

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 698**

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/EP2017/072294**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018 WO18046515**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2017 E 17761526 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3509746**

54 Título: **Procedimiento de deshidratación de monoalcoholes mediante el uso de un aluminosilicato cristalino modificado**

30 Prioridad:

09.09.2016 EP 16290172

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.04.2021

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:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 819 698 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 deshidratación de monoalcoholes mediante el uso de un aluminosilicato cristalino modificado

Campo técnico

La presente invención se refiere en general al campo de la deshidratación e isomerización esquelética de alcoholes sobre catalizadores ácidos para producir las olefinas correspondientes, preferentemente 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 aluminosilicato cristalino modificado preferentemente del grupo FER (Tipo de Estructura FER) o SZR y a un procedimiento de preparación del mismo. La presente invención también se refiere al uso de dicha composición de catalizador en un procedimiento para la deshidratación de alcoholes y al uso de las olefinas producidas de este modo en varios procedimientos posteriores.

Técnica anterior de la invención

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

La deshidratación de etanol en zeolitas fue descrita en el documento WO2011/089235. El procedimiento para la deshidratación de etanol a etileno fue llevado a cabo en presencia de catalizadores de zeolita y proporciona una vía alternativa al etileno a partir de productos de base biológica si el etanol es obtenido por medio de fermentación de carbohidratos.

La deshidratación de isobutanol a las correspondientes olefinas brinda una vía en perspectiva de producción de materia prima renovable para aplicaciones petroquímicas y de refinación. Desafortunadamente, la conversión directa de isobutanol sobre un catalizador de deshidratación convencional, por ejemplo sobre alúmina, conduce a un producto rico en isobuteno. La producción selectiva de butenos lineales a partir de iBuOH requiere nuevamente un catalizador basado en zeolita. El corte que es rico en butenos lineales a menudo es interesante como materia prima para metátesis, alquilación catalizada por ácido sulfúrico, oligomerización, deshidrogenación oxidativa a butadieno, para su uso como copolímero. Por lo tanto, es buscado un catalizador eficaz para el procedimiento en un solo recipiente que convierte el isobutanol en el efluente rico en butenos lineales.

Si bien han sido desarrollados numerosos catalizadores de isomerización esquelética para la conversión de n-butenos en isobuteno, rara vez ha sido mencionada la isomerización esquelética inversa de isobuteno en n-butenos. Entre los catalizadores que son activos y selectivos, existen principalmente zeolitas de anillo de 10 miembros unidireccionales. El documento WO2011/113834 se refiere a la deshidratación e isomerización esquelética simultáneas de isobutanol en catalizadores ácidos. El procedimiento desvela el contacto de una corriente que comprende isobutanol con un catalizador capaz de llevar a cabo dicha reacción. El catalizador era un silicato cristalino, un silicato cristalino desaluminado o un silicato cristalino modificado con fósforo que tenía un Si/Al superior a 10; o un tamiz molecular de silicoaluminofosfato, o una alúmina silicada, zirconizada, titanizada o fluorada. La conversión de isobutanol fue casi completa con selectividad en butenos en el intervalo de 95% en peso a 98% en peso. La selectividad en isobuteno fue de aproximadamente 41 a 43%. Dicho documento indica que la vaporización a temperaturas superiores a 400 °C conduce a una modificación de la acidez del catalizador y a la eliminación del aluminio de la estructura de silicato cristalino. Posteriormente, es necesario tratar el catalizador por medio de una lixiviación para eliminar el aluminio y aumentar la relación Si/Al. Las etapas de vaporización y lixiviación están asociadas en este documento.

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

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 fue calcinada a 500 °C durante 16 horas sin ningún otro tratamiento particular para la modificación de su acidez. Esta ferrierita tiene una relación Si/Al de 21 y se recubre además con coque por el uso de una deposición de plasma antes de estudiar la reacción de isomerización esquelética de 1-buteno.

En el documento WO2013/014081, es estudiado SUZ-4 para la reacción de metanol a olefina. Este documento desvela la posibilidad de vaporizar el catalizador a una temperatura de al menos 400 °C seguido por una lixiviación,

es decir, un lavado, del sólido vaporizado con una solución ácida acuosa. Se dice que tal tratamiento aumenta la relación Si/Al.

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

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

En el documento EP2348005, es descrito el uso de un catalizador basado en ferrierita para la deshidratación de isobutanol. Se desvela que la ferrierita puede ser usada directamente sin tratamiento adicional o que puede ser usado una vez que se cuece al vapor y se desalumina con un tratamiento ácido.

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

En el documento US5523510, es descrito el uso de un catalizador basado en ferrierita de lavado ácido para la isomerización esquelética de n-olefinas en isoolefinas. Dicho lavado con ácido es llevado a cabo con HCl. En todos los ejemplos, la ferrierita es vaporizada en primer lugar por encima de 400 °C a presión atmosférica antes de lavarse con ácido.

En el documento EP 0 134 333 es descrito un procedimiento 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, es descrito un procedimiento para aumentar la catálisis de un catalizador de zeolita ácida.

En resumen, los catalizadores basados en zeolitas son importantes para la deshidratación de alcoholes, la isomerización esquelética de butenos, MTO y muchas otras reacciones. Para ajustar la relación Si/Al de la zeolita, por lo general es llevada a cabo la desaluminación por medio de vaporización a una temperatura mayor que 400 °C a presión atmosférica seguida por una lixiviación. Sin embargo, tal tratamiento conduce a la formación de aluminio de estructura adicional y la destrucción parcial de la estructura de zeolita que induce diferentes propiedades de difusión. En consecuencia, la selectividad de un catalizador preparado con una zeolita vaporizada y lixiviada por lo general se ve afectada por la vaporización. En el caso particular de FER y SZR (SUZ-4), la vaporización seguida por la lixiviación tiene un impacto aún más fuerte en la selectividad debido a la morfología cristalina en forma de placa de esas estructuras. Sin embargo, FER y SZR son interesantes debido a su muy alta selectividad. Además, esos tipos de estructura son en particular difíciles de sintetizar con una relación atómica Si/Al superior a 35. Por consiguiente, el ajuste de la acidez no es fácil aunque necesario. La presente invención tiene como objeto proporcionar composiciones de catalizador que aborden los inconvenientes de la técnica anterior discutidos con anterioridad y resuelvan el problema.

Sumario de la invención

En particular, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes por el uso de un catalizador a base de aluminosilicato cristalino modificado o zeolita (ambos términos son equivalentes), preferentemente del Tipo de Estructura FER o SZR y que tiene una relación molar de estructura de Si/Al mayor que 10 que muestra una conversión de una sola etapa sustancialmente completa de los alcoholes C₂-C₇ en las olefinas correspondientes.

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

En un aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino así como también un aluminosilicato cristalino modificado obtenido por medio de dicho procedimiento. Dicho aluminosilicato cristalino modificado es, por ejemplo, útil para la preparación de un catalizador que puede ser usado en la conversión de los alcoholes C₂-C₇ en las correspondientes olefinas. En un modo preferente, dicho aluminosilicato cristalino modificado es en particular útil para la deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas de un monoalcohol que tiene al menos cuatro átomos de carbono en olefinas que tienen el mismo número de carbonos. En una aplicación más preferente, dicho monoalcohol es isobutanol, es decir, 2-metil-propan-1-ol.

