

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 805 084**

51 Int. Cl.:

B01J 29/06	(2006.01)	C07C 11/09	(2006.01)
B01J 29/40	(2006.01)		
B01J 29/65	(2006.01)		
B01J 29/70	(2006.01)		
C01B 39/02	(2006.01)		
C07C 1/24	(2006.01)		
C07C 5/25	(2006.01)		
C07C 5/27	(2006.01)		
C07C 11/00	(2006.01)		
C07C 11/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.09.2017** **PCT/EP2017/072297**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018** **WO18046516**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2017** **E 17761276 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020** **EP 3509745**

54 Título: **Composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado para la deshidratación de alcoholes**

30 Prioridad:

09.09.2016 EP 16290172

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2021

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(50.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE y
IFP ENERGIES NOUVELLES (50.0%)**

72 Inventor/es:

**NESTERENKO, NIKOLAI;
DUPONT, COLIN;
COUPARD, VINCENT;
MAURY, SYLVIE y
HEINZ, THIBAUT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 805 084 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

Composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado para la deshidratación de alcoholes

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere en general al campo de la deshidratación y la isomerización esquelética de alcoholes sobre catalizadores ácidos para producir las correspondientes olefinas, preferiblemente de alcoholes que tienen al menos cuatro átomos de carbono para la producción de olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono que los alcoholes. La presente invención se refiere a una composición de catalizador que comprende un
- 10 aluminosilicato cristalino modificado, preferiblemente del grupo FER (Estructura Tipo FER) o SZR, y un aglutinante tipo sílice; y a un procedimiento para su preparación. La presente invención también se refiere al uso de dicha composición de catalizador en un procedimiento de deshidratación de alcoholes y al uso de las olefinas así producidas en varios procedimientos posteriores.

Antecedentes de la invención

- 15 Las reacciones de deshidratación de alcoholes para producir alquenos se conocen desde hace mucho tiempo. Los catalizadores ácidos sólidos se usan ampliamente para la deshidratación de alcoholes y la conversión de alcoholes con los mismos es casi completa. Sin embargo, en vista de las posibles aplicaciones aguas abajo de las olefinas, es de particular importancia limitar la cantidad de productos secundarios y asegurar un rendimiento estable del catalizador para ganar eficiencia en el procedimiento y ahorrar costosas etapas de separación/purificación aguas abajo, así como recuperar la actividad del catalizador por regeneración. Los catalizadores basados en zeolitas son particularmente
- 20 interesantes para la deshidratación de alcoholes debido a su alta actividad, alto rendimiento de las olefinas correspondientes, y la posibilidad de operar en condiciones de alta presión, lo cual ofrece las mejores soluciones de eficiencia energética para la tecnología.

- La deshidratación de etanol en zeolitas se describió en el documento WO2011/089235. El procedimiento para la deshidratación de etanol en etileno se llevó a cabo en presencia de catalizadores tipo zeolitas y proporciona una ruta
- 25 alternativa al etileno a partir de productos basados en biomasa si el etanol se obtiene por fermentación de carbohidratos.

- La deshidratación de isobutanol en las olefinas correspondientes ofrece una ruta en perspectiva para producir la materia prima renovable para productos petroquímicos y aplicaciones de refino. Desafortunadamente, la conversión directa de isobutanol sobre un catalizador de deshidratación convencional, por ejemplo, sobre alúmina, conduce a un
- 30 producto rico en isobuteno. La producción selectiva de butenos lineales a partir de iBuOH requiere nuevamente un catalizador a base de zeolita. El corte que es rico en butenos lineales es a menudo interesante como materia prima para metátesis, alquilación catalizada por ácido sulfúrico, oligomerización, deshidrogenación oxidativa a butadieno, para el uso como copolímero. Por lo tanto, se busca un catalizador eficiente para un procedimiento en un único reactor que convierta el isobutanol en un efluente rico en los butenos lineales.

- 35 Si bien se han desarrollado muchos catalizadores de isomerización esquelética para la conversión de n-butenos en isobuteno, rara vez se ha mencionado la isomerización esquelética inversa de isobuteno en n-butenos. Entre los catalizadores activos y selectivos, existen principalmente zeolitas de anillos de 10 miembros unidireccionales. El documento WO2011/113834 se relaciona con la deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas de isobutanol sobre catalizadores ácidos. El procedimiento describe el contacto de una corriente que comprende isobutanol con un catalizador capaz de realizar dicha reacción. El catalizador era un silicato cristalino, un silicato
- 40 cristalino desaluminado, o un silicato cristalino modificado con fósforo que tenía una relación Si/Al superior a 10, o un tamiz molecular de fosfato de silicoalúmina, o una alúmina silicatada, circonizada o titanada o fluorada. La conversión de isobutanol fue casi completa con una selectividad en butenos que variaba del 95% en peso al 98% en peso. La selectividad en isobuteno fue de alrededor del 41-43%. Este documento indica que el vapor de agua a temperaturas superiores a 400 °C conduce a una modificación de la acidez del catalizador y a la eliminación de aluminio de la
- 45 estructura cristalina del silicato. Posteriormente, es necesario tratar el catalizador mediante lixiviación para eliminar el aluminio y aumentar la relación Si/Al. En este documento, las etapas de tratamiento con vapor de agua y lixiviación están asociados.

- Sin embargo, los catalizadores de silicato cristalino se desactivan rápidamente y tienen una capacidad de regeneración limitada. Por lo tanto, todavía existe la necesidad de catalizadores selectivos hacia olefinas lineales y que tengan una
- 50 mejor capacidad de regeneración.

- En Catalysis Letters 41 (1996) 189-194, Gon Seo et al. estudiaron el impacto de los depósitos de coque en las zeolitas de ferrierita para la reacción de isomerización esquelética de 1-buteno. La ferrierita estudiada se calcinó a 500 °C durante 16 h sin ningún otro tratamiento particular con el objetivo de modificar su acidez. Esta ferrierita tiene una
- 55 relación Si/Al de 21 y se cubre adicionalmente con coque utilizando una deposición de plasma antes de estudiar la reacción de isomerización esquelética de 1-buteno.

En el documento WO2013/014081, se estudia SUZ-4 para la reacción de metanol a olefina. Este documento describe la posibilidad de tratar con vapor de agua el catalizador a una temperatura de al menos 400 °C seguido de una lixiviación, es decir, un lavado, del sólido tratado con vapor de agua con una disolución acuosa de ácido. Se dice que dicho tratamiento aumenta la relación Si/Al.

- 5 En Applied Catalysis A: General 208 (2001) 153-161, Rutenbeck et al. estudiaron la isomerización esqueletal de n-butenos en isobuteno. El catalizador estudiado fue una ferrierita con una relación Si/Al en el intervalo de 20-70. Se realizó un tratamiento de la ferrierita con el ácido inorgánico HCl para obtener la forma protónica de la ferrierita.

En el Journal of Catalysis 163, 232-244 (1996), Wen-Qing Xu et al. estudiaron la modificación de ferrierita para la isomerización esqueletal de n-buteno. La ferrierita utilizada presenta una relación Si/Al de 8,8. El tratamiento de la ferrierita también incluye vapor de agua a una temperatura de al menos 550 °C y tratamiento ácido con HCl o HNO₃.

10 En el documento EP2348005, se describe el uso de un catalizador basado en ferrierita para la deshidratación de isobutanol. Se describe que la ferrierita se puede usar directamente sin tratamiento adicional o que se puede usar una vez que es tratada con vapor de agua y se desalumina con un tratamiento ácido.

15 En la Applied Catalysis A: General 403 (2011) 1-11, Dazhi Zhang et al. describieron el uso de una ferrierita para la conversión de n-butanol en isobuteno. Dicha ferrierita se calcinó a 550 °C pero no se sometió a ningún tratamiento adicional.

En el documento US5523510, se describe el uso de un catalizador a base de ferrierita con lavado ácido para la isomerización esqueletal de n-olefinas en iso-olefinas. Tal lavado ácido se realiza con HCl. En todos los ejemplos, la ferrierita primero se trata con vapor de agua a más de 400 °C a presión atmosférica antes de lavarse con ácido. En el documento EP 0 134 333, se describe un método de preparación de un catalizador de craqueo que comprende una zeolita con una relación Si/Al de al menos 250 con un aglutinante. En el documento EP 0 034 444, se describe un método para aumentar la actividad catalítica de un catalizador tipo zeolita ácida.

En resumen, los catalizadores basados en zeolitas son importantes para la deshidratación de alcoholes, la isomerización esqueletal de butenos, MTO y muchas otras reacciones. Para ajustar la relación Si/Al de la zeolita, generalmente se realiza una desaluminación mediante tratamiento con vapor de agua a una temperatura superior a 400 °C a presión atmosférica seguida de una lixiviación. Sin embargo, dicho tratamiento conduce a la formación de aluminio extraestructural y a la destrucción parcial de la estructura de zeolita lo que induce diferentes propiedades de difusión. En consecuencia, la selectividad de un catalizador preparado con una zeolita tratada con vapor de agua y lixiviada se ve generalmente afectada por el tratamiento con vapor de agua. En el caso particular de FER y SZR (SUZ-4), el tratamiento con vapor de agua seguido de lixiviación tiene un impacto aún más fuerte en la selectividad debido a la morfología de los cristales en forma de placa de esas estructuras. Sin embargo, FER y SZR son interesantes debido a su alta selectividad. Adicionalmente, esos tipos de estructura son particularmente difíciles de sintetizar con una relación atómica Si/Al superior a 35. En consecuencia, el ajuste de la acidez no es fácil, aunque necesario. La presente invención tiene como objetivo proporcionar composiciones catalíticas que aborden los inconvenientes de la técnica previa tratados anteriormente y resuelvan el problema.

