

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 855 323**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00	(2006.01)	C07C 29/00	(2006.01)
B01J 23/08	(2006.01)		
B01J 23/62	(2006.01)		
B01J 37/02	(2006.01)		
B01J 37/03	(2006.01)		
B01J 37/08	(2006.01)		
B01J 37/18	(2006.01)		
C07C 31/12	(2006.01)		
C07C 31/02	(2006.01)		
B01J 35/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2012** **E 12382262 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2020** **EP 2679303**

54 Título: **Catalizador para la obtención de alcoholes superiores**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2021

73 Titular/es:

**ABENGOA BIOENERGÍA NUEVAS
TECNOLOGÍAS, SA (100.0%)
C/ Energia Solar 1 Campus Palmas Altas
41014 Sevilla, ES**

72 Inventor/es:

**ARJONA ANTOLIN, RICARDO;
SANZ YAGÜE, JUAN LUIS;
CORMA CANOS, AVELINO y
DOMINE, MARCELO EDUARDO**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 855 323 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

Catalizador para la obtención de alcoholes superiores

5 La presente invención se refiere catalizadores derivados de hidrotalcitas que comprenden galio y paladio, así como a su procedimiento de obtención y su uso en reacciones de obtención de alcoholes superiores. Por tanto, la presente invención pertenece al campo de los catalizadores para la obtención de alcoholes superiores.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 La síntesis de alcoholes de peso molecular elevado (conteniendo desde 4 a 8 átomos de carbono) a partir de alcoholes de bajo peso molecular (p. ej. metanol y etanol) ha adquirido considerable interés en los últimos años debido al potencial empleo de estos compuestos oxigenados en la preparación de combustibles de automoción y también aditivos para estos últimos.

15 En particular, el n-butanol (n-ButOH) con una producción mundial de aprox. 4-5 millones de toneladas al año se utiliza principalmente como aditivo para combustibles líquidos, como reactivo químico de partida en la industria del plástico y también como agente extractor en la industria de los aromas y fragancias. El n-butanol es fundamentalmente producido por la vía petroquímica. También son ampliamente conocidos los métodos de producción del n-butanol vía fermentación.

20 Alternativamente, el n-butanol puede obtenerse mediante la conocida reacción de Guerbet que permite convertir un alcohol de bajo peso molecular (p. ej. etanol) en un alcohol lineal o ramificado de mayor peso molecular en presencia de un alcóxido de metal disuelto en el alcohol a ser transformado. Las principales desventajas asociadas a la reacción de Guerbet son: i) la producción de agua, que debe ser eliminada del medio de reacción para favorecer la formación de los compuestos deseados, ii) la producción de ácidos carboxílicos y iii) el uso de catalizadores homogéneos que producen problemas de corrosión en los reactores y de separación final.

25 En la patente US5300695 se describen zeolitas intercambiadas con cationes de K, Na, Ba y Cs entre otros como catalizadores en la condensación de alcoholes de bajo peso molecular, obteniéndose selectividades a iso-butanol del 30-35% a una conversión de metanol del 45%. También se han ensayado varios óxidos básicos conteniendo Cu, comúnmente utilizados en la producción de alcoholes de peso molecular elevado a partir de gas de síntesis (CO/H₂), en reacciones de condensación de metanol y etanol para producir alcoholes de peso molecular elevado, sin embargo con una producción de alcoholes C₄ bastante baja. (US5387570). Otro grupo de catalizadores utilizados son los materiales basados en fosfatos de calcio del tipo hidroxiapatitas (US20070255079). Estos catalizadores se han probado en reactores continuos de lecho fijo a 300°C y tiempos de contacto muy bajos. Los mejores resultados se obtuvieron con materiales con una relación molar Ca/P de 1,5-1,7, con conversiones de etanol del 12% y selectividades a alcoholes C₄ (principalmente iso-butanol) cercanas al 78%. Óxidos de metales alcalino-térreos, particularmente materiales basados en MgO con metales de transición soportados, también se han utilizado para la transformación de etanol en n-butanol.

30 El documento EP2366664 divulga una hidrotalcita modificada con paladio obtenida por coprecipitación de todos los compuestos. En los últimos años han aparecido numerosas publicaciones científicas y patentes sobre el uso de materiales del tipo hidrotalcitas como catalizadores en reacciones de condensación de alcoholes, como la reacción de Guerbet, tanto en sistemas *batch* como en reactores continuos de lecho fijo. Los estudios llevados a cabo con estos óxidos mixtos de Mg y Al revelaron que la actividad catalítica de estos materiales depende de la naturaleza, densidad y fuerza de los sitios básicos de superficie que, a su vez, dependen de la composición molar Mg/Al en el sólido. Por ejemplo la solicitud internacional WO2009026510 describe un proceso para la síntesis de n-butanol mediante un material derivado de la descomposición térmica de una hidrotalcita que comprende preferiblemente magnesio y aluminio. Además, en WO2009097312, US20100160693 y WO2009097310 se describen materiales obtenidos por descomposición térmica de hidrotalcitas modificadas mediante la inclusión de carbonatos metálicos y etilendiamina-tetraacetatos que han sido desarrollados por DU PONT como catalizadores en reacciones de condensación de alcoholes trabajando en lecho fijo a 300°C y a presión atmosférica. Los mejores resultados en esas condiciones se han alcanzado con un material derivado de hidrotalcita basado en Mg y Al (conteniendo OH⁻ como anión) que presenta elevadas conversiones de etanol (≈44%) con moderadas selectividades (≈44%) al n-butanol. Cuando estos mismos materiales fueron ensayados en la conversión catalítica de etanol a n-butanol en presencia de hidrógeno en el sistema reactivo, los rendimientos a n-butanol obtenidos sufrieron una notable disminución en todos los casos.