De acuerdo con un primer aspecto, la invención proporciona un procedimiento de 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 carbonos, el procedimiento comprende las siguientes etapas:

- i.) proporcionar una composición de catalizador;
- 5 ii.) proporcionar una alimentación (A) que comprenda dicho monoalcohol, o dicha mezcla de al menos dos monoalcoholes, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte;
- iii.) poner en contacto dicha alimentación (A) con dicho catalizador en condiciones efectivas para deshidratar al menos una porción de dicho monoalcohol;
- 10 iv.) recuperar un efluente (B) y eliminar el agua, el componente inerte, si lo hubiera, y los alcoholes no convertidos, si los hubiera, para obtener dichas olefinas que tienen el mismo número de carbonos que dicho monoalcohol.

el procedimiento es notable porque dicha composición de catalizador comprende un aluminosilicato cristalino modificado que tiene una acidez entre 350 y 500 $\mu\text{mol/g}$ medida por medio de desorción de amoníaco a temperatura programada, en el que la composición de catalizador es obtenida por medio de un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 15 a) proporcionar un aluminosilicato cristalino que tenga una relación molar de estructura de Si/Al mayor que 10;
- b) opcionalmente moldear y/o calcinar dicho aluminosilicato cristalino;
- c) vaporizar dicho aluminosilicato cristalino, o dicho aluminosilicato cristalino moldeado y/o calcinado:
 - a una temperatura que varía de 100 °C a 380 °C; y
 - 20 – en una atmósfera en fase gaseosa, sin líquido, que contiene de 5% en peso a 100% en peso de vapor, siendo el resto uno o más gases seleccionados entre N_2 , CO_2 , Ar, He, CH_4 , aire o cualquiera de sus mezclas; preferentemente, el aire es seleccionado de aire y aire empobrecido que contiene menos del 10% en peso de oxígeno en base al peso total del aire empobrecido, preferentemente menos del 5% en peso, más preferentemente menos del 1% en peso; y
 - a una presión que varía de 0,2 MPa a 20 MPa; y
 - 25 – a una presión parcial de H_2O de 0,2 MPa a 20 MPa; y
 - dicha vaporización es llevada a cabo durante al menos 30 min y hasta 144 horas.

El contenido de vapor en % en peso está basado en el peso total de la atmósfera en fase gaseosa.

- 30 El procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino evita la formación de defectos en el aluminosilicato cristalino, evita bloquear la porosidad de manera simultánea a una disminución del número efectivo de sitios ácidos. De hecho, ha sido descubierto que una vaporización suave, es decir, una vaporización llevada a cabo a una temperatura máxima de 380 °C y bajo presión, es decir, una presión superior a la presión atmosférica, es en particular beneficiosa para la actividad, la selectividad y la regenerabilidad del catalizador preparado con dicho aluminosilicato cristalino modificado. Se ha descubierto en particular que el aluminosilicato cristalino modificado que es preparado de acuerdo con la receta mencionada con anterioridad presenta propiedades ácidas que son en particular adecuadas para la deshidratación de monoalcohol o de mezclas de alcoholes que tienen de 2 a 7 átomos de carbono, así como también para la deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas de uno o más monoalcoholes en olefinas con el mismo número de carbonos. Tal aluminosilicato cristalino modificado tiene una acidez suficiente para llevar a cabo la reacción de deshidratación con una buena actividad sin ser demasiado ácido, para de ese modo mantener una selectividad adecuada hacia olefinas normales. Por lo tanto, dicho aluminosilicato cristalino modificado es en particular útil, por ejemplo, en la preparación de un catalizador que puede ser usado para la deshidratación del alcohol en las correspondientes olefinas que tienen el mismo número de carbonos, dicho monoalcohol preferentemente es etanol, isobutanol, es decir, 2-metil-propan-1-ol.
- 35
- 40

Preferentemente, pueden ser usadas una o más de las siguientes características para definir mejor el procedimiento inventivo para la modificación de un aluminosilicato cristalino:

- 45 – La etapa c) de vaporización de dicho aluminosilicato cristalino es llevada a cabo a una temperatura de al menos 200 °C, preferentemente al menos 250 °C.
- La etapa c) de vaporización de dicho aluminosilicato cristalino es llevada a cabo a una temperatura de 350 °C como máximo.
- La etapa c) de vaporización de dicho aluminosilicato cristalino es llevada a cabo a una presión que varía de 0,2 a 2 MPa, más preferentemente de 0,2 a 1,5 MPa.
- 50

- La etapa c) de vaporización de dicho aluminosilicato cristalino es llevada a cabo a una presión parcial de H₂O de 0,3 a 1,0 MPa.
- No es llevado a cabo ningún tratamiento de lixiviación ni antes de la etapa a) ni tras la etapa c) para mantener constante la concentración de aluminio en el aluminosilicato cristalino modificado;
- 5 – Es llevada a cabo una etapa de lavado o intercambio iónico con, por ejemplo, un metal alcalino o sales de NH₄ tras la etapa c) o antes de la etapa b).
- Es llevada a cabo una etapa de calcinación del producto obtenido tras la etapa c) o antes de la etapa b).
- Una etapa de recuperación de dicho aluminosilicato cristalino modificado es llevada a cabo tras la etapa c) o después de cualquiera de las otras etapas opcionales.
- 10 – El aluminosilicato cristalino modificado es una zeolita de anillo de 10 miembros preferentemente del Tipo de Estructura FER, MWW, EUO, MFS, ZSM-48, MTT, MFI, MEL, TON o SZR y es elegida preferentemente entre ferrierita, FU-9, ISI-6, NU-23, Sr-D, ZSM-35, ZSM-57 o SUZ-4 o cualquiera de sus mezclas.
- El aluminosilicato cristalino modificado tiene una relación molar de estructura de Si/Al que varía de 10 a 100, preferentemente de 10 a 65, más preferentemente de 20 a 50, más preferentemente de 21 a 30.
- 15 – El aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido en metales de transición o cationes de los mismos menor que 1000 ppm en peso, preferentemente medido por medio del procedimiento 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 sus cationes son en particular perjudiciales para la selectividad del catalizador porque catalizan la formación de hidrocarburos pesados.
- 20 – El aluminosilicato cristalino modificado obtenido por dicho procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino tiene una acidez entre 350 y 525 $\mu\text{mol/g}$ preferentemente entre 400 y 500 $\mu\text{mol/g}$ medida por medio de desorción de amoníaco a temperatura programada.
- El procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino es notable porque dicho aluminosilicato cristalino tiene la forma (m-esferas por secado por atomización o gotitas, comprimidos, extruidos: trilóbulos, cuadrilóbulos, cilindros) preferentemente en extruidos de cuadrilóbulos antes de cualquiera de las etapas a) a c)
- 25 – un aglutinante preferentemente es un aglutinante de sílice, AlPO₄, arcilla, una zirconio o un óxido de titanio más preferentemente es sílice, SiO₂, es decir, dicho aglutinante contiene al menos 99,5% de SiO₂ con una concentración máxima de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo de 1000 ppm en peso, preferentemente 500 ppm en peso, más preferentemente 200 ppm en peso.
- 30 – Dicho aluminosilicato cristalino es moldeado o extruido antes de cualquiera de las etapas a) a c) con un aglutinante seleccionado entre AlPO₄, arcilla, zirconio, óxido de titanio o sílice, más preferentemente el aglutinante comprende o es sílice.
- El procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino es notable porque preferentemente tras la etapa c) es llevada a cabo una etapa adicional de conformación o extrusión preferentemente en cuadrilóbulos con un
- 35 – aglutinante que preferentemente es un aglutinante de sílice, AlPO₄, arcilla, zirconio o un óxido de titanio, más preferentemente es sílice, SiO₂, es decir, dicho aglutinante contiene al menos 99,5% de SiO₂ con una concentración máxima de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo de 1000 ppm en peso, preferentemente 500 ppm en peso, más preferentemente 200 ppm en peso.
- El producto obtenido tras la etapa c) es moldeado o extruido de manera adicional con un aglutinante
- 40 – seleccionado entre AlPO₄, arcilla, zirconio, óxido de titanio o sílice, preferentemente el aglutinante comprende o es sílice.
- El aglutinante es seleccionado para que comprenda al menos 85% en peso de sílice en base al peso total del aglutinante, preferentemente al menos 99,5% en peso.
- El aglutinante es seleccionado para que comprenda menos de 1000 ppm en peso en base al peso total del
- 45 – aglutinante de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo, preferentemente menos de 500 ppm en peso, más preferentemente menos de 200 ppm en peso.
- Dicha vaporización de la etapa c) es llevada a cabo sobre un aluminosilicato cristalino moldeado o extruido *in situ* antes de la etapa iii.) De dicho procedimiento de deshidratación de un monoalcohol para obtener dicho catalizador.
- 50 – El procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino además es notable porque preferentemente no ha sido llevada a cabo ninguna vaporización a una temperatura mayor que 380 °C ni lixiviación sobre dicho aluminosilicato cristalino antes de ser usado, por ejemplo, en la deshidratación de un monoalcohol en olefinas