Sumario de la invención

En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino y un aglutinante, en la que el aluminosilicato cristalino es un aluminosilicato cristalino modificado o zeolita (ambos términos son equivalentes) que son preferiblemente del Tipo Estructural FER o SZR y que tienen una relación molar estructural Si/Al mayor que 10. La composición de catalizador según la invención exhibe una conversión sustancialmente completa de los alcoholes C2-C7 en las olefinas correspondientes en un solo paso.

En un modo preferido, la presente invención proporciona una composición catalítica que muestra una selectividad buena a excelente para olefinas lineales, por encima del equilibrio termodinámico, en la reacción de deshidratación e isomerización esqueletal simultáneas de alcoholes que tienen al menos cuatro átomos de carbono.

45 En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de catalizador que contiene un aluminosilicato cristalino modificado, así como la composición catalítica obtenida por dicho procedimiento. El uso de un aluminosilicato cristalino modificado es, por ejemplo, útil para la preparación de una composición de catalizador que puede usarse en la conversión de los alcoholes C2-C7 en las olefinas correspondientes. En un modo preferido, dicha composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado es particularmente útil para la deshidratación y la isomerización esqueletal simultáneas de un monoalcohol que tiene al menos cuatro átomos de carbono en olefinas que tienen el mismo número de carbonos. En la aplicación más preferida, dicho monoalcohol es isobutanol, es decir, 2-metil-propan-1-ol.

La invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de catalizador que contiene un aluminosilicato cristalino modificado y un aglutinante, en el que la composición de catalizador comprende de 5 a 95% en peso de aluminosilicato cristalino basado en el peso total de la composición de catalizador, procedimiento que es notable porque comprende las siguientes etapas:

- a) Proporcionar un aluminosilicato cristalino que tiene una relación molar estructural Si/Al mayor que 10;
- b) Opcionalmente, calcinar dicho aluminosilicato cristalino;
- c) Tratar con vapor de agua dicho aluminosilicato cristalino:

- A una temperatura que varía de 100 °C a 380 °C;

5 – Bajo una atmósfera de fase gaseosa, sin líquido, que contiene de 5% en peso a 100% en peso de vapor de agua, siendo el resto uno o más gases seleccionados de N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, aire o cualquier mezcla de los mismos; con preferencia, el aire se selecciona de aire y aire agotado que contiene menos que 10% en peso de oxígeno basado en el peso total del aire agotado, preferiblemente por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso;

10 – A una presión que oscila entre 2 y 200 bares;

- A una presión parcial de H₂O que varía de 2 a 200 bares; y

- Dicho vapor de agua se aplica durante al menos 30 min y hasta 144 h;

y porque el procedimiento comprende una etapa de conformar, o extruir, el aluminosilicato cristalino con un aglutinante, en donde el aglutinante se selecciona para que comprenda al menos 85% en peso de sílice basado en el peso total del aglutinante, y menos que 1000 ppm en peso de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo, basado en el peso total del aglutinante.

El contenido de vapor de agua en % en peso se basa en el peso total de la atmósfera en fase gaseosa.

El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino por tratamiento con vapor de agua evita la formación de defectos en el aluminosilicato cristalino. De hecho, el procedimiento evita bloquear la porosidad simultáneamente con una disminución del número efectivo de los sitios ácidos. Se ha descubierto que un tratamiento suave con vapor de agua (es decir, tratamiento con vapor de agua a una temperatura máxima de 380 °C) y bajo presión (es decir, una presión superior a la presión atmosférica) es particularmente beneficioso para la actividad, selectividad y regenerabilidad de la composición de catalizador preparada con dicho aluminosilicato cristalino modificado. Se ha descubierto que el aluminosilicato cristalino modificado que se prepara de acuerdo con la receta mencionada anteriormente presenta propiedades ácidas que son particularmente adecuadas para la deshidratación de un monoalcohol que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, así como para la deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas de un monoalcohol en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono. Tal aluminosilicato cristalino modificado tiene una acidez suficiente para realizar la reacción de deshidratación con una buena actividad sin ser demasiado ácido, manteniendo así una selectividad adecuada hacia las olefinas normales. Dicho aluminosilicato cristalino modificado es, por lo tanto, particularmente útil, por ejemplo, para la preparación de una composición de catalizador que puede usarse para la deshidratación de un(os) alcohol(es) en las olefinas correspondientes que tienen el mismo número de átomos de carbono, siendo dicho monoalcohol preferiblemente etanol, isobutanol, es decir, 2-metilpropan-1-ol.

Con preferencia, se pueden usar una o más de las siguientes características para definir mejor el procedimiento de la invención para modificar un aluminosilicato cristalino:

- La etapa c) de tratar con vapor de agua dicho aluminosilicato cristalino se realiza a una temperatura de al menos 200°C, preferiblemente al menos 250°C.

- La etapa c) de tratamiento con vapor de agua de dicho aluminosilicato cristalino se realiza a una temperatura máxima de hasta 350 °C.

40 – La etapa c) de tratamiento con vapor de agua de dicho aluminosilicato cristalino se realiza a una presión que varía de 2 a 20 bares, más preferiblemente que varía de 2 a 15 bares.

- La etapa c) de tratamiento con vapor de agua de dicho aluminosilicato cristalino se realiza a una presión parcial de H₂O de 3 a 10 bares.

45 – El aglutinante contiene al menos 90% en peso de sílice basado en el peso total del aglutinante, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99% en peso e incluso más preferiblemente al menos 99,5% en peso.

- El aglutinante comprende menos que 500 ppm en peso de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo, basado en el peso total del aglutinante, preferiblemente menos que 200 ppm.

- No se realiza ningún tratamiento de lixiviación ni antes de la etapa a) ni después de la etapa c) para mantener constante la concentración de aluminio en el aluminosilicato cristalino modificado.
- Después de la etapa c) o antes de la etapa b) se realiza una etapa de lavado o intercambio iónico con una sal de metal alcalino o de NH_4 .
- 5 – Se realiza una etapa de calcinación del producto obtenido después de la etapa c) o antes de la etapa b).
- Después de la etapa c) o después de cualquiera de las otras etapas opcionales se realiza una etapa de recuperación de dicho aluminosilicato cristalino modificado.
- 10 – El aluminosilicato cristalino es una zeolita con un anillo de 10 miembros preferiblemente del Tipo Estructural FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL, TON o SZR y se elige preferiblemente entre ferrierita, FU-9, ISI-6, NU-23, Sr-D, ZSM-35, ZSM-57 o SUZ-4 o cualquier mezcla de las mismas.
- 15 – La etapa de conformar, o extruir, el aluminosilicato cristalino con un aglutinante se realiza antes de cualquiera de las etapas a) a c), por lo que la etapa de tratamiento con vapor de agua de dicho aluminosilicato cristalino se realiza sobre un aluminosilicato cristalino conformado con, o extruido con, un aglutinante; preferiblemente la etapa de conformar, o de extruir, el aluminosilicato cristalino con un aglutinante es una etapa de extruir en cuadrilóbulos el aluminosilicato cristalino con un aglutinante.
- 20 – La etapa de conformar, o extruir, el aluminosilicato cristalino con un aglutinante se realiza sobre el producto obtenido después de la etapa c), preferiblemente la etapa de conformar o extruir, el aluminosilicato cristalino con un aglutinante es una etapa de extruir en cuadrilóbulos el producto obtenido después de la etapa c) con un aglutinante.
- La etapa de conformar, o extruir, el aluminosilicato cristalino con un aglutinante se realiza con un aglutinante que contiene al menos 99,5% en peso de SiO_2 .
- Ni se realizó tratamiento con vapor de agua a una temperatura superior a 380 °C ni lixiviación sobre dicho aluminosilicato cristalino antes de la etapa a) y en donde después de la etapa c) no se realizó ni tratamiento con vapor de agua a una temperatura superior a 380 °C ni lixiviación sobre dicho aluminosilicato modificado.
- 25 – El aluminosilicato cristalino modificado tiene una relación molar estructural Si/Al que varía de 10 a 100, preferiblemente que varía de 10 a 65, más preferiblemente de 20 a 50, y aún más preferiblemente que varía de 21 a 30.
- El aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido en metales de transición o cationes del mismo inferior a 1000 ppm en peso, medido por el método ASTM UOP961-12, dichos metales de transición pertenecen a cualquiera de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica. De hecho, los metales de transición o los cationes de los mismos son particularmente perjudiciales para la selectividad de la composición de catalizador porque catalizan la formación de hidrocarburos pesados.
- 30 – El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es notable porque dicho aluminosilicato cristalino se conforma (esferas μ mediante secado por pulverización o gotitas, comprimidos, extruidos: trilóbulos, cuadrilóbulos, cilindros) preferiblemente en extruidos tipo cuadrilóbulos antes de cualquiera de los etapas a) a c) siendo dicho aglutinante preferiblemente SiO_2 puro (es decir, sílice) por ejemplo, dicho aglutinante contiene al menos el 99,5% en peso de SiO_2 .
- 35 – El procedimiento para preparar una composición de catalizador es además notable porque dicho tratamiento con vapor de agua de la etapa c) se realiza in situ sobre dicho silicato de aluminio cristalino conformado o extruido antes del uso de la composición de catalizador.
- 40 – El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es notable porque preferiblemente después de la etapa c) se realiza una etapa adicional de conformación o extrusión, preferiblemente en cuadrilóbulos, con un aglutinante que preferiblemente es SiO_2 puro, es decir, dicho aglutinante contiene al menos 99,5% en peso de SiO_2 .
- 45 – El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es adicionalmente notable porque preferiblemente sobre dicho aluminosilicato cristalino ni se ha realizado tratamiento con vapor de agua a una temperatura superior a 380 °C ni se ha lixiviado antes de usarse en la deshidratación de un monoalcohol en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono.
- 50 – El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es aún más notable porque es un procedimiento versátil: puede realizarse in situ o ex situ. Dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino se puede realizar preferiblemente sobre una composición de catalizador que comprende el aluminosilicato cristalino

a modificar. Dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino se puede realizar más preferiblemente sobre una composición catalítica que comprende el aluminosilicato cristalino a modificar ya cargado y antes de su uso en un procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol. Alternativamente, dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino se puede realizar sobre el aluminosilicato cristalino a modificar antes de su incorporación y/o antes de la conformación en una composición de catalizador.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, que tienen al menos 2 átomos de carbono y como máximo 7 átomos de carbono, en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono; el procedimiento es notable porque comprende las siguientes etapas:

- i. Proporcionar una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado, en el que la composición de catalizador se prepara según el primer aspecto;
- ii. Proporcionar una alimentación (A) que comprende dichos monoalcoholes, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte;
- iii. Poner en contacto dicha alimentación (A) con dicha composición de catalizador en condiciones efectivas para deshidratar al menos una porción de dicho monoalcohol;
- iv. Recuperar un efluente (B) y separar agua, el componente inerte, si lo hay, y los alcoholes no convertidos, si los hay, para obtener dichas olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono que dicho monoalcohol.