Dada la importancia de los alcoholes superiores, se siguen necesitando nuevos y mejorados catalizadores para su

síntesis.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un nuevo catalizador de un óxido metálico que comprende galio y paladio y que capaz de la obtención de alcoholes superiores a partir de alcoholes inferiores.

La invención presenta las siguientes ventajas con respecto a los catalizadores del estado de la técnica:

10 - a una determinada concentración de paladio, los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprende galio en su estructura proporcionan mayores rendimientos a n-butanol que sus análogos sin galio,

15 - además también muestran una actividad catalítica (medida a través del parámetro TON, Turn Over Number) más elevada que los catalizadores que presentan la misma concentración de Pd sin galio en la estructura, lo que significa que los catalizadores son más estables en las condiciones de reacción, efectuando un mayor número de ciclos catalíticos a un determinado tiempo de reacción,

- se requiere una temperatura menor para llevar a cabo el proceso,

20 Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador (a partir de ahora procedimiento de la invención) que comprende las etapas de:

a) descomposición térmica de una hidrotalcita de fórmula $[M1_{1-(x+y)}M2_xM3_y(OH)_2][A^{m-}_{(x+y)/m}.nH_2O]$ para obtener un óxido metálico, donde:

25 M1 es al menos un metal bivalente seleccionado de la lista que comprende Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca,

M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de la lista que comprende Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni,

M3 es Ga trivalente,

A es al menos un anión seleccionado de la lista que comprende hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluensulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II),

30 x es un valor entre 0,1 y 0,5; y es un valor entre 0,00001 y 0,49; m es un número entero entre 1 y 4; y n es mayor que 0, n indica el número de moléculas de agua de cristalización y depende de la composición de los cationes de la hidrotalcita.

b) adición de Pd al sólido obtenido en la etapa (a)

35 donde la hidrotalcita se obtiene por coprecipitación de los compuestos M1, M2 y M3.

Por "metal bivalente" o "metal trivalente" se entiende un catión metálico con carga +2 o +3, respectivamente.

40 Por "hidrotalcita" se entiende la familia estructural de hidróxidos mixtos laminares de la fórmula descrita anteriormente. La estructura general de las hidrotalcitas es bien conocida para un experto en la materia.

45 Por el término "descomposición térmica" se entiende una descomposición química o cambio estructural causados por la acción del calor. Esta descomposición puede ser total o parcial, dependiendo de si dicha descomposición se lleva a cabo en su totalidad o si por el contrario, se lleva a cabo parcialmente. Esta descomposición térmica se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a 150°C y en presencia de un gas oxidante o no oxidante.

50 La hidrotalcita se obtiene por coprecipitación de compuestos de M1, M2 y M3. La coprecipitación se lleva a cabo en fase acuosa. La coprecipitación se lleva a cabo preferiblemente tras la adición de una disolución de al menos un anión A seleccionado de la lista que comprende hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluensulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II) a una disolución de M1, M2 y M3. Este anión A puede quedar introducido entre las láminas de la hidrotalcita resultante. Para obtener disoluciones del anión A se pueden emplear sales sódicas y/o potásicas de los mismos. Preferiblemente A es al menos un anión seleccionado de la lista que comprende carbonato, bicarbonato e hidróxido. Los mejores resultados se obtienen cuando la coprecipitación se lleva a cabo en pH superior a 7, preferiblemente entre 10 y 14. Para regular el pH se utilizan preferiblemente hidróxido sódico y/o potásico.

De manera previa a la precipitación de dichos compuestos, hay una disolución de compuestos de M1, M2 y M3. Por compuesto soluble de M1, M2 y M3 se entiende cualquier sal que en contacto con un disolvente, preferiblemente agua, se disocia. Ejemplos de compuestos solubles de M1, M2 y M3 pueden ser nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y en general oxaácidos que comprendan M1, M2 o M3.

En una realización preferida del procedimiento de la invención M1 es Mg. Además M2 es preferiblemente Al. En cuanto al anión, A es preferiblemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende CO_3^{2-} , HCO_3^- , O_2^- , OH^- , Cl^- , NO_3^{2-} , Cl^- , F^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, y SO_4^{2-} , aún más preferiblemente CO_3^{2-} , HCO_3^- , O_2^- y OH^- .