que tienen el mismo número de carbonos.

- 5 – El procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino además es notable porque es un procedimiento versátil: puede ser llevado a cabo *in situ* o *ex situ*. Dicho procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino preferentemente puede ser llevado a cabo sobre un catalizador que comprende el aluminosilicato cristalino a modificar. Dicho procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino puede ser llevado a cabo más preferentemente en un catalizador que comprende el aluminosilicato cristalino a modificar ya cargado y antes de su uso, por ejemplo, en un procedimiento de deshidratación de un monoalcohol. De manera alternativa, dicho procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino puede ser llevado a cabo en el aluminosilicato cristalino a modificar antes de su incorporación y/o antes del moldeo en un catalizador.
- 10 – El procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, además es notable porque dichas condiciones efectivas para la deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas de un monoalcohol en olefinas que tienen el mismo número de carbonos son cualquier combinación de:
 - 15 – Condiciones de funcionamiento adiabáticas o isotérmicas o cualquiera de las condiciones intermedias entre la adiabática y la isotérmica que incluyen, por ejemplo, compensación térmica parcial o recalentamiento intermedio; y/o
 - Una temperatura de entrada que varía de 200 °C a 500 °C, preferentemente de 225 °C a 450 °C, lo más preferentemente de 250 °C a 400 °C; y/o
 - 20 – Una presión que varía de 0,5 bar a 15 bar absolutos (50 kPa a 1,5 MPa) preferentemente de 0,5 bar a 10 bar absolutos (50 kPa a 1,0 MPa) lo más preferentemente de 1,2 a 9 bar absolutos (0,12 MPa a 0,9 MPa); y/o
 - Una Velocidad Espacial Horaria en Peso (WHSV) que varía de 1 a 30 h⁻¹, preferentemente de 2 a 21 h⁻¹, más preferentemente de 3 a 9 h⁻¹, en la que la WHSV representa el caudal en peso de dicho monoalcohol en la entrada del reactor dividido por la masa del catalizador en dicho reactor; y/o
 - 25 – Dicha alimentación (A) tiene una presión parcial de alcoholes de 0,1 a 15 bar absolutos (0,01 MPa a 1,5 MPa) más preferentemente de 0,5 a 9 bar absolutos (0,05 MPa a 0,9 MPa).
- el procedimiento de deshidratación de un monoalcohol además es notable porque dichos monoalcoholes tienen al menos cuatro átomos de carbono y como máximo cinco átomos de carbono y porque dicha deshidratación de un monoalcohol es llevada a cabo junto con una isomerización esquelética.
- 30 – el procedimiento de deshidratación de un monoalcohol además es notable porque dicho monoalcohol es isobutanol, es decir, 2-metil-propan-1-ol que es convertido en n-butenos e isobuteno.

Ha sido descubierto que dichos aluminosilicatos modificados son en particular adecuados para la deshidratación de alcoholes. En particular, los intervalos de acidez descritos con anterioridad son perfectamente adecuados para tener una actividad catalítica suficiente mientras se mantiene la selectividad a un nivel suficiente.

- 35 El procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino es en particular versátil. La vaporización puede ser aplicada directamente después de la síntesis del aluminosilicato cristalino o puede ser aplicada una vez que el catalizador ha sido formado o extruido con un aglutinante. Dicho procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino también puede ser llevado a cabo *in situ*, es decir, una vez cargado el catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino 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 llevar a cabo la vaporización bajo presión. Los fabricantes de catalizadores no tienen necesariamente las instalaciones para llevar a cabo una vaporización bajo presión, pero aún es posible preparar dicho aluminosilicato cristalino modificado *in situ* de la unidad de deshidratación y opcionalmente isomerización.
- 40

- 45 Además, ha sido descubierto que el procedimiento de modificación de un aluminosilicato conduce a propiedades mejoradas. Sin querer estar sujeto a ninguna teoría, se supone que una vaporización a baja temperatura asociada con un aumento de la presión parcial durante la vaporización y la ausencia de cualquier lixiviación es en particular beneficiosa para la actividad y la selectividad del aluminosilicato cristalino modificado. Por lo tanto, para mantener la buena actividad y selectividad, debe ser evitada cualquier vaporización adicional a alta temperatura o cualquier lixiviación adicional.

Descripción detallada de la invención

- 50 Los términos “catalizador” y “composición de catalizador” son usados de manera intercambiable y se refieren a una composición que comprende un aluminosilicato cristalino y un aglutinante. De acuerdo con la invención, la composición de catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado comprende un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico. La composición de catalizador comprende de 5 a 95% en peso en base al peso total del catalizador de aluminosilicato cristalino, preferentemente de 10 a 90% en peso, más

preferentemente al menos 20 a 80% en peso incluso más preferentemente de 30 a 70% en peso. En una realización preferente, el aluminosilicato cristalino o el aluminosilicato cristalino modificado del Tipo de Estructura FER es un aluminosilicato cristalino que de manera ventajosa contiene al menos un anillo de 10 miembros en la estructura basada en átomos de T, es decir, en los átomos de Al y Si contenidos en dicho anillo. La familia de Tipo de Estructura 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. Preferentemente, el aluminosilicato cristalino modificado del Tipo de Estructura FER es ferrierita. El procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino no cambia el Tipo de Estructura FER.

La relación molar de la estructura de Si/Al del aluminosilicato cristalino modificado puede ser al menos 11, preferentemente al menos 15, más preferentemente al menos 20, incluso más preferentemente al menos 21, lo más preferentemente al menos 22, e incluso lo más preferentemente al menos 25. Preferentemente, la relación molar de estructura de Si/Al del aluminosilicato cristalino modificado puede ser como máximo 150, preferentemente como máximo 100, más preferentemente como máximo 75, incluso más preferentemente como máximo 65, lo más preferentemente como máximo 55 e incluso más preferentemente como máximo 35. En una realización preferente, la relación molar del estructura de Si/Al del aluminosilicato cristalino modificado puede variar de 11 a 150, preferentemente de 15 a 100, más preferentemente de 20 a 100, incluso más preferentemente de 20 a 75, y en particular de 25 a 35. En una realización preferente, la relación molar de la estructura de Si/Al del aluminosilicato cristalino modificado está en el intervalo de 10 a 65. De manera ventajosa, el aluminosilicato cristalino modificado muestra una alta cristalinidad de su fase de zeolita, dicha cristalinidad 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 está evidenciada a través de los patrones de difracción de rayos X (menos del 20% de la 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 preferente, dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido en metales de transición redox o cationes de los mismos menor que 1000 ppm en peso, dichos metales de transición pertenecen a una de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica. Preferentemente, dichos metales son Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Mn, Ti, Zn, V, Cr, Ru, Rh, Cd, Pt, Pd, Au, Zr. Preferentemente, dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido en metales o cationes de los mismos como fue definido con anterioridad menor que 500 ppm en peso, más preferentemente menor que 200 ppm en peso, lo más preferentemente menor que 100 ppm en peso, en particular menor que 50 ppm en peso medido por medio de ejemplo por el procedimiento ASTM UOP961-12.

