante 5 minutos a velocidad media (velocidad 4). La mezcla obtenida se secó a 120 °C y luego se calcinó en un horno de mufla aumentando la temperatura a la tasa de 2 K/min hasta 500 °C durante 5 h. Se obtuvieron 39,4 g de la zeolita de a).

- 25 b) Preparación del moldeado

Materiales utilizados:

30 g	Zeolita Ga-MWW de acuerdo con a)
18,75 g	(20 % SiO ₂ sobre zeolita) Ludox® AS-40
1,5 g	Walocel® (Wolf Walsrode AG PUFAS Werk KG)
65 ml	Agua DI

- 30 Se combinaron 30 g de zeolita Ga-MWW de acuerdo con a), 18,75 g de 20% de SiO₂ sobre zeolita y 1,5 g de Walocel® y se mezclaron en una amasadora durante 10 min. A continuación se añadieron 65 ml de agua DI a la mezcla que se amasó hasta que se combinó. El tiempo total de amasado fue de 60 minutos. A continuación, la zeolita obtenida se calcinó en el horno de mufla elevando la temperatura a una tasa de 3 K/min hasta 120 °C durante 7 h y, a continuación, se elevó la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 500 °C durante 2 h. Se obtuvieron 25,3 g del moldeado con una densidad aparente de 250 g/l.

c) Tratamiento del agua

Materiales utilizados:

20 g	Zeolita Ga-MWW de acuerdo con b)
400 ml	Agua DI

El moldeado se suspendió en agua DI y se calentó a 145 °C durante 8 h. La suspensión se filtró. A continuación, la zeolita se secó a 120 °C durante 12 h y se calcinó elevando la temperatura a la tasa de 2 K/min hasta 450 °C durante 2 h. Se obtuvieron 20 g del moldeado con una densidad aparente de 240 g/l.

2.5 Preparación de un material zeolítico que tiene el tipo de marco MFI y que comprende Ga (Ga-MFI)

a) Preparación de una zeolita

Materiales utilizados:

272 g	Ortosilicato de tetraetilo (TEOS)
-------	-----------------------------------

10

Solución 1:

8,4 g	Hidróxido de natrio en pellas
272 g	Agua DI
106,1 g	40% de hidróxido de tetrapropilamonio

Solución 2:

6,7 g	$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
68 g	Agua DI

15

Se cargó un embudo de goteo de 100 ml con la solución 1 y un embudo de goteo de 500 ml con la solución 2. La solución 1 y la solución 2 se añadieron gota a gota a un recipiente cargado con 272 g de TEOS. Después de 10 minutos se observaron dos fases. Después de 20 min la adición de la solución 2 terminó a 27 °C y 3 min después la adición de la solución 1 terminó a 28 °C. La mezcla resultante se agitó durante 2 h. Tras 5 min adicionales se formó un gel. La temperatura de la mezcla se elevó a 40 °C en 35 min, y luego se enfrió. Se cargó un autoclave con el gel y se calentó a 180 °C durante 72 h. El sólido resultante se filtró con un filtro de banda negra y se lavó con agua DI. El sólido se secó durante la noche a temperatura ambiente. A continuación, la zeolita resultante se calcinó elevando la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 540 °C y 10 h a 550 °C bajo aire. Se obtuvieron 70 g de la zeolita de a).

20

b) Intercambio de iones

Materiales utilizados:

585 g	Agua DI
65 g	99% de nitrato de amonio (NH_4NO_3)
65 g	Ga-MFI de acuerdo con a)

25

Se combinaron 585 g de agua desionizada y 65 g de nitrato de amonio al 99% (NH_4NO_3) para formar una solución al 10%. Bajo agitación continua se añadieron a la mezcla 65 g de la zeolita Ga-MFI de acuerdo con a). La mezcla obtenida se calentó a 80 °C y se agitó durante 2 h. A continuación, la suspensión se enfrió y se interrumpió la agitación. Tras la sedimentación, se eliminó la solución sobrenadante. Se añadió una nueva solución de nitrato de amonio (10 %) a los sólidos restantes y se repitió el procedimiento. A continuación, se filtró la suspensión y se lavó con agua destilada. La zeolita filtrada se secó a 120 °C durante 4 h y luego se calcinó a 500 °C durante 5 h. El programa de temperatura utilizado fue: 60 min a 120 °C; 240 min a 120 °C; 190 min a 500 °C; 300 min a 500 °C. Se utilizó aire como medio. El intercambio de iones se repitió una vez más. La zeolita se secó a 120 °C durante 4 h y luego se calcinó a 500 °C