En una realización preferida del procedimiento de la invención la descomposición térmica de la hidrotalcita se lleva a cabo mediante una calcinación al aire a una temperatura entre 250°C y 650°C, preferiblemente entre 350°C y 550°C. La descomposición térmica de la hidrotalcita se lleva a cabo preferiblemente durante un intervalo de 0,5 a 48 horas, más preferiblemente de 1 a 24 horas y aún más preferiblemente de 1 a 6 horas. Este proceso puede realizarse mediante calentamiento de hidrotalcita en atmósfera gaseosa y puede llevarse a cabo en una estufa en estático o en un reactor de calcinación con flujo controlado de gas, siendo este último el sistema preferido. El gas puede ser un gas oxidante o un gas no-oxidante. Entre los ejemplos de gases oxidantes se pueden incluir aire y oxígeno. Ejemplos de gases no-oxidantes pueden ser gases inertes, tales como nitrógeno, argón, helio y gases reductores como por ejemplo dióxido de carbono, hidrógeno y amoníaco. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en presencia de oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos y aún más preferiblemente en presencia de oxígeno y nitrógeno.

Los geles resultantes de la coprecipitación tal y como se han descrito anteriormente se filtran, se lavan con agua y se secan adecuadamente. La presencia de estructura del tipo hidrotalcita se puede corroborar por análisis de difracción de rayos X (XRD); mientras que la composición (cantidad y tipo de constituyente) de la hidrotalcita o del correspondiente óxido mixto obtenido por descomposición térmica de la mencionada hidrotalcita puede ser determinada mediante espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y análisis químico, entre otros.

La adición de paladio en la etapa (b) se lleva a cabo por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, preferiblemente por impregnación a volumen incipiente. El método de impregnación volumen incipiente o también llamado método de impregnación incipiente a volumen de poro ("*incipient wetness impregnation*") se basa en la utilización de una cantidad mínima de líquido para la impregnación, sólo la necesaria para llegar al máximo de saturación del sólido correspondiente.

Otra realización de la presente invención es el procedimiento según se ha descrito anteriormente donde la concentración de paladio en el óxido metálico es de 0,001% a 10% en peso respecto del total del óxido metálico, preferiblemente de 0,01% a 5%.

A una determinada concentración de paladio, los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden galio en su estructura proporcionan mayores rendimientos a n-butanol en atmósfera de nitrógeno que sus análogos sin galio. No sólo eso, si no que además también muestran un TON más elevado que los catalizadores que presentan la misma concentración de Pd sin galio en la estructura. Este dato es una indicación de la mayor estabilidad en condiciones de reacción de los catalizadores de la invención.

Además, como se puede apreciar en las Figs. 1 y 2, los catalizadores de la invención presentan selectividades a butanol a una determinada conversión de etanol más elevadas que los catalizadores del estado de la técnica.

En una realización preferida del procedimiento de la invención M1 es Mg. Además M2 es preferiblemente Al. En cuanto al anión, A es preferiblemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende CO_3^{2-} , HCO_3^- , O_2^- , OH^- , Cl^- , NO_3^{2-} , Cl^- , F^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, y SO_4^{2-} , aún más preferiblemente CO_3^{2-} , HCO_3^- , O_2^- y OH^- .

En una realización preferida el procedimiento de la invención además comprende una etapa (c), posterior a (b), de calcinación del producto obtenido en el paso (b). Preferiblemente, esta calcinación es una calcinación en atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquiera de sus mezclas. Preferiblemente la calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 250°C a 650°C, más preferiblemente de 350°C a 550°C. Esta calcinación se lleva a cabo preferiblemente durante un intervalo de 0,5 a 48 horas, más preferiblemente de 1 a 24 horas y aún más preferiblemente de 1 a 6 horas. Este proceso puede realizarse mediante calentamiento de hidrotalcita en atmósfera gaseosa y puede llevarse a cabo en una estufa en

estático o en un reactor de calcinación con flujo controlado de gas, siendo este último el sistema preferido. El gas puede ser un gas oxidante o un gas no-oxidante. Entre los ejemplos de gases oxidantes se pueden incluir aire y oxígeno. Ejemplos de gases no-oxidantes pueden ser gases inertes, tales como nitrógeno, argón, helio y gases reductores como por ejemplo dióxido de carbono, hidrógeno y amoníaco. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en presencia de oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos y aún más preferiblemente en presencia de oxígeno y nitrógeno.

En una realización preferida el procedimiento de la invención además comprende una etapa (d), posterior a (c), de reducción. Durante la reducción se reduce el paladio, que actúa como uno de los principales sitios activos en el proceso. Preferiblemente, la reducción se lleva a cabo en atmósfera de H_2 y a una temperatura de 200°C a 500°C, aún más preferiblemente de 250°C a 450°C. Esta reducción se lleva a cabo preferiblemente durante un intervalo de 0,5 a 48 horas, más preferiblemente de 1 a 24 horas y aún más preferiblemente de 1 a 6 horas. La reducción tiene lugar inmediatamente antes de la etapa de contacto con el reactivo.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador obtenido por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente (a partir de ahora catalizador de la invención).