Con preferencia, la composición de catalizador que contiene un aluminosilicato cristalino modificado y un aglutinante, en donde la composición catalítica comprende de 5 a 95% en peso de aluminosilicato cristalino basado en el peso total de la composición de catalizador, se prepara mediante un procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino que comprende las siguientes etapas:

a) Proporcionar un aluminosilicato cristalino, preferiblemente del tipo de estructura FER o SZR, que tiene una relación molar estructural Si/Al mayor que 10;

b) Opcionalmente, conformar y/o calcinar dicho aluminosilicato cristalino;

c) Tratar con vapor de agua dicho aluminosilicato cristalino o dicho aluminosilicato cristalino opcionalmente conformado y/o calcinado:

- A una temperatura de al menos 100 °C, preferiblemente 200 °C, más preferiblemente 250 °C hasta una temperatura máxima de 380 °C, preferiblemente 350 °C; y
- En una atmósfera de fase gaseosa (es decir, sin líquido) que contiene de 5% en peso a 100% en peso de vapor de agua, siendo el resto uno o más gases seleccionados de N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, aire o cualquier mezcla de los mismos; con preferencia, el aire se selecciona de aire y aire agotado que contiene menos que 10% en peso de oxígeno basado en el peso total de aire agotado o preferiblemente por debajo del 5% en peso o incluso por debajo del 1% en peso de oxígeno; y
- A una presión que varía de 2 bares hasta 200 bares, preferiblemente hasta 20, más preferiblemente hasta 15 bares; y
- A una presión parcial de H₂O de 2 bares a 200 bares, más preferiblemente de 3 a 10 bares; y
- Dicho tratamiento con vapor de agua se realiza durante al menos 30 min y hasta 144 h;
- Opcionalmente el tratamiento con vapor de agua se realiza en un reactor de flujo;

en donde el aglutinante se selecciona para que comprenda al menos el 85% en peso de sílice basado en el peso total del aglutinante, y menos que 1000 ppm en peso de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo, basado en el peso total del aglutinante.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, que tienen al menos 2 átomos de carbono y como máximo 7 átomos de carbono, en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono; el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de deshidratación o en un reactor de deshidratación e isomerización esqueletal, y es notable porque comprende las siguientes etapas:

i. Proporcionar una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino conformado con, o extruido con, un aglutinante; en donde la composición de catalizador comprende de 5 a 95% en peso de aluminosilicato cristalino basado en el peso total de la composición de catalizador, y tratar con vapor de agua dicha composición de catalizador in situ en el reactor de deshidratación o en el reactor de deshidratación e isomerización esqueletal:

- A una temperatura que varía de 100 °C a 380 °C;

- 5
 - En una atmósfera de fase gaseosa, sin líquido, que contiene de 5% en peso a 100% en peso de vapor de agua, siendo el resto uno o más gases seleccionados de N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, aire o cualquier mezcla de los mismos; con preferencia, el aire se selecciona de aire y aire agotado que contiene menos que 10% en peso de oxígeno en base al peso total del aire agotado, preferiblemente por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso;
 - A una presión que oscila entre 2 y 200 bares;
 - A una presión parcial de H₂O que varía de 2 a 200 bares; y
 - Dicho tratamiento con vapor de agua se realiza durante al menos 30 min y hasta 144 h;
 - en donde el aluminosilicato cristalino tiene una relación molar estructural Si/Al mayor que 10;
 - 10 en donde el aglutinante se selecciona para que comprenda al menos el 85% en peso de sílice basado en el peso total del aglutinante, y menos que 1000 ppm en peso de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo basado en el peso total del aglutinante; y
 - 15 en donde la etapa de tratar con vapor de agua la composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino da como resultado una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado;
 - ii. Proporcionar una alimentación (A) que comprende dichos monoalcoholes, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte;
 - iii. Poner en contacto dicha alimentación (A) con dicha composición de catalizador en condiciones efectivas para deshidratar al menos una porción de dicho monoalcohol;
 - 20 iv. Recuperar un efluente (B) y eliminar agua, el componente inerte, si lo hay, y los alcoholes no convertidos, si los hay, para obtener dichas olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono que dicho monoalcohol.
- Con preferencia, pueden usarse una o más de las siguientes características para definir mejor el procedimiento de la invención de acuerdo con el segundo o el tercer aspecto para la deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas:
- 25
 - No se realiza ningún tratamiento de lixiviación ni antes de la etapa a) ni después de la etapa c) para mantener constante la concentración de aluminio en el aluminosilicato cristalino modificado;
 - Después de la etapa c) o antes de la etapa a) se realiza una etapa de lavado o intercambio iónico con una sal de metal alcalino o de NH₄.
 - 30
 - Opcionalmente, se realiza una etapa de calcinación del producto obtenido después de la etapa c) o antes de la etapa b).
 - Después de la etapa c) o después de cualquiera de las otras etapas opcionales se realiza una etapa de recuperación de dicho aluminosilicato cristalino modificado.
 - 35
 - El aluminosilicato cristalino, o el aluminosilicato cristalino modificado, es una zeolita de anillo de 10 miembros preferiblemente del Tipo Estructural FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL, TON o SZR y se elige preferiblemente entre ferrierita, FU-9, ISI-6, NU-23, Sr-D, ZSM-35, ZSM-57 o SUZ-4 o cualquier mezcla de las mismas
 - El aluminosilicato cristalino modificado tiene una relación molar estructural Si/Al que varía de 10 a 100, preferiblemente que varía de 10 a 65, más preferiblemente de 20 a 50, y aún más preferiblemente que varía de 21 a 30.
 - 40
 - El aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido en metales de transición o cationes de los mismos inferior a 1000 ppm en peso, preferiblemente medido por el método ASTM UOP961-12, dichos metales de transición pertenecen a cualquiera de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica.
 - 45
 - El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es notable porque dicho aluminosilicato cristalino está conformado (esferas μ mediante secado por pulverización o gotitas, comprimidos, extruidos: trilóbulos, cuadrilóbulos, cilindros) preferiblemente en extruidos de cuadrilóbulos antes de cualquiera de las etapas a) a c) siendo dicho aglutinante puro SiO₂, es decir, dicho aglutinante contiene al menos 99,5% en peso de SiO₂.

- El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es notable porque después de la etapa c) se realiza una etapa adicional de conformación o extrusión, preferiblemente en cuadrilóbulos, con dicho SiO₂ puro, es decir, dicho aglutinante contiene al menos 99,5% en peso de SiO₂.
- 5 – El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es aún más notable, ya que no se ha realizado ni un tratamiento con vapor de agua a una temperatura superior a 380 °C ni se ha lixiviado sobre dicho aluminosilicato cristalino antes de la etapa antes de usarse para la deshidratación de uno o más alcoholes en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono.
- 10 – El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es aún más notable porque dicho tratamiento con vapor de agua de la etapa c) se realiza sobre dicho aluminosilicato cristalino conformado o extruido in situ antes del uso directo de la composición de catalizador.
- 15 – El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es aún más notable porque es un procedimiento versátil: puede realizarse in situ o ex situ. Dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino se puede realizar preferiblemente sobre una composición de catalizador que contenga el aluminosilicato cristalino a modificar. Dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino se puede realizar más preferiblemente sobre una composición de catalizador que contiene el aluminosilicato cristalino a modificar ya cargado y antes de su uso en un procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol. Alternativamente, dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino se puede realizar sobre el aluminosilicato cristalino a modificar antes de su incorporación y/o antes de la conformación en una composición de catalizador.
- 20 – El procedimiento para deshidratar un monoalcohol es además notable porque dichas condiciones efectivas para la deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono son cualquier combinación de:
 - 25 – Condiciones de funcionamiento adiabáticas o isotérmicas o cualquiera de las condiciones intermedias entre las adiabáticas y las isotérmicas, incluidas la compensación parcial de calor o el recalentamiento intermedio; y/o
 - 30 – Una temperatura de entrada que varía de 200 °C a 500 °C, preferiblemente de 225 °C a 450 °C, lo más preferiblemente de 250 °C a 400 °C, y/o
 - 35 – Una presión que varía de 0,5 bares a 15 bares absolutos (50 kPa a 1,5 MPa) preferiblemente 0,5 bares a 10 bares absolutos (50 kPa a 1,0 MPa) lo más preferiblemente 1,2 a 9 bares absolutos (0,12 MPa a 0,9 MPa); y/o
 - 40 – Una velocidad espacial horaria másica (WHSV) que varía de 1 a 30 h⁻¹ preferiblemente de 2 a 21 h⁻¹, más preferiblemente de 3 a 9 h⁻¹, en donde WHSV representa el caudal en peso de dicho monoalcohol a la entrada del reactor dividido entre la masa de la composición de catalizador en dicho reactor; y/o
 - 45 – Dicha alimentación (A) tiene una presión parcial de alcoholes de 0,1 a 15 bares absolutos (0,01 MPa a 1,5 MPa), más preferiblemente de 0,5 a 9 bares absolutos (0,05 MPa a 0,9 MPa).
- El procedimiento para deshidratar un monoalcohol, o una mezcla de al menos dos monoalcoholes, es aún más notable porque dicho monoalcohol o monoalcoholes tienen al menos cuatro átomos de carbono y como máximo cinco átomos de carbono y porque dicha deshidratación de un monoalcohol se realiza junto con una isomerización esquelética.
- 40 – El procedimiento para deshidratar un monoalcohol es además notable porque dicho monoalcohol es isobutanol, es decir, 2-metilpropan-1-ol, que se convierte en n-butenos e isobuteno.
- La composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino conformado con, o extruido con, un aglutinante, se selecciona para que tenga un aluminosilicato cristalino modificado que tenga una acidez entre 350 y 500 μmol/g, preferiblemente entre 350 y 450 μmol/g, medida por la desorción de amoníaco a temperatura programada.
- 45 – El procedimiento para deshidratar un monoalcohol es además notable porque dicho monoalcohol es isobutanol, es decir, 2-metilpropan-1-ol, que se convierte en n-butenos e isobuteno.