En otra realización específica, el catalizador que comprende un aluminosilicato cristalino modificado puede comprender un aglutinante, preferentemente un aglutinante inorgánico. El aglutinante es seleccionado de manera tal que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en el procedimiento de deshidratación de la invención. El aglutinante es un material inorgánico seleccionado de arcillas, sílice, silicato metálico, óxidos metálicos (tales como ZrO_2), aglutinantes de aluminofosfato, en particular, aluminofosfato amorfo estequiométrico o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos. Es deseable proporcionar un catalizador que tenga buena resistencia al aplastamiento. Esto se debe a que, en el uso comercial, es deseable evitar que el catalizador se descomponga en materiales en forma de polvo. Tales aglutinantes de arcilla u óxido han sido empleados normalmente sólo para mejorar la resistencia al aplastamiento del catalizador. Preferentemente, dicho aglutinante es seleccionado del grupo que consiste en arcillas, sílice, óxido de titanio, aluminofosfato, óxido de titanio-sílice. Un aglutinante en particular preferente 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. De manera típica, el contenido de aglutinante puede variar entre el 5 y el 95% en peso, de manera más típica entre 20 y 85% en peso, en base al peso de la composición de catalizador. Por medio de la adición de un aglutinante a la composición de catalizador, este último puede ser formulado en gránulos, extruirse en otras formas o formarse en esferas o un polvo secado por aspersión. El aglutinante es seleccionado preferentemente para que comprenda al menos 85% en peso de sílice en base al peso total del aglutinante, preferentemente al menos 90% en peso, más preferentemente al menos 95% en peso incluso más preferentemente al menos 99% en peso y lo más preferentemente al menos 99,5% en peso. El aglutinante es seleccionado preferentemente para que comprenda menos de 1000 ppm en peso en base al peso total del aglutinante de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo, preferentemente menos de 500 ppm en peso, más preferentemente menos de 200 ppm en peso.

El aluminosilicato cristalino modificado puede estar en forma de H. La forma de H de un aluminosilicato cristalino modificado del Tipo de Estructura 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, lo que da como resultado la siguiente secuencia $-[Al-O(H)-Si]-$. En la presente invención, el aluminosilicato cristalino modificado puede estar esencialmente en forma de H, lo que significa que contiene menos de 1000 ppm en peso de la cantidad total de iones alcalinos e iones alcalinotérreos. En otra realización, el aluminosilicato cristalino modificado está parcialmente en forma de H. Esto significa que en dicho aluminosilicato cristalino modificado parte de los átomos de hidrógeno unidos a átomos de oxígeno en la siguiente secuencia $-[Al-O(H)-Si]-$ está sustituido por iones metálicos, preferentemente iones alcalinos, iones alcalinotérreos o iones de plata. Preferentemente, los iones alcalinos o alcalinotérreos pueden ser Na, K, Cs, Li, Mg o Ca medidos por medio de análisis químico con, por ejemplo, el

procedimiento ASTM UOP961-12.

Dicho procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino es en particular notable porque, preferentemente, no es llevada a cabo lixiviación. El término lixiviación abarcará cualquier tratamiento de un sólido con un medio ácido (inorgánico u orgánico) o un agente complejante capaz de eliminar el aluminio de la estructura de aluminosilicato cristalino o preferentemente aluminio de estructura adicional (EFAL).

Como ejemplo no limitativo, dicho medio ácido y/o dicho agente complejante usado en el tratamiento de lixiviación comprenderá 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 nitrilotriacético, ácido hidroxietilendiaminotriacético, ácido etilendiaminotetraacético, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico o una sal de tal ácido (por ej., la sal de sodio) o una mezcla de dos o más de tales ácidos o sales. Los ácidos inorgánicos, tal como los ácidos nítrico o los ácidos halógenos, también están incluidos en el significado de medio ácido. El agente complejante abarcará cualquier molécula orgánica capaz de formar un complejo con aluminio y preferentemente forma un complejo soluble en agua con aluminio para eliminar el aluminio y preferentemente el aluminio de estructura adicional (EFAL). Un agente complejante en particular preferente puede comprender una amina, preferentemente ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o una sal del mismo, en particular la sal de sodio del mismo. El término agente complejante incluirá también medio ácido orgánico, pero no solo eso. Los expertos en la técnica pueden reconocer el medio orgánico capaz de eliminar el aluminio o EFAL de un aluminosilicato cristalino. Como orientación, puede ser propuesto que dicho medio orgánico se refiere a moléculas orgánicas capaces de formar un complejo con el aluminio y preferentemente forma un complejo soluble en agua con el aluminio para eliminar el aluminio o EFAL, es decir, para eliminar al menos 5 % en peso, preferentemente 10% en peso del aluminio o EFAL presente en el aluminosilicato cristalino. También será evidente que dicho aluminosilicato cristalino modificado preferentemente no se lixivia más antes de su uso, por ejemplo, en el procedimiento de deshidratación de monoalcoholes.

En una realización opcional, el procedimiento de modificación de un aluminosilicato cristalino abarca calcinaciones opcionales. Dichas calcinaciones son llevadas a cabo para quemar el componente orgánico que pueda estar presente en el aluminosilicato cristalino pero en condiciones que eviten la formación de aluminio pentaédrico. En particular, en la entrada del reactor de calcinación, el gas de calcinación debe contener menos de 1000 ppm en peso de agua. Por lo tanto, incluso si el aluminosilicato cristalino contiene agua intersticial, la presencia de agua dentro del reactor de calcinación es suficientemente baja para evitar una vaporización parcial 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 ser llevadas a cabo a presión atmosférica o de manera alternativa a una presión de hasta 0,9 MPa. 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 en las condiciones de calcinación pero que no conducen a la deposición de ninguna molécula tales como el coque en el aluminosilicato cristalino. Las calcinaciones pueden ser llevadas a cabo de manera alternativa con aire empobrecido o el gas de calcinación puede contener menos del 10% en peso de oxígeno o preferentemente menos del 5% en peso o incluso menos del 1% en peso de oxígeno, en base al peso total del aire empobrecido, para evitar la fuga térmica cuando las moléculas orgánicas son quemadas durante las calcinaciones. De hecho, en el aire empobrecido, el contenido de oxígeno está basado en el peso total de dicho aire empobrecido. Las calcinaciones opcionales pueden ser llevadas a cabo a una temperatura no superior a 600 °C, preferentemente 550 °C, lo más preferentemente 500 °C, y con un aumento de temperatura de menos de 10 °C/min, preferentemente menos de 1 °C/min., lo más preferentemente a 0,5 °C/min, durante un período de al menos 30 min, preferentemente al menos 2 horas y como máximo 48 horas y bajo un flujo de gas que contiene como máximo 1000 ppm de volumen de agua medido en la entrada del reactor de calcinación. Las calcinaciones opcionales pueden ser llevadas a cabo *in situ* o *ex situ*, es decir, las calcinaciones pueden ser aplicadas directamente después de la síntesis del aluminosilicato cristalino o después del procedimiento de modificación del aluminosilicato cristalino o pueden ser aplicadas una vez que el catalizador ha sido formado o extruido con un aglutinante. Dichas calcinaciones opcionales también pueden ser llevadas a cabo *in situ*, es decir, una vez que el catalizador 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 de deshidratación.