Los catalizadores de la invención, a una determinada concentración de paladio, proporcionan mayores rendimientos a n-butanol que sus análogos sin galio. Además, muestran un TON (Turn Over Number) más elevado que los catalizadores que presentan la misma concentración de Pd sin galio en la estructura, lo que significa que los catalizadores son más estables en las condiciones de reacción, efectuando un mayor número de ciclos catalíticos antes de su desactivación. No sólo eso, si no que también requieren de una temperatura menor para llevar a cabo el proceso de obtención de alcoholes superiores.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a uso del catalizador de la invención para la obtención de alcoholes superiores C_3 - C_{15} , preferiblemente C_3 - C_8 .

Por el término "alcoholes superiores C_3 - C_{15} " se entiende cualquier cadena alquílica lineal o ramificada con al menos un grupo funcional hidroxilo y que tenga entre 3 y 15 átomos de carbono. De la misma manera, por el término "alcoholes superiores C_3 - C_8 " se entiende cualquier cadena alquílica lineal o ramificada con al menos un grupo funcional hidroxilo y que tenga entre 3 y 8 átomos de carbono. Así, el alcohol superior será preferiblemente un C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 o C_8 . Ejemplos no limitantes serían propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 3-metil-2-butanol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-2-hexanol, 2,2-dimetil-3-pentanol, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 2-etil-1-hexanol, 3-etil-1-hexanol y 2,2-dimetil-3-hexanol. Obviamente, cuando el reactivo sea un C_3 , el alcohol superior obtenido será al menos un C_4 , preferiblemente un C_4 , C_5 , C_6 , C_7 o C_8 .

En una realización preferida del uso del catalizador de la invención el alcohol superior es preferiblemente un C_4 , más preferiblemente n-butanol.

La obtención de estos alcoholes superiores se lleva a cabo preferiblemente mediante un procedimiento que comprende una etapa de contacto entre al menos un reactivo seleccionado de la lista que comprende metanol, etanol (EtOH), propanol e isopropanol, y el catalizador de la invención. Obviamente, cuando el reactivo sea un C_3 , el alcohol superior obtenido será al menos un C_4 , preferiblemente un C_4 , C_5 , C_6 , C_7 o C_8 . Preferiblemente, el reactivo es etanol.

Entre otros subproductos, en el procedimiento de obtención de alcoholes superiores también se obtienen alcoholes primarios superiores C_3 - C_{20} , preferiblemente C_4 - C_{12} . Además, también se pueden obtener alcoholes secundarios superiores C_3 - C_{20} , preferiblemente C_3 - C_{11} . La función hidroxilo de dichos alcoholes secundarios superiores estará localizada preferentemente en el C_2 . También se pueden obtener aldehídos C_2 - C_6 . En particular, los subproductos mayoritarios preferiblemente son etanal, 2-butanol, butanal, 1-hexanol, 2-hexanol, hexanal, 1-octanol, 2-octanol y octanal.

En una realización preferida del procedimiento de obtención de alcoholes superiores el contacto entre el reactivo y el catalizador se lleva a cabo en un reactor seleccionado de la lista que comprende reactor discontinuo, reactor continuo de tanque agitado, reactor continuo de lecho fijo y reactor continuo de lecho ebuliente, preferiblemente en un reactor continuo.

En la realización particular en la que el reactor sea un reactor discontinuo, el contacto entre el reactivo y el catalizador se

lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50°C y 450°C, preferiblemente entre 100°C y 300°C. En este procedimiento, la relación en peso del reactivo al catalizador es preferiblemente de 2 a 200, preferiblemente de 5 a 100. Además, se lleva a cabo durante un intervalo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 200 horas, preferiblemente entre 1 hora y 100 horas.

En una realización preferida del procedimiento de obtención de alcoholes superiores, el contacto entre el reactivo y el catalizador se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, argón, hidrógeno o cualquiera de sus mezclas, preferiblemente en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno. Usualmente, en presencia de hidrógeno se obtienen selectividades a n-butanol mayores.

En otra realización preferida del procedimiento de obtención de alcoholes superiores el contacto entre el reactivo y el catalizador se lleva a cabo a una presión de hasta 120 bares, preferiblemente entre 20 y 80 bares.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Gráfica comparativa de las selectividades de los catalizadores Pd/HT-4 y Pd/Ga-HT-4 en atmósfera de N₂ en función de la conversión. S(%): Selectividad a butanol en % molar; C(%): conversión de etanol en % molar; 2: 1%Pd/HT-4 (Ej. 2); 3: 0,5%Pd/HT-4 (Ej. 3); 4: 0,25%Pd/HT-4 (Ej. 4); 7: 1%Pd/0,29%Ga-HT-4 (Ej. 7); 8: 0,50%Pd/0,29%Ga-HT-4 (Ej. 8); 9: 0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4 (Ej. 9).