Se ha descubierto que la composición de catalizador que comprende dicho aluminosilicato modificado es particularmente adecuada para la deshidratación de alcoholes o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes. En particular, los intervalos de acidez descritos anteriormente son perfectamente adecuados para tener una actividad catalítica suficiente mientras se mantiene la selectividad en un nivel suficiente.

- 50 El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es particularmente versátil. El vapor puede aplicarse directamente después de la síntesis del aluminosilicato cristalino o puede aplicarse una vez que la composición de catalizador se ha formado o extruido con un aglutinante. Dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato

crystalino también se puede realizar in situ, es decir, una vez que la composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado se carga en un reactor de deshidratación o en el reactor de deshidratación e isomerización esquelética, es decir, antes de su uso. En este último caso, no es necesario tener una unidad dedicada para realizar el tratamiento con vapor de agua bajo presión. Los fabricantes de catalizadores no tienen necesariamente las facilidades para realizar un tratamiento con vapor de agua a presión, pero aún es posible preparar dicho aluminosilicato cristalino modificado in situ de la unidad de deshidratación y opcionalmente de isomerización.

Además, se ha descubierto que el procedimiento para modificar un aluminosilicato conduce a mejores propiedades. Sin querer someterse a ninguna teoría, se supone que un tratamiento con vapor de agua a baja temperatura asociado con un aumento de la presión parcial durante el tratamiento con vapor de agua y la ausencia de lixiviación es particularmente beneficioso para la actividad y selectividad del aluminosilicato cristalino modificado. Por lo tanto, para mantener la buena actividad y selectividad, se deben evitar cualquier tratamiento con vapor de agua adicional a alta temperatura o cualquier lixiviación adicional.

Descripción detallada de la invención

En una realización preferida, el aluminosilicato cristalino o el aluminosilicato cristalino modificado del Tipo Estructural FER es un aluminosilicato cristalino que contiene ventajosamente al menos un anillo de 10 miembros en la estructura basada en átomos T, es decir, en los átomos de Al y Si contenidos en dicho anillo. La familia del Tipo Estructural FER incluye Ferrierita, [B-Si-O]-FER, [Ga-Si-O]-FER, [Si-O]-FER, [Si-O]-FER, FU-9, ISI-6, ferrierita monoclinica, NU-23, Sr-D, ZSM-35 y SUZ-4. Preferiblemente, el aluminosilicato cristalino modificado del Tipo Estructural FER es Ferrierita. El procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino no cambia el Tipo Estructural FER.

La relación molar de Si/Al en la estructura del aluminosilicato cristalino modificado puede ser al menos 11, preferiblemente al menos 15, más preferiblemente al menos 20, incluso más preferiblemente al menos 21, lo más preferiblemente al menos 22, e incluso lo más preferiblemente al menos 25. Preferiblemente, la relación molar de Si/Al en la estructura del aluminosilicato cristalino modificado puede ser como máximo 150, preferiblemente como máximo 100, más preferiblemente como máximo 75, incluso más preferiblemente como máximo 65, lo más preferiblemente como máximo 55 e incluso lo más preferiblemente como máximo 35. En una realización preferida, la relación molar Si/Al en la estructura del aluminosilicato cristalino modificado puede variar de 11 a 150, preferiblemente de 15 a 100, más preferiblemente de 20 a 100, incluso más preferiblemente de 20 a 75, y en particular de 25 a 35. En una realización preferida, la relación molar Si/Al en la estructura del aluminosilicato cristalino modificado varía de 10 a 65. Ventajosamente, el aluminosilicato cristalino modificado muestra una alta cristalinidad de su fase de zeolita, cristalinidad que es similar a la cristalinidad de la zeolita original antes de la modificación, es decir, dicha cristalinidad es similar a la cristalinidad del aluminosilicato cristalino antes de ser modificado. Una cristalinidad similar se evidencia a través de los patrones de difracción de rayos X (menos que 20% de diferencia medida en el área debajo de las curvas de rayos X), es decir, el patrón de difracción de rayos X del aluminosilicato cristalino (antes de ser modificado) es el mismo que la cristalinidad del aluminosilicato cristalino modificado.

En una realización preferida, dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido de metales de transición redox o cationes de los mismos inferior a 1000 ppm en peso, dichos metales de transición pertenecen a una de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica. Preferiblemente, dichos metales son Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Mn, Ti, Zn, V, Cr, Ru, Rh, Cd, Pt, Pd, Au, Zr. Preferiblemente, dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido de metales o cationes de los mismos, como se definió anteriormente, inferior a 500 ppm en peso, más preferiblemente inferior a 200 ppm en peso, lo más preferiblemente inferior a 100 ppm en peso, en particular inferior a 50 ppm en peso medido por el método ASTM UOP961-12.

Según la invención, la composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado comprende un aglutinante, preferiblemente un aglutinante inorgánico. La composición de catalizador comprende de 5 a 95% en peso basado en el peso total del catalizador de aluminosilicato cristalino, preferiblemente de 10 a 90% en peso, más preferiblemente al menos que 20 a 80% en peso, incluso más preferiblemente de 30 a 70% en peso.

El aglutinante se selecciona para que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento de deshidratación de la invención. El aglutinante es un material inorgánico que contiene al menos 85% en peso de sílice basado en el peso total del aglutinante, preferiblemente 90% en peso, más preferiblemente 95% en peso de sílice, incluso más preferiblemente al menos 97% en peso, lo más preferiblemente al menos 99% en peso, e incluso lo más preferiblemente al menos 99,5% en peso. El aglutinante tiene una concentración de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo de como máximo 1000 ppm en peso, preferiblemente como máximo 500 ppm en peso, más preferiblemente como máximo 200 ppm. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga buena resistencia al aplastamiento. Esto se debe a que, durante el uso comercial, es deseable evitar que el catalizador se descomponga en materiales en forma de polvo. Un aglutinante particularmente preferido para la composición de catalizador de la presente invención es la sílice. Las proporciones relativas del material de aluminosilicato cristalino modificado finamente dividido y la matriz de óxido inorgánico del aglutinante pueden variar ampliamente. Típicamente, el contenido de aglutinante puede variar de 5 a 95% en peso, más típicamente de 20 a 85% en peso, basado en el peso de la composición de catalizador. Al agregar un aglutinante a la composición del catalizador, este último puede formularse en gránulos, extruirse en otras formas o conformarse en esferas o en polvo secado por atomización.

El aluminosilicato cristalino modificado puede estar en forma de H. La forma H de un aluminosilicato cristalino modificado del Tipo Estructural FER significa que comprende átomos de oxígeno unidos a un átomo de aluminio y un átomo de silicio, y que está protonado con un átomo de hidrógeno, dando como resultado la siguiente secuencia: $[-\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}-]$. En la presente invención, el aluminosilicato cristalino modificado puede estar esencialmente en la forma H, lo que significa que contiene menos que 1000 ppm en peso de la cantidad total de iones alcalinos y de iones alcalinotérreos. En otra realización, el aluminosilicato cristalino modificado está parcialmente en la forma H. Significa que en dicho aluminosilicato cristalino modificado, parte de los átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno en la siguiente secuencia $[-\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}-]$ están sustituidos por iones metálicos, preferiblemente iones alcalinos, iones alcalinotérreos o iones de plata. Preferiblemente, los iones alcalinos o alcalinotérreos pueden ser Na, K, Cs, Li, Mg o Ca, que se miden por análisis químico con el método ASTM UOP961-12.

Dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino es particularmente notable porque no se realiza preferiblemente la lixiviación. El término lixiviación abarcará cualquier tratamiento de un sólido con un medio ácido (inorgánico u orgánico) o agente complejante capaz de eliminar el aluminio de la estructura de aluminosilicato cristalino o, preferiblemente, el aluminio extraestructural (EFAL).