Preferentemente, el monoalcohol o la mezcla de al menos dos monoalcoholes tienen 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. Preferentemente, los monoalcoholes se proporcionan a partir de la fermentación de la biomasa o la gasificación de la biomasa a gas de síntesis seguido por una síntesis de Fischer-Tropsch modificada.

Preferentemente, los alcoholes pueden 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 una mezcla de los mismos, a condición de que la mezcla contenga alcoholes que tengan el mismo número de átomos de carbono o que opcionalmente presenten 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 preferentemente, el alcohol

puede ser seleccionado de alquilo C₂-C₄ sustituido con un grupo hidroxilo o una mezcla del mismo a condición de que los alcoholes contenidos en la mezcla tengan el mismo número de átomos de carbono. De manera ventajosa, la invención es de interés para 1-butanol, 2-butanol, isobutanol o mezclas de los mismos, a condición de que la mezcla contenga alcoholes que tengan el mismo número de átomos de carbono. En particular, es usada una mezcla de butanol, preferentemente es usado 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 fluidizado. Un reactor de lecho fluido típico es uno del tipo FCC usado para el craqueo catalítico de lecho fluidizado en las refinerías de petróleo. Un reactor de lecho móvil típico es del tipo de reformado catalítico continuo. La deshidratación puede ser llevada a cabo de manera continua en una configuración de reactor de lecho fijo por el uso de varios reactores en serie de tamaños iguales o diferentes o un par de reactores "oscilantes" paralelos. Ha sido hallado que los diversos catalizadores preferentes de la presente invención exhiben una alta estabilidad. Esto permite que el procedimiento de deshidratación sea llevado a cabo 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. El catalizador de la presente invención también puede ser regenerado varias veces.

Como una realización preferente, el procedimiento de deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes puede ser llevado a cabo a una presión que varía de 0,5 a 30 bar absolutos (50 kPa a 3 MPa), de manera ventajosa de 0,5 a 15 bar absolutos (50 kPa a 1,5 MPa), de manera ventajosa de 0,5 a 10 bar absolutos (50 kPa a 1 MPa). De manera ventajosa, la presión parcial del alcohol es menor que 5 bar absolutos (0,5 MPa) y de manera más ventajosa de 0,5 a 9 bar absolutos (0,05 MPa a 0,9 MPa), preferentemente menor que 8 bar absolutos (0,8 MPa) y más preferentemente menor que 7 bar absolutos (0,7 MPa).

Como realización preferente, el procedimiento de deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes puede ser llevado a cabo a una temperatura que varía de 200 °C a 500 °C, de manera más ventajosa de 225 °C a 450 °C., y preferentemente 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 niveles de conversión suficientemente altos. En el caso de reactores de lecho fluidizado: (i) para lechos fluidizados estacionarios sin circulación de catalizador, la temperatura de reacción es sustancialmente homogénea en todo el lecho del catalizador; (ii) en el caso de lechos fluidizados circulantes donde el catalizador circula entre una sección de reacción de conversión y una sección de regeneración del catalizador, dependiendo del grado de retromezclado del catalizador, la temperatura en el lecho de catalizador se acerca a condiciones homogéneas (mucho retromezclado) o se acerca al tapón condiciones de flujo (casi sin retromezclado) y, por lo tanto, quedará instalado un perfil de temperatura decreciente a medida que avanza la conversión. En el caso de reactores de lecho fijo o de lecho móvil, quedará instalado un perfil de temperatura decreciente a medida que avanza la conversión del alcohol. Para compensar la caída de temperatura y, en consecuencia, disminuir la actividad del catalizador o acercarse al equilibrio termodinámico, puede ser introducido calor de reacción por el uso de varios lechos de catalizador en serie con el calentamiento del efuente del reactor desde el primer lecho a temperaturas más altas y por medio de la introducción del efuente calentado en un segundo lecho de catalizador, etc. Cuando son usados reactores de lecho fijo, puede ser usado un reactor multitubular donde el catalizador es cargado en tubos de pequeño diámetro que son instalados en la carcasa del reactor. En el lado de la carcasa, es introducido un medio de calentamiento que proporciona el calor de reacción requerido por medio de transferencia de calor a través de la pared de los tubos del reactor al catalizador.

Como una realización preferente, el procedimiento de deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes puede ser llevado a cabo con una velocidad espacial por hora en peso que varía de 0,1 h⁻¹ a 20 h⁻¹, preferentemente de 0,5 h⁻¹ a 10 h⁻¹, más preferentemente de 1 h⁻¹ a 9 h⁻¹. La WHSV representa el caudal en peso del monoalcohol a la entrada del reactor dividido por la masa del catalizador en dicho reactor.

El efuente del procedimiento de deshidratación y la isomerización esquelética simultáneas esencialmente comprende agua, olefina, un componente inerte (si lo hubiera) y monoalcohol no convertido. Se supone que dicho monoalcohol no convertido es lo más bajo posible. La olefina es recuperada por los medios habituales de fraccionamiento. De manera ventajosa, el componente inerte, si lo hubiera, se recicla en la alimentación (A) así como también el alcohol no convertido, si lo hubiera.

Los componentes inertes, si los hubiera, son cualquier componente a condición de que no exista un efecto adverso sobre el catalizador que comprende el aluminosilicato cristalino modificado. La deshidratación de un monoalcohol es una reacción endotérmica; el componente inerte puede ser usado para llevar energía al reactor. Por ejemplo, los componentes inertes pueden ser seleccionados entre agua, hidrocarburos saturados que tienen hasta 10 átomos de carbono, naftenos, nitrógeno y CO₂. Un ejemplo de componentes inertes puede ser cualquier compuesto saturado individual, una mezcla sintética de compuestos saturados individuales, así como también algunas corrientes de refinería equilibradas como nafta pura, butanos, etc. De manera ventajosa, es un hidrocarburo saturado o una mezcla de hidrocarburos saturados que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, de manera más ventajosa tiene de 4 a 6 átomos de carbono y preferentemente pentano. Las proporciones en peso de alcoholes, agua y componente inerte respectivamente son, por ejemplo, 5-100/ 0-95/ 0-95, siendo el total 100.

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

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

En una realización preferente, el presente procedimiento de deshidratación es llevado a cabo con una mezcla de butanol como monoalcohol, preferentemente isobutanol, y la mezcla de olefinas producida comprende al menos 80% en peso de buteno e isómeros del mismo, preferentemente al menos 90%, más preferentemente al menos 95% en peso, lo más preferentemente al menos 98% en peso. Además, la selectividad en n-butenos puede ser de al menos 65% en peso en base a la cantidad total de buteno e isómeros del mismo contenidos en la mezcla de olefinas producidas, preferentemente al menos 70% en peso.