Fig.2. Gráfica comparativa de las selectividades de los catalizadores Pd/HT-4 y Pd/Ga-HT-4 en atmósfera de N₂ e H₂ en función de la conversión. Leyenda igual que en Fig. 1.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que demuestran la eficacia de los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden galio en su estructura en la obtención de alcoholes superiores.

Ejemplo 1. Síntesis del catalizador HT-4 (relación molar Mg/Al \approx 4) (no de acuerdo con la invención)

Se preparó mediante un procedimiento estándar de co-precipitación utilizando dos soluciones. La primera solución contenía 36,45g de Mg(NO₃)₂·6H₂O y 13,60g de Al(NO₃)₃·9H₂O, disueltos en 67,79 g de agua MilliQ, teniendo una concentración molar de Al+Mg de 1,5. La segunda disolución contenía 12,53g de NaOH y 16,16g de Na₂CO₃ en 89,63g de agua MilliQ, y se utilizó para producir la adecuada precipitación de las especies de Al y Mg, y para fijar el pH de la mezcla total a \approx 13. Ambas soluciones se añadieron a una velocidad de flujo total de 30 ml/h durante aprox. 4 h, a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h, luego se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no era detectado en el líquido filtrado (a pH \approx 7). Posteriormente, el sólido se secó en estufa a 60°C durante 14-16 h, obteniéndose un óxido mixto denominado HT-4 con una relación molar Mg/Al \approx 3,8 y un área superficial (método B.E.T.) de 257 m²/g. El método B.E.T. se refiere al método de la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller.

Ejemplo 2. Síntesis del catalizador 1%Pd/HT-4 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó a partir del material preparado según se describe en el ejemplo 1, en el que la incorporación de Pd (1,0% en peso, teórico) al material HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,030 g de Pd(NH₃)₄Cl₂·6H₂O disueltos en 2,000 g de agua MilliQ para impregnar 1,014g de HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16 h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4 h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H₂ durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía \approx 1,00% en peso de Pd.

Ejemplo 3. Síntesis del catalizador 0,5%Pd/HT-4 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó a partir del material preparado según se describe en el ejemplo 1, en el que la incorporación de Pd (0,5% en peso, teórico) al material HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,015 g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 2,000 g de agua MilliQ para impregnar 1,023 g de HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16 h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 0,50\%$ en peso de Pd.

Ejemplo 4. Síntesis del catalizador 0,25%Pd/HT-4 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó a partir del material preparado según se describe en el ejemplo 1, en el que la incorporación de Pd (0,3% en peso, teórico) al material HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,008 g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 2,000 g de agua MilliQ para impregnar 1,023 g de HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4 h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 0,25\%$ en peso de Pd.

Ejemplo 5. Síntesis del catalizador 0,80%Pt/HT-4 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó a partir del material HT-4 preparado según se describe en el Ejemplo 1, en el que la incorporación de Pt (1,0% en peso, teórico) al material HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando 0,025g de $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 2,000 g de agua MilliQ para impregnar 1,025g de HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pt/HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 0,80\%$ en peso de Pt.

Ejemplo 6. Síntesis del catalizador 0,29%Ga-HT-4

Se preparó mediante un proceso estándar de co-precipitación utilizando dos soluciones. La primera solución contenía 29,89 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10,90 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0,06 g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, disueltos en 55,18 g de agua MilliQ, teniendo una concentración molar de (Al+Mg+Ga) de 1,5. La segunda disolución contenía 12,52g de NaOH y 10,52 g de Na_2CO_3 en 72,60 g de agua MilliQ, y se utilizó para producir la adecuada precipitación de las especies de Mg, Al y Ga, y para fijar el pH de la mezcla total a ≈ 13 . Ambas soluciones se añadieron a una velocidad de flujo total de 30 ml/h durante aproximadamente 4h a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2h, luego se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no era detectado en el líquido filtrado (a pH ≈ 7). Posteriormente, el sólido se secó en estufa a 60°C durante 14-16h. La hidrotalcita (Ga-HT-4) obtenida se calcinó en aire a 450°C durante 3-4 h, obteniéndose un óxido mixto con una relación molar Mg/Al $\approx 3,8$, con un contenido de Ga de 0,29% en peso (medido por análisis químico y por ICP-MS), y con un área superficial (método B.E.T.) de 262 m²/g.

Ejemplo 7. Síntesis del catalizador 1%Pd/0,29%Ga-HT-4

Se preparó a partir del material preparado según se describe en el ejemplo 6, en el que la incorporación de Pd (1,0% en peso, teórico) al material Ga-HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,030 g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,700 g de agua MilliQ para impregnar 1,100 g de 0,29%Ga-HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16 h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4 h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/0,29%Ga-HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 1,00\%$ en peso de Pd.