Como ejemplo no limitante, dicho medio ácido y/o dicho agente complejante usado en el tratamiento de lixiviación abarcará ácido cítrico, ácido fórmico, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido fumárico, ácido nitrotriacético, ácido hidroxil-etilendiamina-triacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético, metanosulfónico o una sal de dichos ácidos (por ejemplo, la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales. Los ácidos inorgánicos, tales como los ácidos nítricos o los ácidos de halógenos, también están incluidos en el significado del medio ácido. El agente complejante debe abarcar cualquier molécula orgánica capaz de formar un complejo con aluminio y preferiblemente forma con aluminio un complejo soluble en agua para eliminar el aluminio y preferiblemente el aluminio extraestructural (EFAL). Un agente complejante particularmente preferido puede comprender una amina, preferiblemente ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o una sal del mismo, en particular la sal de sodio del mismo. La expresión agente complejante abarcará también un medio de ácido orgánico, pero no solo. El experto en la materia puede reconocer el medio orgánico capaz de eliminar el aluminio o el EFAL de un aluminosilicato cristalino. Como orientación, se puede proponer que dicho medio orgánico se refiere a una molécula orgánica capaz de formar un complejo con aluminio y preferiblemente forma con aluminio un complejo soluble en agua para eliminar aluminio o EFAL, es decir, para eliminar al menos 5 % en peso, preferiblemente 10% en peso del aluminio o del EFAL presente en el aluminosilicato cristalino. También debe quedar claro que preferiblemente dicho aluminosilicato cristalino modificado no se lixivia adicionalmente antes de su uso, por ejemplo, en el procedimiento para deshidratar monoalcoholes.

En una realización opcional, el procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino abarca unas calcinaciones opcionales. Dichas calcinaciones se realizan para quemar componentes orgánicos que pueden estar presentes en el aluminosilicato cristalino, pero en condiciones que evitan la formación de aluminio pentaédrico. En particular, en la entrada del reactor de calcinación, el gas de calcinación debe contener menos que 1000 ppm en volumen de agua. Por lo tanto, incluso si el aluminosilicato cristalino contiene agua intersticial, la presencia de agua dentro del reactor de calcinación es lo suficientemente baja como para evitar un tratamiento parcial con vapor de agua del aluminosilicato cristalino. Durante las calcinaciones opcionales, el aluminosilicato cristalino puede estar bajo la forma NH_4 , las formas Na, K o H. Las calcinaciones pueden realizarse bajo presión atmosférica o alternativamente a una presión de hasta 9 bares. El gas de calcinación puede contener componentes inertes tales como, por ejemplo, N_2 , Ar, He, CO_2 , u otras especies, tales como por ejemplo componentes de gas natural o CO, N_2O que no son inertes bajo las condiciones de calcinación, pero no conducen a la deposición de ninguna molécula, tal como coque, en el aluminosilicato cristalino. Las calcinaciones pueden realizarse alternativamente bajo aire agotado o el gas de calcinación puede contener menos que 10% en peso de oxígeno o preferiblemente menos que 5% en peso o incluso menos que 1% en peso de oxígeno para evitar el escape térmico cuando se queman moléculas orgánicas durante las calcinaciones. En el aire agotado, el contenido de oxígeno se basa en el peso total de dicho aire agotado. Las calcinaciones opcionales se pueden realizar a una temperatura no superior a 600 °C, preferiblemente 550 °C, lo más preferiblemente 500 °C y con un aumento de temperatura de menos que 10 °C/min, preferiblemente menos que 1 °C/min, la mayoría preferiblemente a 0,5 °C/min, durante un período de al menos 30 min, preferiblemente al menos 2 h y como máximo 48 h y bajo un flujo de gas que contiene como máximo 1000 ppm en volumen de agua medidas a la entrada del reactor de calcinación. Las calcinaciones opcionales se pueden realizar in situ o ex situ, es decir, las calcinaciones se pueden aplicar directamente después de la síntesis del aluminosilicato cristalino o después del procedimiento para modificar el aluminosilicato cristalino o se puede aplicar una vez que la composición de catalizador se ha conformado o extruido con un aglutinante. Dichas calcinaciones opcionales también pueden realizarse in situ, es decir, una vez que la composición catalítica que comprende un aluminosilicato cristalino o un aluminosilicato cristalino modificado se carga en un reactor de deshidratación o en el reactor de deshidratación e isomerización esquelética, es decir, antes de su uso en un procedimiento para deshidratar.

Preferiblemente, el monoalcohol o la mezcla de al menos dos monoalcoholes tiene al menos cuatro átomos de carbono y como máximo cinco átomos de carbono. Dicho monoalcohol es preferentemente un monoalcohol primario sustituido por un grupo alquilo en la posición 2. Preferiblemente, los monoalcoholes se proporcionan a partir de fermentación de biomasa o gasificación de biomasa a gas de síntesis seguido de una síntesis modificada de Fischer-Tropsch.

Preferiblemente, el alcohol puede ser 1-butanol, 2-butanol, isobutanol, pentan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, 2-metilbutan-1-ol, 2,2-dimetilpropan-1-ol, pentan-3-ol, pentan-2-ol, 3-metilbutan-2-ol, 2-metilbutan-2-ol, o mezclas de los mismos, con la condición de que la mezcla contenga alcoholes que tengan el mismo número de átomos de carbono o que presenten opcionalmente un número diferente de átomos de carbono. Por ejemplo, una mezcla de butanol comprende dos o más de los siguientes alcoholes: 1-butanol, 2-butanol, isobutanol. Una mezcla de pentanol comprende dos o más de los siguientes alcoholes: pentan-1-ol, 3-metilbutan-1-ol, 2-metilbutan-1-ol, 2,2-dimetilpropan-1-ol, pentan-3-ol, pentan-2-ol, 3-metilbutan-2-ol, 2-metilbutan-2-ol. Más preferiblemente, el alcohol puede seleccionarse de alquilo de C2-C4 sustituido con un grupo hidroxilo o una mezcla de los mismos con la condición de que los alcoholes contenidos en la mezcla tengan el mismo número de átomos de carbono. Ventajosamente, la invención es de interés para 1-butanol, 2-butanol, isobutanol o mezclas de los mismos con la condición de que la mezcla contenga alcoholes que tengan el mismo número de átomos de carbono. En particular, se usa una mezcla de butanol, preferiblemente se usa isobutanol.

El reactor de deshidratación puede ser un reactor de lecho fijo (radial, isotérmico, adiabático, etc.), un reactor de lecho móvil, multitubular o un reactor de lecho fluido. Un reactor de lecho fluido típico es uno del tipo FCC utilizado para el craqueo catalítico en lecho fluido en la refinería de petróleo. Un reactor de lecho móvil típico es del tipo de reformado catalítico continuo. La deshidratación se puede realizar de forma continua en una configuración de reactor de lecho fijo utilizando varios reactores en serie de tamaños iguales o diferentes o un par de reactores "oscilantes" paralelos. Se ha encontrado que las diversas composiciones de catalizadores preferidas de la presente invención exhiben alta estabilidad. Esto permite que el procedimiento de deshidratación se realice de forma continua en dos reactores "oscilantes" paralelos en los que cuando un reactor está funcionando, el otro reactor está experimentando la regeneración del catalizador. La composición de catalizador de la presente invención también puede regenerarse varias veces.

Como realización preferida, el procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes puede realizarse a una presión que varía de 0,5 a 30 bares absolutos (50 kPa a 3 MPa), ventajosamente de 0,5 a 15 bares absoluto (50 kPa a 1,5 MPa), ventajosamente de 0,5 a 10 bares absolutos (50 kPa a 1 MPa). Ventajosamente, la presión parcial del alcohol es inferior a 5 bares absolutos (0,5 MPa) y más ventajosamente de 0,5 a 9 bares absolutos (0,05 MPa a 0,9 MPa), preferiblemente inferior a 8 bares absolutos (0,8 MPa) y más preferiblemente inferior a 7 bares absolutos (0,7 MPa).

Como realización preferida, el procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes puede realizarse a una temperatura que varía de 200 °C a 500 °C, más ventajosamente de 225 °C a 450 °C y preferiblemente de 250 °C a 400 °C. Estas temperaturas de reacción se refieren principalmente a la temperatura de entrada. La deshidratación es una reacción endotérmica y requiere el aporte de calor de reacción para mantener la actividad del catalizador suficientemente alta y cambiar el equilibrio termodinámico a valores de conversión suficientemente altos. En el caso de reactores de lecho fluido: (i) para lechos fluidos estacionarios sin circulación de catalizador, la temperatura de reacción es sustancialmente homogénea en todo el lecho de catalizador; (ii) en el caso de lechos fluidos circulantes en los que el catalizador circula entre una sección de reacción de conversión y una sección de regeneración del catalizador, dependiendo del grado de retromezcla del catalizador, la temperatura en el lecho del catalizador se aproxima a condiciones homogéneas (muchacha retromezcla) o se acerca a condiciones de flujo pistón (casi sin retromezcla) y, por lo tanto, se instalará un perfil de temperatura decreciente a medida que avanza la conversión. En el caso de reactores de lecho fijo o de lecho móvil, se instalará un perfil de temperatura decreciente a medida que avance la conversión del alcohol. Para compensar la caída de temperatura y, en consecuencia, la disminución de la actividad del catalizador o el acercamiento al equilibrio termodinámico, el calor de reacción puede introducirse utilizando varios lechos de catalizador en serie con calentamiento intermedio del efluente del reactor desde el primer lecho a temperaturas más altas e introduciendo el efluente calentado en un segundo lecho de catalizador, etc. Cuando se usan reactores de lecho fijo, se puede usar un reactor multitubular donde la composición de catalizador se carga en tubos de diámetro pequeño que se instalan en una carcasa del reactor. En el lado de la carcasa, se introduce un medio de calentamiento que proporciona el calor de reacción requerido mediante transferencia de calor a la composición de catalizador a través de la pared de los tubos del reactor.

Como realización preferida, el procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes puede llevarse a cabo con una velocidad espacial horaria másica que varía de 0,1 h⁻¹ hasta 20 h⁻¹, preferiblemente de 0,5 h⁻¹ a 10 h⁻¹, más preferiblemente de 1 h⁻¹ hasta 9 h⁻¹. La WHSV representa el caudal en peso del monoalcohol a la entrada del reactor dividido entre la masa de la composición de catalizador en dicho reactor.