En otro aspecto de la presente invención, la mezcla de olefinas producida por el procedimiento de deshidratación de un monoalcohol puede ser usado como material de partida para reacciones posteriores tales como la producción de propileno por medio de procedimiento de metátesis, la producción de butadieno por medio de deshidrogenación, oligomerización, así como también para la producción de combustibles de transporte, monómeros y aditivos para combustibles. La mezcla de olefinas producida de acuerdo con el presente procedimiento también puede reemplazar el uso de refinado como es definido en el documento US4282389 en las refinerías o en plantas petroquímicas. La aplicación más típica de una mezcla que contiene isobuteno es la conversión de dicho isobuteno en éteres (MTBE y ETBE), en t-butilalcohol (TBA) u oligómeros (por ej., di/tri-iso-butenos), todos estos componentes de la gasolina. Los oligómeros superiores de isobuteno pueden ser usados para aplicaciones de combustible para aviones. El isobuteno de alta pureza además puede ser obtenido por medio de la descomposición de éteres (craqueo inverso) o TBA (deshidratación). El isobuteno de alta pureza encuentra aplicaciones en la producción de caucho butílico, poliisobuteno, metacrilato de metilo, isopreno, resinas de hidrocarburos, t-butil-amina, alquil-fenoles 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 no o solo en un grado limitado durante la oligomerización, dichos n-butenos tienen aplicaciones en la producción de sec-butanol, alquilato (adicción de isobutano a butenos), poligasolina, oxo-alcoholes y propileno (metátesis con etileno o auto-metátesis entre but-1-eno y but-2-eno). Por medio de superfraccionamiento o destilación extractiva o separación absorbiva puede ser aislado el but-1-eno de la mezcla de n-butenos. El but-1-eno es usado como comonomero para la producción de polietilenos, para polibut-1-eno y n-butil-mercaptano. Se trata de un catalizador de isomerización que se encuentra en la columna de destilación y convierte continuamente el but-1-eno en but-2-eno, es un componente más pesado que el but-1-eno. Al hacerlo, se produce un producto de fondo rico en but-2-eno y un producto superior pobre en but-1-eno y rico en isobuteno. El producto de fondo puede ser usado como es descrito con anterioridad. 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 superior puede ser superfraccionado de manera adicional en isobuteno sustancialmente puro y but-1-eno puro o el isobuteno puede ser aislado por medio de la formación de éteres o TBA que posteriormente se descompone en isobuteno puro. La corriente rica en n-butenos puede ser usada para la producción de butadieno por medio de deshidrogenación o deshidrogenación oxidativa o enviar a una unidad de alquilación para producir bioalquilato. La mezcla de isobuteno y butenos puede ser enviada a un craqueo catalítico que es selectivo hacia olefinas ligeras en el efluente, el procedimiento comprende poner en contacto dicha mezcla de isobuteno y butenos con un catalizador apropiado para producir un efluente con un contenido de olefinas de peso molecular menor que el de la materia prima. Dicho catalizador de craqueo puede ser una silicalita (tipo MFI o MEL) o un P-ZSM5.

Procedimientos analíticos

La medición de la acidez del aluminosilicato cristalino o del aluminosilicato modificado puede ser llevada a cabo por medio de la desorción térmica del amoniaco. Puede ser usado un procedimiento conocido en la técnica adecuado para cuantificar los sitios ácidos. Por ejemplo, puede ser usado el procedimiento descrito en el procedimiento ASTM D4824-13. La cantidad de amoniaco que luego es determinada por medio de este procedimiento en centímetros cúbicos por gramos puede ser convertida con facilidad en $\mu\text{mol/g}$.

De manera alternativa, la medición de la cantidad de sitios ácidos puede ser llevada a cabo, por ejemplo, por medio de la desorción de amoniaco programada por temperatura de acuerdo con el siguiente procedimiento. La desorción de amoniaco con temperatura programada es llevada a cabo en una celda Pyrex[®] Pyrex[®] que contiene aproximadamente 0,4 g de muestra en forma de la fracción de malla 35 a 45. La celda es colocada en un horno del AUTOCHEM II 2920 equipado con detector TCD y son llevadas a cabo las siguientes etapas:

Activación: esta etapa es llevada a cabo con un caudal de He seco (sobre tamiz molecular, por ej., 3A o 4A) de 50 cm^3/min ($< 0,001\%$ de agua). La temperatura es aumentada de temperatura ambiente a 600 °C con una velocidad de 10 °C/min. A continuación, la temperatura es mantenida a 600 °C durante 1 hora. A continuación, la temperatura es reducida a 100 °C a una velocidad de 10 °C/min.

Saturación: esta etapa es llevada a cabo a 100 °C. Durante una primera hora, el sólido es puesto en contacto

con un flujo de 30 cm³/min de una mezcla seca (sobre tamiz molecular por ej. 3A o 4A, < 0,001% de agua) de 10% en peso de NH₃ diluido en He. Luego, durante las siguientes 2 horas, el sólido es puesto en contacto con un caudal de 50 cm³/min de He seco (sobre tamiz molecular, por ej., 3A o 4A, < 0,001% de agua) para eliminar el NH₃ fisisorbido.

- 5 *Análisis:* esta etapa es llevada a cabo bajo un flujo de 50 cm³/min de He secado (sobre tamiz molecular, por ej., 3A o 4A, < 0,001% de agua). La temperatura es aumentada a 600 °C con una velocidad de 10 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura de 600 °C, se mantiene durante 1 hora. Luego, la celda es enfriada y pesada.

10 *Cálculo:* La cantidad de NH₃ desorbido del sólido se referencia al peso de la muestra por medio de la integración de la superficie debajo de la curva TCD y el reporte a una curva de calibración. La cantidad de NH₃ desorbido 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 de estructura de Si/Al en el catalizador, en el aluminosilicato cristalino modificado o en el aluminosilicato cristalino puede ser llevada a cabo por medio de cualquier técnica adecuada conocida en la técnica. Por ejemplo, puede ser llevada a cabo por medio del procedimiento ASTM UOP961-12.

- 15 De manera alternativa, la medición de la relación molar de estructura de Si/Al en el catalizador, en el aluminosilicato cristalino modificado o en el aluminosilicato cristalino puede ser determinada por el uso de RMN ²⁹Si MAS en estado sólido. Todos los espectros de RMN ²⁹Si MAS en estado sólido fueron registrados en un espectrómetro Bruker DRX500 (pulso de 45°, retardo de relajación 7 segundos, rotor 4 mm). Para muestras de zeolita de bajo defecto, un átomo de aluminio siempre estará rodeado por cuatro siliconas. Los espectros de RMN ²⁹Si MAS de zeolitas de aluminosilicato de manera típica dan una serie de picos que corresponden a tetraedros de SiO₄ en cinco posibles entornos diferentes correspondientes a diferentes números de tetraedros de AlO₄ conectados al silicio a través del oxígeno. Para simplificar, estos sitios serán denotados ignorando los átomos de oxígeno como Si (4-nAl), donde n es un número de Si en el tetraédrico: 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 por 4. La intensidad de cada resonancia es determinada por deconvolución: Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al), Si(4Al).
- 20
- 25

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

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

Ejemplos

- 30 La relación molar de estructura de Si/Al fue determinada por el uso del procedimiento de medición de RMN ²⁹Si MAS en estado sólido descrito con anterioridad.

La acidez fue medida por el uso del procedimiento de desorción de amoníaco programado por temperatura como fue descrito en los procedimientos analíticos anteriores.