Ejemplo 8. Síntesis del catalizador 0,50%Pd/0,29%Ga-HT-4

Se preparó a partir del material preparado según se describe en el ejemplo 6, en el que la incorporación de Pd (0,5% en peso, teórico) al material Ga-HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,016 g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,800 g de agua MilliQ para impregnar 1,129 g de 0,29%Ga-HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16 h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4 h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/0,29%Ga-HT-4, caracterizado por análisis químico, y por ICP-MS, contenía $\approx 0,50\%$ en peso de Pd.

Ejemplo 9. Síntesis del catalizador 0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4

Se preparó a partir del material preparado según se describe en el ejemplo 6, en el que la incorporación de Pd (0,3% en peso, teórico) al material G-HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,008 g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,800 g de agua MilliQ para impregnar 1,011 g de 0,29%Ga-HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16 h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4 h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/0,29%Ga-HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 0,24\%$ en peso de Pd.

Ejemplo 10. Síntesis de catalizador 1,06Pt/0,29%Ga-HT-4 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó a partir del material preparado según se describe en el Ejemplo 6, en el que la incorporación de Pt (1,0% en peso, teórico) al material Ga-HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,045g de $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,700g de agua MilliQ para impregnar 1,003 g de Ga-HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en una estufa a 100°C durante 14-16h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pt/0,29%Ga-HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 1,06\%$ en peso de Pt.

Ejemplo 11. Síntesis del catalizador 0,74%Pd/0,48%Ga/HT-4 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó a partir del material HT-4 preparado según se describe en el Ejemplo 1, en el que la incorporación de Ga (0,7% en peso, teórico) al material HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,026g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,920g de agua MilliQ para impregnar 1,000g de HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16h. La incorporación de Pd (1,0% en peso, teórico) al sólido obtenido se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,095g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,400g de agua MilliQ para impregnar 1,540g de sólido obtenido en la primera impregnación. Una vez impregnado, el sólido final se secó en estufa a 100°C durante 14-16h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/Ga/HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 0,74\%$ en peso de Pd y $\approx 0,48\%$ en peso de Ga.

Ejemplo 12. Síntesis del catalizador 0,74%Pd/0,29%Ga/HT-4 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó a partir del material HT-4 preparado según se describe en el Ejemplo 1, en el que la incorporación de Ga (0,4% en peso, teórico) al material HT-4 se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,015g de $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,920g de agua MilliQ para impregnar 1,000g de HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en estufa a 100°C durante 14-16h. La incorporación de Pd (1,0% en peso, teórico) al sólido obtenido se llevó a cabo mediante el método de impregnación incipiente a volumen de poro, utilizando en este caso 0,095g de $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 1,500g de agua MilliQ para impregnar 1,540g de sólido obtenido en la primera impregnación. Una vez impregnado, el sólido final se secó en estufa a 100°C durante 14-16h, luego se calcinó en aire a 450°C durante 3-4h, y posteriormente se redujo a 350°C en atmósfera de H_2 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/Ga/HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía $\approx 0,74\%$ en peso de Pd y $\approx 0,29\%$ en peso de Ga.

Ejemplo 13. Síntesis del catalizador 5,0%Cu-HT-4

Este catalizador se sintetizó para ilustrar los catalizadores tipo hidrotalcita con Cu, como los citados en la solicitud WO2009026523. Se sintetizaron diversos catalizadores con distintas concentraciones de Cu, y se escogió el catalizador

que proporcionó los mejores resultados, de selectividad y conversión, para su comparación con los catalizadores de la invención.

Se preparó mediante un proceso estándar de co-precipitación utilizando dos soluciones. La primera solución contenía 28,73 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10,50 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 1,20 g de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, disueltos en 56,25 g de agua MilliQ, teniendo una concentración molar de (Al + Mg + Cu) de 1,5. La segunda disolución contenía 12,72 g de NaOH y 10,25 g de Na_2CO_3 en 73,71 g de agua MilliQ, y se utilizó para producir la adecuada precipitación de las especies de Mg, Al y Cu, y para fijar el pH de la mezcla total a ≈ 13 . Ambas soluciones se añadieron (Velocidad de flujo total = 30 ml/h durante aproximadamente 4 h) a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h, luego se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no era detectado en el líquido filtrado (a $\text{pH} \approx 7$). Posteriormente, el sólido se secó en estufa a 60 °C durante 14-16 h. La hidrotalcita (Cu-HT-4) obtenida se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h, obteniéndose un óxido mixto con una relación molar Mg/Al $\approx 3,8$, con un contenido de Cu de $\approx 5,0\%$ en peso, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS.

Ejemplo 14. Síntesis del catalizador 3,5%Co-HT-4

Este catalizador se sintetizó para ilustrar los catalizadores tipo hidrotalcita con Co, como los citados en la solicitud US20100160693. Se sintetizaron diversos catalizadores con distintas concentraciones de Co, y se escogió el catalizador que proporcionó los mejores resultados, de selectividad y conversión, para su comparación con los catalizadores de la invención.