El efluente del procedimiento para la deshidratación simultánea y la isomerización esqueletal comprende esencialmente agua, olefina, un componente inerte (si lo hay) y monoalcohol no convertido. Se supone que dicho monoalcohol no convertido es lo más bajo posible. La olefina se recupera por medios de fraccionamiento habituales. Ventajosamente, el componente inerte, si lo hay, se recicla en la alimentación (A), así como el alcohol no convertido, si lo hay.

El componente inerte, si lo hay, es cualquier componente siempre que no haya ningún efecto adverso sobre la composición catalítica que comprende el aluminosilicato cristalino modificado. La deshidratación de un monoalcohol es una reacción endotérmica; el componente inerte se puede utilizar para llevar energía al reactor. Por ejemplo, el componente inerte se puede seleccionar entre agua, hidrocarburos saturados que tienen hasta 10 átomos de carbono, naftenos, nitrógeno y CO₂. Un ejemplo de componente inerte puede ser cualquier compuesto saturado individual, una

mezcla sintética de compuestos saturados individuales, así como algunas corrientes de refinería equilibradas como nafta lineal, butanos, etc. Ventajosamente, es un hidrocarburo saturado o una mezcla de hidrocarburos saturados que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, más ventajosamente de 4 a 6 átomos de carbono y preferiblemente pentano. Las proporciones en peso de alcoholes, agua y componentes inertes son, por ejemplo, 5-100/0-95/0-95, el total es 100.

- 5 En una realización preferida, dicho procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes puede comprender además una etapa de recuperación y regeneración del catalizador.

En una realización preferida, al menos el 80% en peso de las olefinas obtenidas en dicho procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol tienen el mismo número de átomos de carbono que el monoalcohol, preferiblemente al menos el 85% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, en particular al menos 95% en peso.

- 10 En una realización preferida, el presente procedimiento para deshidratar se lleva a cabo con una mezcla de butanol como monoalcohol, preferiblemente isobutanol, y la mezcla de olefinas producidas comprende al menos 80% en peso de buteno y sus isómeros, preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95% en peso, lo más preferiblemente al menos 98% en peso. Además, la selectividad en n-butenos puede ser al menos 65% en peso basada en la cantidad total de buteno y sus isómeros contenidos en la mezcla de olefinas producidas, preferiblemente al menos 70% en peso.

- En otro aspecto de la presente invención, la mezcla de olefinas producidas por el procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol puede usarse como material de partida para reacciones posteriores tales como la producción de propileno mediante un procedimiento de metátesis, la producción de butadieno mediante deshidrogenación, oligomerización, así como para la producción de combustibles para transporte, monómeros y aditivos para combustibles. La mezcla de olefinas producidas de acuerdo con el presente procedimiento también puede reemplazar el uso de refinado, como se define en el documento US4282389, en la refinería o plantas petroquímicas. La aplicación más típica de una mezcla que contiene isobuteno es la conversión de dicho isobuteno en éteres (MTBE y ETBE), en alcohol t-butilico (TBA) u oligómeros (por ej., di/tri-iso-butenos), todos ellos componentes de la gasolina. Los oligómeros superiores de isobuteno se pueden usar para aplicaciones de combustible para aviones. El isobuteno de alta pureza se puede obtener además mediante la descomposición de éteres (retro-craqueo) o TBA (deshidratación). El isobuteno de alta pureza encuentra aplicaciones en la producción de caucho de butilo, poliisobuteno, metacrilato de metilo, isopreno, resinas de hidrocarburos, t-butilamina, alquilfenoles y t-butil-mercaptano. Cuando la mezcla de olefinas contiene n-butenos que no han reaccionado durante la producción de éteres o TBA y sustancialmente nada o solo en un grado limitado durante la oligomerización, dichos n-butenos tienen aplicaciones en la producción de sec-butanol, alquilatos (adición de isobutano a butenos), poligasolina, oxo-alcoholes y propileno (metátesis con etileno o auto-metátesis entre but-1-eno y but-2-eno). Mediante super fraccionamiento o destilación extractiva o separación por absorción, se puede aislar but-1-eno de la mezcla de n-butenos. El but-1-eno se usa como comonomero para la producción de polietilenos, para polibut-1-eno y n-butil-mercaptano. Esto implica un catalizador de isomerización que se encuentra en la columna de destilación y convierte continuamente el but-1-eno en but-2-eno, que es un componente más pesado que el but-1-eno. Al hacerlo, se produce un producto de cola rico en but-2-eno y un producto de cabeza pobre en but-1-eno y rico en isobuteno. El producto de cola se puede usar como se describió anteriormente. Una aplicación principal de dicha corriente rica en but-2-eno es la metátesis con etileno para producir propileno. Si se desea isobuteno de alta pureza, el producto de cabeza se puede fraccionar aún más en isobuteno sustancialmente puro y but-1-eno puro o el isobuteno se puede aislar mediante la formación de éteres o TBA que posteriormente se descomponen en isobuteno puro. La corriente rica en n-butenos puede usarse para la producción de butadieno mediante deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa o enviarse a una unidad de alquilación para producir bio-alquilatos. La mezcla de isobuteno y butenos se puede enviar a un craqueo catalítico que es selectivo hacia las olefinas ligeras en el efluente, procedimiento que comprende poner en contacto dicha mezcla de isobuteno y butenos con una composición de catalizador apropiada para producir un efluente con un contenido de olefinas de menor peso molecular que el de la materia prima. Dicho catalizador de craqueo puede ser una silicalita (tipo MFI o MEL) o una P-ZSM5.

Métodos analíticos

- La medición de la acidez del aluminosilicato cristalino o del aluminosilicato modificado se puede realizar por desorción de amoníaco con temperatura. Se pueden usar métodos conocidos en la técnica adecuados para cuantificar los sitios ácidos. Por ejemplo, se puede usar el método descrito en el procedimiento ASTM D4824-13. La cantidad de amoníaco que se determina luego mediante este método en centímetros cúbicos por gramos se puede convertir fácilmente en $\mu\text{mol/g}$.

- La medida alternativa de la cantidad de sitios ácidos puede realizarse, por ejemplo, mediante la desorción de amoníaco a temperatura programada según el siguiente método. La desorción de amoníaco a temperatura programada se realiza en una célula Pyrex®TM que contiene aproximadamente 0,4 g de muestra en forma de la fracción de malla 35-45. La celda se coloca en un horno del AUTOCHEM II 2920 equipado con detector TCD y se llevan a cabo los siguientes etapas:

Activación: Esta etapa se realiza bajo un flujo de He secado (sobre tamiz molecular, por ej., 3A o 4A) de 50 cm³/min (< 0,001% de agua). La temperatura aumenta desde la temperatura ambiente a 600 °C con una velocidad de 10

°C/min. La temperatura se mantiene a continuación a 600 °C durante 1 h. La temperatura luego se reduce a 100 °C con una velocidad de 10 °C/min.

Saturación: Esta etapa se realiza a 100 °C. Durante una primera hora, el sólido se pone en contacto con un flujo de 30 cm³/min de una mezcla secada (sobre tamiz molecular, p. ej. 3A o 4A, < 0,001% de agua) de 10% en peso de NH₃ diluido en ella. Luego, durante las siguientes 2 h, el sólido se pone en contacto con un caudal de 50 cm³/min de He secado (sobre tamiz molecular, p. ej. 3A o 4A, < 0,001% de agua) para eliminar el NH₃ fisisorbido.

Análisis: Esta etapa se realiza bajo un flujo de 50 cm³/min de He secado (sobre tamiz molecular, por ej., 3A o 4A, < 0,001% de agua). La temperatura se incrementa a 600 °C con una velocidad de 10 °C/min. Una vez que se ha alcanzado la temperatura de 600 °C, se mantiene durante 1 hora. La celda se enfría y se pesa.

Cálculo: La cantidad de NH₃ desorbida del sólido se refiere al peso de la muestra integrando la superficie debajo de la curva TCD y refiriéndola a una curva de calibración. La cantidad de NH₃ desorbida del sólido da la acidez del sólido en µmol/g.

La medición del contenido de metales de transición y la determinación de la relación molar estructural Si/Al en el catalizador, en el aluminosilicato cristalino modificado o en el aluminosilicato cristalino, se pueden realizar mediante cualquier técnica adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, se puede hacer usando el método ASTM UOP961-12.

Alternativamente, la medición de la relación molar estructural Si/Al en el catalizador, en el aluminosilicato cristalino modificado o en el aluminosilicato cristalino se puede determinar usando ²⁹Si MAS RMN de estado sólido. Todos los espectros ²⁹Si MAS RMN de estado sólido se registraron en un espectrómetro Bruker DRX500 (pulso 45°, retardo de relajación 7 segundos, rotor 4 mm). Para muestras de zeolitas con pocos defectos, un átomo de aluminio siempre estará rodeado por cuatro de silicio. Los espectros ²⁹Si MAS NMR de zeolitas de aluminosilicato dan típicamente una serie de picos que corresponden a tetraedros de SiO₄ en cinco entornos posibles diferentes que corresponden a diferentes números de tetraedros de AlO₄ conectados al silicio a través del oxígeno. Por simplicidad, estos sitios se denotarán ignorando los átomos de oxígeno como Si(4-nAl), donde n es un número de Si en el tetraedro: Si (0Al), Si (1Al), Si (2Al), Si (3Al), Si (4Al). La intensidad de una resonancia de silicio es proporcional al número de átomos de silicio asociados. El número de átomos de Al es proporcional a la suma de cada pico correspondiente multiplicado por un número de Al (4-n) y dividido entre 4. La intensidad de cada resonancia se determina por deconvolución: Si (0Al), Si (1Al), Si (2Al), Si (3Al), Si (4Al).