- 35 El procedimiento general para el procedimiento de deshidratación de alcoholes es llevado a cabo de la siguiente manera: Es usado un tubo de reactor de acero inoxidable que tiene un diámetro interno de 10 mm. En el reactor tubular son cargados 10 ml de la composición de catalizador, como gránulos de malla 35 a 45. Los espacios vacíos, antes y después de la composición de catalizador, son llenados con granulados de SiC de 2 mm. El perfil de temperatura es controlado con la ayuda de un termopar colocado dentro del reactor en la parte superior del lecho de catalizador. Antes de la reacción, el catalizador fue tratado previamente en un flujo de nitrógeno a 550 °C durante 2 horas (velocidad de calentamiento 60 °C/h) seguido por enfriamiento hasta la temperatura de reacción. Luego, el nitrógeno es reemplazado por la alimentación en las condiciones operativas indicadas. Las pruebas catalíticas son llevadas a cabo en flujo descendente, en un intervalo de presión de 1,5 a 11 bar, en un intervalo de temperatura de 100 a 500 °C y con una velocidad espacial por hora en peso alcohol que varía de 0,1 a 20 h⁻¹ (kg de producto/ horas X kg de catalizador). El análisis de los productos es llevado a cabo por el uso de una cromatografía de gases en línea.
- 40
- 45

Ejemplo 1

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

Ejemplo 2

- 50 La muestra B fue obtenida por medio de la vaporización de la muestra A con agua desionizada a 300 °C a 8,8 bar durante 24 horas con una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contenía el 100% de vapor (es decir, a una presión de H₂O de 0,88 MPa). La muestra B está caracterizada por tener una acidez de 500 μmol/g.

Ejemplo 3

La muestra C fue obtenida por medio de la vaporización de la muestra A con agua desionizada a 300 °C a 0,88 MPa durante 6 días con una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contenía el 100% de vapor (es decir, a una presión de H₂O de 0,88 MPa). La muestra C está caracterizada por tener una acidez de 400 μmol/g.

5 **Ejemplo 4**

La muestra D fue obtenida por medio de la vaporización de la muestra A con agua desionizada a 350 °C a 0,88 MPa durante 24 horas con una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contenía el 100% de vapor (es decir, a una presión de H₂O de 0,88 MPa). La muestra C está caracterizada por tener una acidez de 425 μmol/g.

10 **Ejemplo 5**

La muestra E fue obtenida por medio de la vaporización de la muestra A de acuerdo con un procedimiento estándar: vaporización con agua desionizada a 600 °C bajo presión atmosférica durante 6 horas con una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) de 0,5 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contenía el 100% de vapor. La muestra E está caracterizada por tener una acidez de 300 μmol/g.

15 **Ejemplo 6**

La muestra F fue obtenida por medio de la vaporización de la muestra A de acuerdo con un procedimiento estándar: vaporización con agua desionizada a 300 °C bajo presión atmosférica durante 24 horas con una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) de 7,9 h⁻¹ y bajo una atmósfera que contenía el 100% de vapor. La muestra F está caracterizada por tener una acidez de 550 μmol/g.

20 **Ejemplo 7 (comparación)**

Los catalizadores descritos en los ejemplos 1 a 5 fueron triturados y tamizados (malla 35 a 45) para cargar 10 ml en un reactor de lecho fijo. A continuación, los catalizadores fueron sometidos a pruebas de deshidratación con isobutanol. Las condiciones de prueba fueron una presión de 0,3 MPa, una temperatura entre 250 y 350 °C (isotérmica) y una velocidad espacial por hora en peso de isobutanol (WHSV) de 7 h⁻¹. El isobutanol fue diluido con H₂O, la relación iBuOH/H₂O = 95/5. Los resultados obtenidos a 300 °C y 350 °C fueron presentados en la Tabla 1.

Tabla 1 - Resultados de la prueba de deshidratación de isobutanol en condiciones isotérmicas.

	Temperatura de reacción: 300 °C			Temperatura de reacción: 350 °C		
	Conv. de iBuOH	C ₄ = sel.	nC ₄ = sel.	Conv. de iBuOH	C ₄ = sel.	nC ₄ = 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%

A una temperatura de reacción de 300 °C (Tabla 1), los catalizadores tratados de acuerdo con la presente invención tuvieron una conversión de isobutanol similar pero una selectividad mejorada hacia butenos lineales en comparación con el catalizador de base (Muestra A). La muestra comparativa E tuvo menor conversión y menor selectividad mientras que la muestra comparativa F fue similar al catalizador de base (Muestra A). A una temperatura de reacción de 350 °C (Tabla 1), los catalizadores tratados de acuerdo con la presente invención tuvieron una conversión de isobutanol similar pero una selectividad mejorada hacia butenos lineales en comparación con el catalizador de base (Muestra A) mientras que las muestras comparativas E y F fueron mucho menos selectivas.

35 **Ejemplo 8 (comparación)**

La muestra A y la muestra B fueron probadas en condiciones adiabáticas. Las condiciones de prueba fueron una presión de 0,88 MPa, una temperatura de entrada de 350 °C (adiabática) y una velocidad espacial por hora en peso de isobutanol (WHSV) de 7 h⁻¹. Para esta prueba, fueron colocados 200 ml de catalizadores extruidos que habían sido mezclados con 200 ml de SiC en 2 reactores (100 ml de catalizador por reactor). Los reactores fueron instalados en serie con un recalentamiento intermedio. Los resultados obtenidos después de 100 horas en funcionamiento se

presentan en la Tabla 2.

Tabla 2 - Resultados de la prueba de deshidratación de isobutanol en condiciones adiabáticas.

	Conv. de iBuOH	C ₄ = sel.	nC ₄ = 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 las pruebas en condiciones adiabáticas (Tabla 2), los catalizadores tratados de acuerdo con la presente invención tuvieron una conversión de isobutanol similar pero una selectividad mejorada hacia butenos lineales en comparación con el catalizador de base (Muestra A).

Ejemplo 9 (comparación)

Las muestras A, B y D fueron cargadas en 3 reactores de lecho fijo paralelos (acero inoxidable de 316 L, 13 mm de diámetro interno, operación de flujo descendente). 1,5 g de catalizadores extruidos con 200 mm de SiC fueron diluidos. El catalizador fue activado al aire (6 NL/h) a 450 °C (10 °C/min) durante 1 hora. A continuación, los catalizadores fueron sometidos a pruebas de deshidratación de isobutanol bajo estas condiciones: una presión de 0,88 MPa, una temperatura de 300 °C (isotérmica) y una velocidad espacial por hora en peso de isobutanol (WHSV) de 7 h⁻¹. El isobutanol fue diluido con H₂O, la relación iBuOH/H₂O fue de 95/5 p/p. Los resultados obtenidos en estas condiciones, después de 50 horas y después de 300 horas en funcionamiento, se presentan a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3 - Resultados de la prueba de deshidratación de isobutanol en condiciones isotérmicas (300 °C) en diferentes momentos de funcionamiento.

	Tiempo en funcionamiento: 50 horas			Tiempo en funcionamiento: 300 horas		
	Conv. de iBuOH	C ₄ = sel.	nC ₄ = sel.	Conv. de iBuOH	C ₄ = sel.	nC ₄ = 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 horas en funcionamiento (Tabla 3, parte izquierda), los catalizadores tratados de acuerdo con la presente invención tuvieron una conversión de isobutanol similar pero una selectividad mejorada hacia butenos lineales en comparación con el catalizador de base (Muestra A). A mayor tiempo de reacción, a 300 °C (Tabla 3, parte derecha), la conversión de isobutanol obtenida con el catalizador de base (Muestra A) cayó mientras que las muestras preparadas de acuerdo con la invención mantuvieron una alta conversión. Además, los catalizadores tratados de acuerdo con la presente invención retuvieron una mejor selectividad hacia butenos lineales y una mejor estabilidad en comparación con el catalizador de base (muestra A).