Se preparó mediante un procedimiento estándar de co-precipitación utilizando dos soluciones. La primera solución contenía 28,82 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 14,05 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 1,17 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disueltos en 58,54 g de agua MilliQ, teniendo una concentración molar de (Al + Mg + Cu) de 1,5. La segunda disolución contenía 13,81 g de NaOH y 10,87 g de Na_2CO_3 en 77,91 g de agua MilliQ, y se utilizó para producir la adecuada precipitación de las especies de Mg, Al y Cu, y para fijar el pH de la mezcla total a ≈ 13 . Ambas soluciones se añadieron (Velocidad de flujo total = 30 ml/h durante aproximadamente 4 h) a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h, luego se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no era detectado en el líquido filtrado (a $\text{pH} \approx 7$). Posteriormente, el sólido se secó en estufa a 60 °C durante 14-16 h. La hidrotalcita (Co-HT-4) obtenida se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h, obteniéndose un óxido mixto con una relación molar Mg/Al $\approx 3,8$, con un contenido de Co de $\approx 3,5\%$ en peso, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS.

Ejemplo 15. Síntesis del catalizador 2,5%Ni-HT-4

Este catalizador se sintetizó para ilustrar los catalizadores tipo hidrotalcita con Ni, como los citados en la solicitud US20100160693. Se sintetizaron diversos catalizadores con distintas concentraciones de Ni, y se escogió el catalizador que proporcionó los mejores resultados, de selectividad y conversión, para su comparación con los catalizadores de la invención.

Se preparó mediante un procedimiento estándar de co-precipitación utilizando dos soluciones. La primera solución contenía 29,71 g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10,81 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y 0,78 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disueltos en 56,54 g de agua MilliQ, teniendo una concentración molar de (Al + Mg + Cu) de 1,5. La segunda disolución contenía 12,85 g de NaOH y 10,37 g de Na_2CO_3 en 74,33 g de agua MilliQ, y se utilizó para producir la adecuada precipitación de las especies de Mg, Al y Ni, y para fijar el pH de la mezcla total a ≈ 13 . Ambas soluciones se añadieron (Velocidad de flujo total = 30 ml/h durante aproximadamente 4 h) a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h, luego se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no era detectado en el líquido filtrado (a $\text{pH} \approx 7$). Posteriormente, el sólido se secó en estufa a 60 °C durante 14-16 h. La hidrotalcita (Ni-HT-4) obtenida se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h, obteniéndose un óxido mixto con una relación molar Mg/Al $\approx 3,8$, con un contenido de Co de $\approx 2,5\%$ en peso, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS.

Ejemplo 16. Comparativa de actividad catalítica de los catalizadores de los ejemplos 1, 2, 5, 7 y 13-15 en atmósfera de N_2

En un reactor de autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior cubierto de Teflón y con agitador magnético, se

introdujeron 3500 mg de etanol y 200 mg de uno de los materiales catalíticos de los ejemplos 1, 2, 5, 7 y 13-15. El reactor se cerró herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de gases y una tercera salida que permitía tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presurizó inicialmente con 24 bares de N₂, y se calentó hasta 200°C con agitación continua, llegando la presión total del sistema hasta aprox. 30 bares (tiempo de reacción = 0). Se tomaron muestras líquidas ($\approx 50 \mu\text{l}$) a distintos intervalos de tiempo hasta las 17-24 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución estándar de cloro-

(moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo)/(moles iniciales de reactivo * 100),

y las selectividades al n-butanol obtenida en porcentaje molar (Select. n-ButOH):

(moles de n-butanol/moles de productos totales)*100.

El rendimiento total a n-butanol (Rend. n-ButOH) se calcula:

(Conv. EtOH*Select. n-ButOH)/100.

De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 1. Actividad catalítica de distintos óxidos metálicos mixtos en la transformación de etanol a n-butanol en atmósfera de nitrógeno. *TON = Turn Over Number en (mol/mol Pd o Pt). Solo el ejemplo 7 es de acuerdo con la invención.

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. EtOH	Select. n-ButOH	Rend. n-ButOH	TON ^a
1	HT-4	5	3,6	50,5	1,82	1
2	1,00%Pd/HT-4	5	15,5	76,9	11,9	629
5	0,80%Pt/HT-4	5	13,0	82,0	10,7	1268
7	1%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	15,8	76,5	12,1	630
13	5,0%Cu-HT-4	5	8,3	68,8	5,92	42
14	3,5%Co-HT-4	5	1,2	76,2	0,91	8
15	2,5%Ni-HT-4	5	2,0	65,2	1,304	19

Estos resultados muestran que los catalizadores impregnados con Pd o Pt dan mejores rendimientos que los que comprenden Co, Ni o Cu.