30

durante 5 h. El programa de temperatura utilizado fue: 60 min a 120 °C; 240 min a 120 °C; 190 min a 500 °; 300 min a 500 °C Se utilizó aire como medio. Se obtuvieron 61 g de la zeolita de b).

c) Preparación del moldeado

Materiales utilizados:

40 g	Zeolita Ga-MFI de acuerdo con b)
17,65 g	(15 % SiO ₂ sobre zeolita) Ludox® AS-40
2 g	Walocel® (Wolf Walsrode AG PUFAS Werk KG)
29 ml	Agua DI

5

Se combinaron 40 g de Ga-MFI de acuerdo con b), 17,65 g de (15 % SiO₂ sobre zeolita) y 2 g de Walocel® y se mezclaron en una amasadora durante 10 min. A continuación se añadieron 29 ml de agua DI a la mezcla que se amasó hasta que se combinó. El tiempo total de amasado fue de 30 minutos. A continuación, la zeolita obtenida se calcinó en el horno de mufla elevando la temperatura a una tasa de 3 K/min hasta 120 °C durante 7 h y, a continuación, se elevó la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 500 °C durante 2 h. Se obtuvieron 34,2 g del moldeado con una densidad aparente de 410 g/l.

10

d) Tratamiento del agua

Materiales utilizados:

30 g	el moldeado de acuerdo con c)
600 ml	Agua DI

15

El moldeado se suspendió en agua DI y se calentó a 145 °C durante 8 h. La suspensión se filtró. A continuación, la zeolita se secó a 120 °C durante 12 h y se calcinó aumentando la temperatura a la tasa de 2 K/min hasta 450 °C durante 2 h. Se obtuvieron 30,8 g del moldeado con una densidad aparente de 410 g/l.

2.6 Preparación de un material zeolítico que tiene el tipo de marco MFI/MEL y que comprende Fe y (Fe-MFI/MEL)

a) Preparación de la zeolita

20

Se proporcionaron 273 kg de silicato de sodio en un recipiente. Bajo agitación a 100 rpm (vueltas por minuto), se añadieron 252,8 kg de solución de hexametildiamina (56,6% en peso) y se elevó la temperatura del reactor a 50 °C. A la solución resultante se añadió una solución que contenía Se añadieron 425 kg de agua desionizada, 20,64 kg de ácido sulfúrico (96 % en peso) y 31,1 kg de Fe₂(SO₄)₃ x H₂O. La mezcla resultante se agitó a 162 rpm durante 17 h. La mezcla finalmente obtenida se calentó a 160 °C en 4 h bajo presión autógena y bajo agitación (30 rpm). La temperatura de 160 °C se mantuvo esencialmente constante durante 94 h; durante estas 94 h, la mezcla se agitó a 18 rpm. Posteriormente, la mezcla se enfrió hasta una temperatura de 40 °C en un plazo de 2 h. Tras el enfriamiento, el material de zeolita se separó por filtración utilizando un filtro de succión. La torta de filtración se lavó con agua desionizada hasta que el agua de lavado tuvo una conductividad inferior a 300 microSiemens/cm. La torta de filtración obtenida por la separación descrita anteriormente se secó en una estufa estática a 120 °C durante 10 h. A continuación, el material seco se sometió a calcinación a 500 °C en una estufa estática durante 5 h.

25

30

b) Preparación del moldeado

Materiales utilizados:

60 g	la zeolita de acuerdo con a)
26,47 g	(15 % SiO ₂ sobre zeolita) Ludox® AS-40
3 g	Walocel® Wolf Walsrode AG PUFAS Werk KG
77 ml	Agua DI

Se combinaron 60 g de la zeolita de acuerdo con a), 26,47 g de 15 % de SiO₂ sobre zeolita y 3 g de Walocel® y se mezclaron en una amasadora durante 10 min. A continuación, se añadieron 77 ml de agua DI a la mezcla, que se amasó hasta que se combinó. El tiempo total de amasado fue de 30 minutos. A continuación, la zeolita obtenida se calcinó en el horno de mufla elevando la temperatura a una tasa de 3 K/min hasta 120 °C durante 7 h y, a continuación, se elevó la temperatura a una tasa de 2 K/min hasta 500 °C durante 2 h. Se obtuvieron 54 g del moldeado con una densidad aparente de 320 g/l.

c) Tratamiento del agua

Materiales utilizados:

30 g	moldeado de acuerdo con b)
600 ml	Agua DI

- El moldeado de b) se suspendió en agua DI y se calentó a 145 °C durante 8 h. La suspensión se filtró. A continuación, la zeolita se secó a 120 °C durante 12 h y se calcinó aumentando la temperatura a razón de 2 K/min hasta 450 °C durante 2 h. Se obtuvieron 33,4 g de la moldura con una densidad aparente de 330 g/l.