La relación Si/Al viene dada por la siguiente ecuación:

$$\text{Si/Al} = \text{Área total} \cdot 4 \cdot \text{Si} / [\text{Área Si(1Al)} + 2 \cdot \text{Área Si(2Al)} + 3 \cdot \text{Área Si(3Al)} + 4 \cdot \text{Área Si(4Al)}]$$

Ejemplos

La relación molar estructural Si/Al se determinó usando el método de medición por ²⁹Si MAS NMR de estado sólido descrito anteriormente.

La acidez se midió usando el método de desorción de amoníaco a temperatura programada como se describió en los métodos analíticos anteriores.

El procedimiento general para el procedimiento de deshidratación de alcoholes se realiza de la siguiente manera:

Se usa un tubo reactor de acero inoxidable que tiene un diámetro interno de 10 mm. Se cargan 10 mL de la composición de catalizador, como gránulos de malla 35-45, en el reactor tubular. Los espacios vacíos, antes y después de la composición del catalizador, se rellenan con granulados de SiC de 2 mm. El perfil de temperatura se controla con la ayuda de un termopar bien colocado dentro del reactor en la parte superior del lecho del catalizador. Antes de la reacción, el catalizador se pretrató en un flujo de nitrógeno a 550 °C durante 2 h (velocidad de calentamiento 60 °C/h) seguido de enfriamiento a la temperatura de reacción. El nitrógeno se reemplaza a continuación por la alimentación en las condiciones de funcionamiento indicadas. Los ensayos catalíticos se realizan en flujo descendente, en un intervalo de presión de 1,5 a 11 bares, en un intervalo de temperatura de 100-500 °C y con una velocidad espacial horaria másica de alcohol que varía de 0,1 a 20 h⁻¹ (kg de producto/(horas x kg de catalizador)). El análisis de los productos se realiza utilizando una cromatografía de gases en línea.

Ejemplo 1

La muestra A está hecha de FER55 (CP914 de Zeolyst International) extruida con SiO₂ (FER/SiO₂: 70/30). Se caracteriza por tener un Si/Al en la estructura de zeolita de 28 y una acidez de 750 µmol/g.

Ejemplo 2

La muestra B se obtuvo al tratar la muestra A con vapor de agua desionizada a 300 °C y 8,8 bares durante 24 horas con una velocidad espacial horaria másica (whsv) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contiene 100% de vapor de

agua (es decir, a una presión parcial de H₂O de 8,8 bares). La muestra B se caracteriza por tener una acidez de 500 µmol/g.

Ejemplo 3

5 La muestra C se obtuvo al tratar la muestra A con vapor de agua desionizada a 300 °C y 8,8 bares durante 6 días con una velocidad espacial horaria másica (whsv) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contiene 100% de vapor de agua (es decir, a una presión parcial de H₂O de 8,8 bares). La muestra C se caracteriza por tener una acidez de 400 µmol/g.

Ejemplo 4

10 La muestra D se obtuvo al tratar la muestra A con vapor de agua desionizada a 350 °C a 8,8 bares durante 24 horas con una velocidad espacial horaria másica (whsv) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contiene 100% de vapor de agua (es decir, a una presión parcial de H₂O de 8,8 bares). La muestra C se caracteriza por tener una acidez de 425 µmol/g.

Ejemplo 5

15 La muestra E se obtuvo al tratar con vapor de agua la muestra A de acuerdo con un procedimiento estándar: tratar con vapor de agua desionizada a 600 °C bajo presión atmosférica durante 6 horas con una velocidad espacial horaria másica (whsv) de 0,5 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contiene 100% de vapor de agua. La muestra E se caracteriza por tener una acidez de 300 µmol/g.

Ejemplo 6

20 La muestra F se obtuvo al vaporizar la muestra A de acuerdo con un procedimiento estándar: vaporizar con agua desionizada a 300 °C bajo presión atmosférica durante 24 horas con una velocidad espacial horaria másica (whsv) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contiene 100% de vapor. La muestra F se caracteriza por tener una acidez de 550 µmol/g.

Ejemplo 7 (comparación)

25 Los catalizadores descritos en los ejemplos 1 a 5 se trituraron y tamizaron (malla 35-45) para cargar 10 mL en un reactor de lecho fijo. Los catalizadores se sometieron luego a ensayos de deshidratación de isobutanol. Las condiciones de ensayo fueron una presión de 3 bares, una temperatura entre 250 y 350 °C (isotérmica) y una velocidad espacial horaria másica de isobutanol (WHSV) de 7 h⁻¹. El isobutanol se diluyó con H₂O, la relación iBuOH/H₂O = 95/5. Los resultados obtenidos a 300 °C y 350 °C se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1 - Resultados del ensayo de deshidratación de isobutanol en condiciones isotermas.

	Temperatura de reacción: 300 °C			Temperatura de reacción: 350 °C		
	Conv. iBuOH	C4 = sel.	nC4 = sel.	Conv. iBuOH	C4 = sel.	nC4 = sel.
Muestra A (base)	100 %	97,5 %	80,5 %	100 %	97,0 %	73,0 %
Muestra B (invención)	100 %	98,5 %	82,0 %	100 %	97,5 %	77,0 %
Muestra C (invención)	100 %	99,0 %	83,5 %	100 %	98,5 %	80,5 %
Muestra D (invención)	100 %	99,0 %	86,0 %	100 %	99,0 %	80,0 %
Muestra E (comparativa)	87,0 %	99,0 %	75,0 %	100 %	98,0 %	65,5 %
Muestra F (comparativa)	100 %	97,0 %	80,5 %	100 %	97,0 %	65,5 %

30 A una temperatura de reacción de 300 °C (Tabla 1), los catalizadores tratados según la presente invención tienen una conversión de isobutanol similar pero una mejor selectividad hacia los butenos lineales en comparación con el catalizador base (Muestra A). La muestra comparativa E tiene menor conversión y menor selectividad mientras que la muestra comparativa F es similar al catalizador base (Muestra A).

35 A una temperatura de reacción de 350 °C (Tabla 1), los catalizadores tratados según la presente invención tienen una conversión de isobutanol similar pero una mejor selectividad hacia butenos lineales en comparación con el catalizador base (Muestra A), mientras que las muestras comparativas E y F son mucho menos selectivas.

Ejemplo 8 (comparación)

La muestra A y la muestra B se analizaron en condiciones adiabáticas. Las condiciones de ensayo son una presión de 8,8 bares, una temperatura de entrada de 350 °C (adiabática) y una velocidad espacial horaria másica de isobutanol (WHSV) de 7 h⁻¹. Para este ensayo, se colocan en 2 reactores (100 mL de catalizador por reactor) 200 mL de catalizadores extruidos que se mezclaron con 200 mL de SiC. Los reactores se instalaron en serie con un recalentamiento intermedio. Los resultados obtenidos después de 100 h de funcionamiento se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2 - Resultados del ensayo de deshidratación de isobutanol en condiciones adiabáticas.

	Conv. iBuOH	C4 = sel.	nC4 = sel.
Muestra A (base)	99,5 %	99,0 %	78,0 %
Muestra B (invención)	99,5 %	99,0 %	83,5 %

De acuerdo con los resultados de los ensayos en condiciones adiabáticas (Tabla 2), los catalizadores tratados según la presente invención tienen una conversión de isobutanol similar pero una mejor selectividad hacia los butenos lineales en comparación con el catalizador base (Muestra A).

Ejemplo 9 (Comparación)

Las muestras A, B y D se cargaron en 3 reactores paralelos de lecho fijo (acero inoxidable 316 L, diámetro interno de 13 mm, funcionamiento en flujo descendente). Se diluyeron 1,5 g de catalizadores extruidos con 200 µm de SiC. El catalizador se activó bajo aire (6 NL/h) a 450 °C (10 °C/min) durante 1 h. Luego, los catalizadores se sometieron a ensayos de deshidratación de isobutanol en estas condiciones: una presión de 8,8 bares, una temperatura de 300 °C (isoterma) y una velocidad espacial másica horaria de isobutanol (WHSV) de 7 h⁻¹. El isobutanol se diluyó con H₂O, la relación iBuOH/H₂O = 95/5 p/p. Los resultados obtenidos en estas condiciones, después de 50 h y de 300 h en la corriente, se presentan a continuación (Tabla 3).

Tabla 3 - Resultados del ensayo de deshidratación de isobutanol en condiciones isotérmicas (300 °C) en diferentes momentos durante el funcionamiento.

	Tiempo en transmisión: 50h			Tiempo de transmisión: 300 h		
	Conv. iBuOH	C4 = sel.	nC4 = sel.	Conv. iBuOH	C4 = sel.	nC4 = sel.
Muestra A (base)	100 %	98,5 %	83,5 %	87,0 %	99,5 %	84,0 %
Muestra B (invención)	100 %	99,0 %	85,0 %	99,0 %	99,5 %	85,0 %
Muestra D (invención)	100 %	99,0 %	85,0 %	99,0 %	99,5 %	85,0 %

A una temperatura de reacción de 300 °C, después de 50 h funcionando (Tabla 3, parte izquierda), los catalizadores tratados de acuerdo con la presente invención tienen una conversión de isobutanol similar pero una mejor selectividad hacia butenos lineales en comparación con el catalizador base (Muestra A). A un tiempo de reacción más prolongado, a 300 °C (Tabla 3, parte derecha), la conversión de isobutanol obtenida con el catalizador base (Muestra A) cae mientras que las muestras preparadas según la invención mantienen una alta conversión. Además, los catalizadores tratados según la presente invención retienen una mejor selectividad hacia los butenos lineales y una mejor estabilidad en comparación con el catalizador base (Muestra A).