Como es mostrado en los presentes ejemplos, los catalizadores de acuerdo con la presente invención tuvieron varias ventajas en comparación con los catalizadores conocidos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, que tiene al menos 2 átomos de carbono y como máximo 7 átomos de carbono en olefinas que tienen el mismo número de carbonos, comprendiendo el procedimiento las siguientes etapas:

- i.) proporcionar una composición de catalizador;
- ii.) proporcionar una alimentación (A) que comprende dicho monoalcohol, o dicha mezcla de al menos dos monoalcoholes, opcionalmente agua, opcionalmente un componente inerte;
- iii.) poner en contacto dicha alimentación (A) con dicho catalizador en condiciones efectivas para deshidratar al menos una porción de dicho monoalcohol;
- iv.) recuperar un efluente (B) y eliminar el agua, el componente inerte, si lo hubiera, y los alcoholes no convertidos, si los hubiera, para obtener dichas olefinas que tienen el mismo número de carbonos que dicho monoalcohol;

caracterizado porque dicha composición de catalizador comprende un aluminosilicato cristalino modificado que tiene una acidez entre 350 y 500 $\mu\text{mol/g}$ medida por medio de desorción de amoniaco a temperatura programada, en el que la composición de catalizador se obtiene por medio de un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- a) proporcionar un aluminosilicato cristalino que tiene una relación molar de estructura de Si/Al mayor que 10 y seleccionada de ferrierita, FU-9, ISI-6, NU-23, Sr-D, ZSM-35, ZSM-57 o SUZ-4 o cualquiera de sus mezclas;
- b) opcionalmente moldear y/o calcinar dicho aluminosilicato cristalino;
- c) vaporizar dicho aluminosilicato cristalino, o dicho aluminosilicato cristalino moldeado y/o calcinado:
 - a una temperatura que varía de 100 °C a 380 °C; y
 - en una atmósfera en fase gaseosa, sin líquido, que contiene de 5% en peso a 100% en peso de vapor, siendo el resto uno o más gases seleccionados de N₂, CO₂, Ar, He, CH₄, aire o cualquiera de sus mezclas; preferentemente, el aire se selecciona de aire y aire empobrecido que contiene menos de 10% en peso de oxígeno en base al peso total del aire empobrecido, preferentemente menos de 5% en peso, más preferentemente menos de 1% en peso; y
 - a una presión que varía de 0,2 a 20 MPa; y
 - a una presión parcial de H₂O de 0,2 MPa a 20 MPa; y
 - siendo dicha vaporización llevada a cabo durante al menos 30 min y hasta 144 horas.

2. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa c) de vaporización de dicho aluminosilicato cristalino se lleva a cabo:

- a una temperatura de al menos 200 °C, preferentemente al menos 250 °C; y/o
- a una temperatura máxima de 350 °C; y/o
- a una presión en el intervalo de 0,2 a 2 MPa, más preferentemente en el intervalo de 0,2 a 1,5 MPa; y/o
- a una presión parcial de H₂O de 0,3 a 1,0 MPa.

3. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** dicho procedimiento para modificar un aluminosilicato cristalino además comprende las siguientes etapas:

- no llevar a cabo ningún tratamiento de lixiviación antes de la etapa b) ni tras la etapa c) para mantener constante la concentración de aluminio en el aluminosilicato cristalino modificado;
- llevar a cabo una etapa opcional de lavado o intercambio iónico con, por ejemplo, un metal alcalino o sales de NH₄ tras la etapa c) o antes de la etapa b);
- llevar a cabo una etapa opcional de calcinación del producto obtenido tras la etapa c) o antes de la etapa b);
- llevar a cabo una etapa opcional de recuperación de dicho aluminosilicato cristalino modificado tras la etapa c).

4. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** dicho aluminosilicato cristalino es moldeado o extruido antes de cualquiera de las etapas a) a c) con un aglutinante seleccionado de AlPO₄, arcilla, zirconio, óxido de titanio o sílice, más preferentemente el aglutinante comprende o es sílice.

5. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicha vaporización de la etapa c) se lleva a cabo sobre un aluminosilicato cristalino moldeado o extruido *in situ* antes de la etapa iii.) de dicho procedimiento de deshidratación de un monoalcohol para obtener dicho catalizador.

6. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el producto obtenido tras la etapa c) es moldeado o extruido de manera adicional con un aglutinante seleccionado de AlPO_4 , arcilla, zirconio, óxido de titanio o sílice, preferentemente el aglutinante comprende o es sílice.
- 5 7. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** el aglutinante es seleccionado para que comprenda:
- al menos 85% en peso de sílice en base al peso total del aglutinante, preferentemente al menos 99,5% en peso; y/o
 - menos de 1000 ppm en peso en base al peso total del aglutinante de aluminio, galio, boro, hierro y/o cromo, preferentemente menos de 500 ppm en peso, más preferentemente menos de 200 ppm en peso.
- 10 8. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que no se ha llevado a cabo ninguna vaporización a una temperatura mayor que 380 °C ni ninguna lixiviación sobre dicho aluminosilicato cristalino antes de la etapa a), y en el que no se ha llevado a cabo adicionalmente ninguna vaporización a una temperatura mayor que 380 °C ni ninguna lixiviación sobre dicho aluminosilicato modificado tras la etapa c).
- 15 9. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene una acidez preferentemente entre 350 y 450 $\mu\text{mol/g}$ medida por medio de desorción de amoníaco a temperatura programada.
- 20 10. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene una relación molar de estructura de Si/Al que varía de 10 a 65.
- 25 11. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** dicho aluminosilicato cristalino modificado tiene un contenido en metales de transición o cationes de los mismos menor que 1000 ppm en peso preferentemente medido por medio del procedimiento ASTM UOP961-12, perteneciendo dichos metales de transición a cualquiera de las columnas 3 a 12 de la Tabla Periódica.
- 30 12. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** dichas condiciones efectivas para deshidratar dicho monoalcohol en dichas olefinas que tienen el mismo número de carbonos son cualquier combinación de:
- condiciones de funcionamiento adiabáticas o isotérmicas o cualquiera de las condiciones intermedias entre ellas, incluyendo, por ejemplo, compensación térmica parcial o recalentamiento intermedio; y/o
 - una temperatura que varía de 200 °C a 500 °C, preferentemente de 225 °C a 450 °C, lo más preferentemente de 250 °C a 400 °C; y/o
 - una presión que varía de 50 kPa a 1,5 MPa, preferentemente de 50 kPa a 1,0 MPa absolutos, lo más preferentemente de 0,12 MPa a 0,9 MPa absolutos; y/o
 - una WHSV que varía de 1 a 30 h^{-1} , preferentemente de 2 a 21 h^{-1} , más preferentemente de 3 a 9 h^{-1} en el que la WHSV representa el caudal en peso de dicho monoalcohol en la entrada del reactor dividido por la masa de la composición de catalizador en dicho reactor; y/o
 - teniendo dicha alimentación (A) una presión parcial de alcoholes de 0,01 MPa a 1,5 MPa, más preferentemente de 0,05 MPa a 0,9 MPa absolutos.
- 35 13. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** dichos monoalcoholes tienen al menos 4 átomos de carbono y **porque** dicha deshidratación de un monoalcohol se lleva a cabo junto con una isomerización esquelética.
- 40 14. Procedimiento de deshidratación de un monoalcohol, o de una mezcla de al menos dos monoalcoholes, de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** dicho monoalcohol es isobutanol y **porque** dicho isobutanol se convierte en n-butenos e isobuteno.
- 50