2.7 Preparación de un material zeolítico ZSM-5 que tiene el tipo de marco MFI

- Un catalizador ZSM-5 disponible en el mercado fue tratado con agua después de darle forma para impartirle resistencia mecánica. El análisis NH₃-TPD de este material mostró una acidez de Bronsted relacionada con la desorción de NH₃ por encima de 250 °C. La reacción para la preparación de 3-metil-3-buten-1-ol llevada a cabo con este catalizador resultó ser totalmente no selectiva. La selectividad se define en este contexto como la cantidad molar de 3-metil-3-buten-1-ol en relación con la cantidad molar de formaldehído puesta en contacto con el catalizador de condensación.

Ejemplos: Preparación de 3-metil-3-buten-1-ol

- E1. Utilizando el material zeolítico Sn-BEA de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.1 como material catalíticamente activo

- Se disolvieron 55 g de una solución acuosa de formaldehído (FA) (49% en peso) en 445 g de tert-butanol. Se obtuvo una solución de formaldehído (5,39% en peso). Esta solución se dosificó en un reactor tubular isotérmico a 32 g/h (0,05 mol FA/h). El matraz de isobuteno se presurizó con helio (para licuar el gas) y se bombeó al reactor a 31,3 g/h (0,55 mol/h). Las dos corrientes se presurizaron a 2 Mpa y se templaron a 100 °C antes de entrar en el reactor. El reactor tubular tenía una longitud de 110 cm y contenía 10,85 g de un catalizador Sn-BEA de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.1. El reactor funcionó a 100 °C y a una presión constante de 2 Mpa. El tiempo de permanencia fue de unos 15,67 minutos. La reacción se llevó a cabo durante 48 h, y se analizaron 4 muestras durante este tiempo. Después de la reacción, el rendimiento del 3-metil-3-buten-1-ol basado en la conversión del formaldehído se calculó con Cromatografía de Gases calibrada en peso de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El formaldehído no reaccionado se cuantificó fotométricamente de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El rendimiento (Y), la selectividad (S) y la conversión (C) obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Catalizador	Después de 6 horas			Después de 24 horas			Después de 30 horas			Después de 48 horas				
	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%		
SnBEA	70	71	99	72	72	100	73	73	99	71	72	99		
Después de 54 h			Después de 72 horas			Después de 78 h			Después de 96 h			Después de 102 h		
Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%
67	68	99	69	69	99	67	68	99	69	70	99	67	68	99

- E2. Utilizando el material zeolítico Zr-MFI de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.2 como material catalíticamente activo

El protocolo del Ejemplo E1 se repitió utilizando zeolita Zr-MFI como catalizador. El reactor tubular se llenó con 10,08 g de la zeolita Zr-MFI. El tiempo de permanencia fue de 15,5 minutos. La reacción se ejecutó durante 100 h y se analizaron 9 muestras durante este tiempo. Después de la reacción, el rendimiento del 3-metil-3-buten-1-ol basado en la conversión del formaldehído se calculó con Cromatografía de Gases calibrada en peso de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El formaldehído no reaccionado se cuantificó fotométricamente de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El rendimiento (Y), la selectividad (S) y la conversión (C) obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Catalizador	Después de 6 horas			Después de 24 horas			Después de 30 horas			Después de 48 horas				
	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%		
ZrMFI	43	43	100	46	49	95	47	51	93	44	48	91		
Después de 54 h			Después de 72 horas			Después de 78 h			Después de 96 h			Después de 100 h		
Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%
44	49	89	41	47	88	42	49	87	40	47	86	42	51	83

E3. Utilizando el material zeolítico SnTi-MFI de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.3 como material catalíticamente activo