Como se muestra en los presentes ejemplos, los catalizadores según la presente invención tienen varias ventajas en comparación con los catalizadores conocidos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una composición de catalizador que contiene un aluminosilicato cristalino modificado y un aglutinante, en donde la composición de catalizador comprende de 5 a 95% en peso de aluminosilicato cristalino basado en el peso total de la composición de catalizador, procedimiento que se caracteriza por que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) Proporcionar un aluminosilicato cristalino que tiene una relación molar estructural Si/Al mayor que 10;
 - b) Opcionalmente, calcinar dicho aluminosilicato cristalino;
 - c) Tratar con vapor de agua dicho aluminosilicato cristalino:
 - A una temperatura que varía de 100 °C a 380 °C; y
 - 10 - Bajo una atmósfera de fase gaseosa, sin líquido, que contiene de 5% en peso a 100% en peso de vapor de agua, siendo el resto uno o más gases seleccionados de N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, aire o cualquier mezcla de los mismos; con preferencia, el aire se selecciona de aire y aire agotado que contiene menos que 10% en peso de oxígeno basado en el peso total del aire agotado, preferiblemente por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso; y
 - 15 - A una presión que varía de 2 a 200 bares;
 - A una presión parcial de H₂O que varía de 2 a 200 bares; y
 - Dicho tratamiento con vapor de agua se realiza durante al menos 30 min y hasta 144 h;
- y porque el procedimiento comprende una etapa de conformación o extrusión del aluminosilicato cristalino con un aglutinante, en el que el aglutinante se selecciona para que comprenda:
- 20 - Al menos 85% en peso de sílice en función del peso total del aglutinante, y
 - Menos que 1000 ppm en peso basado en el peso total del aglutinante de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo.
2. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según la reivindicación 1, caracterizado por que:
- El aglutinante contiene al menos 90% en peso de sílice basado en el peso total del aglutinante, preferiblemente al menos 95% en peso, más preferiblemente al menos 99,5% en peso y/o
 - 25 - El aglutinante comprende menos que 500 ppm en peso basado en el peso total del aglutinante de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo, preferiblemente menos que 200 ppm.
3. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el procedimiento además comprende las siguientes etapas:
- 30 - No realizar ningún tratamiento de lixiviación ni antes de la etapa b) ni después de la etapa c) para mantener constante la concentración de aluminio en el aluminosilicato cristalino modificado;
 - Realizar una etapa opcional de lavado o intercambio iónico con una sal de metal alcalino o de NH₄ después de la etapa c) o antes de la etapa b);
 - Realizar una etapa de calcinación opcional del producto obtenido después de la etapa c) o antes de la etapa b);
 - Realizar una etapa opcional de recuperación de dicho aluminosilicato cristalino modificado después de la etapa c).
4. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicho aluminosilicato cristalino es una zeolita de anillo de 10 miembros del Tipo Estructural FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL, TON o SZR y se elige preferiblemente entre ferrierita, FU-9, ISI-6, NU-23, Sr-D, ZSM-35, ZSM-57 o SUZ-4 o cualquier mezcla de las mismas.
5. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la etapa de conformar o extruir el aluminosilicato cristalino con un aglutinante se realiza antes de cualquiera de los etapas a) a c), por lo que la etapa de tratar con vapor de agua dicho aluminosilicato cristalino se lleva a cabo sobre un aluminosilicato cristalino conformado con, o extruido con, un aglutinante; preferiblemente la etapa de conformación, o de extrusión, del aluminosilicato cristalino con un aglutinante es una etapa de extruir en cuadrilóbulos el aluminosilicato cristalino con un aglutinante.
6. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la etapa de conformar, o extruir, el aluminosilicato cristalino con un aglutinante se realiza sobre el producto obtenido después de la etapa c), preferiblemente la etapa de conformar, o extruir, el aluminosilicato

crystalino con un aglutinante es una etapa de extruir en cuadrilóbulos el producto obtenido después de la etapa c) con un aglutinante.

5 7. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que ni se realiza algún tratamiento con vapor de agua a una temperatura superior a 380 °C ni se realiza lixiviación sobre dicho aluminosilicato cristalino antes de la etapa a) y en donde ni se trató con vapor de agua a una temperatura superior a 380 °C ni se realizó lixiviación adicional sobre dicho aluminosilicato modificado después de etapa c).

10 8. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene una relación molar estructural Si/Al que varía de 10 a 65.

9. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido en metales de transición o cationes de los mismos inferior a 1000 ppm en peso, medido por el método ASTM UOP961-12, metales de transición dichos que pertenecen a cualquiera de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica.

15 10. Procedimiento para preparar una composición de catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la etapa c) de tratar con vapor de agua dicho aluminosilicato cristalino se realiza:

- A una temperatura de al menos 200 °C, preferiblemente al menos 250 °C; y/o
- A una temperatura máxima de 350 °C; y/o
- A una presión que varía de 2 a 20 bares, más preferiblemente que varía de 2 a 15 bares; y/o
- 20 - A una presión parcial de H₂O de 3 a 10 bares.

11. Procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, que tienen al menos 2 átomos de carbono y como máximo 7 átomos de carbono, en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono; procedimiento que está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

25 i. Proporcionar una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado, en el que la composición de catalizador se prepara de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;

ii. Proporcionar una alimentación (A) que comprende dichos monoalcoholes, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte;

iii. Poner en contacto dicha alimentación (A) con dicha composición de catalizador en condiciones efectivas para deshidratar al menos una porción de dicho monoalcohol;

30 iv. Recuperar un efluente (B) y separar agua, el componente inerte, si lo hay, y los alcoholes no convertidos, si los hay, para obtener dichas olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono que dicho monoalcohol.

12. Procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, que tienen al menos 2 átomos de carbono y como máximo 7 átomos de carbono, en olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono; procedimiento que se realiza en un reactor de deshidratación o en un reactor de deshidratación e isomerización esquelética, y que está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

40 i) Proporcionar una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino conformado con, o extruido con, un aglutinante; en donde la composición de catalizador comprende de 5 a 95% en peso de aluminosilicato cristalino basado en el peso total de la composición de catalizador, y tratar con vapor de agua dicha composición de catalizador in situ en el reactor de deshidratación o en el reactor de deshidratación e isomerización esquelética:

- A una temperatura que oscila entre 100 °C y 380 °C;
- Bajo una atmósfera de fase gaseosa, sin líquido, que contiene de 5% en peso a 100% en peso de vapor de agua, siendo el resto uno o más gases seleccionados de N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, aire o cualquier mezcla de los mismos; con preferencia, el aire se selecciona de aire y aire agotado que contiene menos que 10% en peso de oxígeno basado en el peso total del aire agotado, preferiblemente por debajo del 5% en peso, más preferiblemente por debajo del 1% en peso;
- 45 - A una presión que varía de 2 a 200 bares;
- A una presión parcial de H₂O que varía de 2 a 200 bares; y
- Dicho tratamiento con vapor de agua se realiza durante al menos 30 min y hasta 144 h;

en donde el aluminosilicato cristalino tiene una relación molar estructural Si/Al mayor que 10;

en donde el aglutinante se selecciona para que comprenda al menos el 85% en peso de sílice basado en el peso total del aglutinante, y menos que 1000 ppm en peso de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo basados en el peso total del aglutinante; y

5 en donde la etapa de tratar con vapor de agua la composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino da como resultado una composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado;

ii. Proporcionar una alimentación (A) que comprende dichos monoalcoholes, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte;

10 iii. Poner en contacto dicha alimentación (A) con dicha composición de catalizador en condiciones efectivas para deshidratar al menos una porción de dicho monoalcohol;

iv. Recuperar un efluente (B) y separar el agua, el componente inerte, si lo hay, y los alcoholes no convertidos, si los hay, para obtener dichas olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono que dicho monoalcohol.

13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, procedimiento que se caracteriza porque las condiciones efectivas para deshidratar dicho(s) monoalcohol(es) en dichas olefinas que tienen el mismo número de átomos de carbono, son combinaciones de:

- Condiciones de funcionamiento adiabáticas o isotérmicas o cualquiera de las condiciones intermedias, incluidas la compensación parcial de calor o el recalentamiento intermedio

- Una temperatura que varía de 200 °C a 500 °C, preferiblemente 225 °C a 450 °C, lo más preferiblemente 250 °C a 400 °C; y/o

20 - Una presión que varía de 0,5 bares a 15 bares absolutos (50 kPa a 1,5 MPa), preferiblemente 0,5 bares a 10 bares absolutos (50 kPa a 1,0 MPa), lo más preferiblemente 1,2 a 9 bares absolutos (0,12 MPa a 0,9 MPa); y/o

- Una WHSV de 1 a 30 h⁻¹, preferiblemente de 2 a 21 h⁻¹, más preferiblemente de 3 a 9 h⁻¹, en donde WHSV representa el caudal másico de dicho monoalcohol a la entrada del reactor dividido entre la masa del catalizador en dicho reactor; y/o

25 - Una presión parcial de alcoholes en la alimentación (A) que varía de 0,1 a 15 bares absolutos (0,01 MPa a 1,5 MPa), más preferiblemente de 0,5 a 9,0 bares absolutos (0,05 MPa a 0,9 MPa).

14. Procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que:

30 - Dicho(s) monoalcohol(es) tiene(n) al menos 4 átomos de carbono, y con preferencia dicha deshidratación de un monoalcohol se realiza junto con una isomerización esquelética; y/o

- Dicho monoalcohol es isobutanol y porque dicho isobutanol se convierte en n-butenos e isobutenos.

15. Procedimiento para la deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, según una cualquiera de las reivindicaciones 11, 13 o 14, caracterizado por que la composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino conformado con, o extruido con, un aglutinante, se selecciona para que tenga un aluminosilicato cristalino modificado que tenga una acidez entre 350 y 500 μmol/g, preferiblemente entre 350 y 450 μmol/g, medida por desorción de amoníaco a temperatura programada.