El protocolo del ejemplo E1 se repitió utilizando zeolita Sn-Ti-MFI como catalizador. El reactor tubular se llenó con 10,15 g de la zeolita Sn-Ti-MFI. El tiempo de permanencia fue de 155 minutos. La reacción se ejecutó durante 100 h y se analizaron 9 muestras durante este tiempo. Después de la reacción, el rendimiento del 3-metil-3-buten-1-ol basado en la conversión de formaldehído se calculó con cromatografía de gases calibrada en peso de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El formaldehído no reaccionado se cuantificó fotométricamente de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El rendimiento (Y), la selectividad (S) y la conversión (C) obtenidos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

Catalizador	Después de 6 horas			Después de 24 horas			Después de 30 horas		
	Y%	S%	C%	Y %	S%	C%	Y%	S%	C%
Sn-Ti-MFI	38	38	10	45	45	100	49	49	100
	Después de 48 horas			Después de 52 h					
	Y%	Y%	Y%	Y%	S%	C%			
	47	47	47	40	40	100			

Ejemplos comparativos: Preparación de 3-metil-3-buten-1-ol

CE1. Utilizando el material zeolítico Ga-MWW de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.4 como material catalíticamente activo

El protocolo del Ejemplo E1 se repitió utilizando zeolita Ga-MWW como catalizador. El reactor tubular se llenó con 10,10 g de la zeolita Ga-MWW. El tiempo de permanencia fue de 15,5 minutos. La reacción se ejecutó durante 28 h y se analizaron 3 muestras durante este tiempo. Después de la reacción, el rendimiento del 3-metil-3-buten-1-ol basado en la conversión de formaldehído se calculó con cromatografía de gases calibrada en peso de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El formaldehído no reaccionado se cuantificó fotométricamente de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El rendimiento (Y), la selectividad (S) y la conversión (C) obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Catalizador	Después de 6 horas			Después de 24 horas			Después de 28 horas		
	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%
Ga-MWW	7	7	100	9	9	100	10	10	100

CE2. Utilizando el material zeolítico Ga-MFI de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.5 como material catalíticamente activo

El protocolo del Ejemplo E1 se repitió utilizando zeolita Ga-MFI como catalizador. El reactor tubular se llenó con 10,20 g de la zeolita Ga-MFI. El tiempo de permanencia fue de 15,5 minutos. La reacción se ejecutó durante 39 h y se analizaron 5 muestras durante este tiempo. Después de la reacción, el rendimiento del 3-metil-3-buten-1-ol basado en la conversión de formaldehído se calculó con Cromatografía de Gases calibrada en peso de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El formaldehído no reaccionado se cuantificó fotométricamente de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El rendimiento (Y), la selectividad (S) y la conversión (C) obtenidos se indican en la Tabla 5.

Tabla 5

Catalizador	Después de 6 horas			Después de 24 horas			Después de 30 horas			Después de 33 h			Después de 39 h		
	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%
Ga-MFI	29	30	100	35	35	98	34	34	99	28	28	100	34	34	99

CE3. Utilizando el material zeolítico Fe-MFI/MEL de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 2.6 como material catalíticamente activo

El protocolo del Ejemplo E1 se repitió utilizando zeolita FeMFI/MEL como catalizador. Esta vez el reactor tubular se llenó con 10,10 g de la zeolita Fe MFI/MEL. El tiempo de permanencia fue de 15,7 minutos. La reacción se ejecutó durante 30 h y se analizaron 3 muestras durante este tiempo. Después de la reacción, el rendimiento del 3-metil-3-buten-1-ol basado en la conversión de formaldehído se calculó con Cromatografía de Gases calibrada en peso de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El formaldehído sin reaccionar se cuantificó fotométricamente de acuerdo con el Ejemplo de Referencia 1.1. El rendimiento (Y), la selectividad (S) y la conversión (C) obtenidos se indican en la Tabla 6.

Tabla 6

Catalizador	Después de 6 horas			Después de 24 horas			Después de 28 horas		
	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%	Y%	S%	C%
FeMFI/MEL	25	25	100	15	15	100	10	10	100

Resultados

Como puede deducirse de los resultados anteriores, los materiales zeolíticos de los ejemplos inventivos E1 a E3 muestran un mayor rendimiento en comparación con todos los materiales zeolíticos de los ejemplos comparativos CE1 a CE3 a una temperatura de 100 °C. Además, los materiales zeolíticos de los ejemplos inventivos E1 a E3 muestran una mayor selectividad a una temperatura de 100 °C en comparación con el material zeolítico de los ejemplos comparativos CE1 a CE3.

Literatura citada

WO 2015/067654 A

WO 2014/060261 A

WO 2014/060259 A

Komatsu et al., Porous Material in Environmentally Friendly Processes, vol. 125, 1999, páginas 507-514

US 2012059177 A

WO 2011/154330 A

WO 2011/147919 A

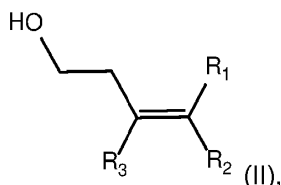
US 2011054083 A

Zhaoyang et al., Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 20, 2014, páginas 4146-4151

Fernandes et al., Tetrahedron Letters, vol. 44, 2003, páginas 1275-1278

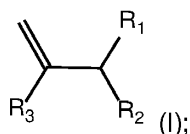
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un compuesto de fórmula (II)



que comprende

5 (i) proporcionar una mezcla que comprende formaldehído y un compuesto de fórmula (I)



(ii) poner en contacto la mezcla proporcionada en (i) con un catalizador de condensación que comprende un material zeolítico, obteniendo una mezcla (ii) que comprende el compuesto de fórmula (II);

10 en la que R_1, R_2 y R_3 se seleccionan independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C_1-C_{10} opcionalmente sustituido, alqueniilo C_2-C_{10} opcionalmente sustituido y arilo opcionalmente sustituido que tiene de 6 a 12 átomos de carbono; donde la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Si, O, opcionalmente Al, y un elemento tetravalente Y distinto de Si, que es uno o más de Sn, Ti, Zr y Ge, preferentemente uno o más de Sn, Ti y Zr, en la que en la estructura de marco del material zeolítico en (ii), la relación molar Al:Si está en el intervalo de 0:1 a 0,001:1, y en la que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA, MFI, MWW, o una estructura mixta de los mismos.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que Y es uno o más de Sn y Zr, preferentemente Sn.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) comprende Y en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 2 a 18 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 3 a 17 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 4 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) no comprende un elemento trivalente X diferente de Al.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos el 99% en peso, preferentemente al menos el 99,9% en peso, más preferentemente al menos el 99,99% en peso de la estructura de marco del material zeolítico en (ii) consiste en Si, Y, O y H.

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la estructura de marco del material zeolítico en (ii) tiene el tipo de marco BEA.

7. El procedimiento de la reivindicación 1 o 6, en el que el material zeolítico comprende Sn en una cantidad en el intervalo de 2 a 20 % en peso, preferentemente en el intervalo de 5 a 18 % en peso, más preferentemente en el intervalo de 8 a 16 % en peso, basado en el peso total del material zeolítico.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el formaldehído en (i) es uno o más de formaldehído acuoso, trioxano y paraformaldehído, en el que el formaldehído es preferentemente formaldehído acuoso.

9. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la mezcla proporcionada en (i), la relación molar del compuesto de fórmula (I) con respecto al formaldehído, calculada como CH_2O , está en el intervalo de 1:1 a 12:1, preferentemente en el intervalo de 5:1 a 11,5:1, más preferentemente en el intervalo de 9:1 a 10:1.

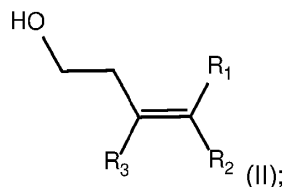
10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la mezcla proporcionada en (i) comprende adicionalmente un disolvente, en el que el disolvente es preferentemente tert-butanol o una mezcla de tert-butanol y agua.

40 11. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la puesta en contacto en (ii) se efectúa a una temperatura de la mezcla en el intervalo de 60 a 150 °C, preferentemente en el intervalo de 70 a 115 °C, más preferentemente en el intervalo de 75 a 105 °C.

12. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el contacto en (ii) se lleva a cabo en la fase líquida.

13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que R_1 y R_2 son cada uno H y R_3 es alquilo C_1 - C_{10} , en el que R_3 es preferentemente CH_3 .

- 5 14. Uso de un material zeolítico como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como material catalíticamente activo para una reacción de condensación entre formaldehído y un compuesto de alqueno de fórmula (I) como dicho alqueno se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 en la que el producto de dicha reacción de condensación es un compuesto de fórmula (II)



- 10 en la que R_1 , R_2 y R_3 son como se definen de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 13, preferentemente de acuerdo con la reivindicación 13.