Ejemplo 17. Comparativa de actividad catalítica de los catalizadores de los ejemplos 2-5 y 7-12 en atmósfera de N₂

En un reactor de autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior cubierto de Teflón y con agitador magnético, se introdujeron 3500 mg de etanol y 200 mg de uno de los materiales catalíticos de los ejemplos 2-5 y 7-12. El reactor se cerró herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de gases y una tercera salida que permitía tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presurizó inicialmente con 24 bares de N₂, y se calentó hasta 200°C con agitación continua, llegando la presión total del sistema hasta aprox. 30 bares (tiempo de reacción = 0). Se tomaron muestras líquidas ($\approx 50 \mu\text{l}$) a distintos intervalos de tiempo hasta las 17-24 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución estándar de cloro-

(moles iniciales de reactivo – moles finales de reactivo)/(moles iniciales de reactivo * 100),

y las selectividades al n-butanol obtenida en porcentaje molar (Select. n-ButOH):

(moles de n-butanol/moles de productos totales)*100.

El rendimiento total a n-butanol (Rend. n-ButOH) se calcula:

$(\text{Conv. EtOH} \times \text{Select. n-ButOH}) / 100$.

De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 2. Actividad catalítica de distintos óxidos metálicos mixtos en la transformación de etanol a n-butanol en atmósfera de nitrógeno. ^aTON = Turn Over Number en (mol/mol Pd o Pt). Solo ejemplos 7, 8 y 9 son de acuerdo con la presente invención.

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. EtOH	Select. n-ButOH	Rend. n-ButOH	TON ^a
2	1%Pd/HT-4	5	15,5	76,9	11,9	629
		17	17,2	75,8	13,0	695
3	0,5%Pd/HT-4	5	14,1	82,5	11,7	1145
		17	16,8	80,6	13,5	1359
4	0,25%Pd/HT-4	5	10,2	79,0	8,1	2073
		17	12,2	77,5	9,4	2460
5	0,80%Pt/HT-4	5	13,0	82,0	10,7	1268
		17	14,2	50,5	7,2	1385
7	1%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	15,8	76,5	12,1	630
		17	20,4	75,5	15,4	825
8	0,5%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	14,8	79,3	11,7	1195
		17	17,7	78,6	13,9	1435
9	0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	12,5	76,4	9,6	2539
		17	16,0	74,8	12,0	3237
10	1,06%Pt/0,29%Ga-HT-4	5	12,0	69,0	8,3	881
		17	13,8	56,6	7,8	1013
11	0,74%Pd/0,48%Ga/HT-4	5	14,5	65,0	9,4	829
		17	18,1	62,1	11,2	1034
12	0,74%Pd/0,29%Ga/HT-4	5	13,0	63,0	8,2	743
		17	16,3	60,0	9,8	931

Estos resultados muestran que a una determinada concentración de paladio, los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden galio en su estructura proporcionan mayores rendimientos a n-butanol en atmósfera de nitrógeno que sus análogos sin galio. No sólo eso, si no que además también muestran un TON más elevado que los catalizadores que presentan la misma concentración de Pd sin galio en la estructura. Este dato es una indicación de la mayor estabilidad en condiciones de reacción de los catalizadores de la invención.

Además, como se puede apreciar en la Fig. 1, los catalizadores de la invención presentan selectividades a butanol a una determinada conversión de etanol más elevadas que los catalizadores del estado de la técnica en atmósfera de N₂.

Otro dato que cabe resaltar es que los catalizadores de la invención permiten alcanzar concentraciones de Pd más bajas manteniendo rendimientos altos de n-butanol, comparado con los catalizadores del estado de la técnica.

Ejemplo 18. Comparativa de actividad catalítica de los catalizadores de los ejemplos 2-5 y 7-12 en atmósfera de N₂ y H₂.

En un reactor de autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con interior cubierto de Teflón y con agitador magnético, se introdujeron 3500 mg de etanol y 200 mg de uno de los materiales catalíticos de los ejemplos de 2-5 y 7-12. El reactor se cerró herméticamente conteniendo el sistema una conexión a un medidor de presión (manómetro), otra conexión para la carga de gases y una tercera salida que permitía tomar muestras a diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presurizó inicialmente con 10 bares de hidrógeno, y luego se llevó hasta 24 bares de presión total añadiendo N₂. Posteriormente, se calentó hasta 200°C con agitación continua llegando la presión total del sistema hasta aprox. 32-33 bares (tiempo de reacción = 0). Se tomaron muestras líquidas (≈ 50 µl) a distintos intervalos de tiempo hasta las 17-24 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución estándar de cloro-benceno al 2% (P/P) en

acetonitrilo y se analizaron mediante cromatografía gaseosa en un GC-3900 Varian equipado con detector FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m, calculando de la composición de la mezcla obtenida la conversión del etanol en porcentaje molar (Conv. EtOH):

5 $(\text{moles iniciales de reactivo} - \text{moles finales de reactivo}) / (\text{moles iniciales de reactivo} * 100),$

y las selectividades al n-butanol obtenida en porcentaje molar (Select. n-ButOH):

(moles de n-butanol/moles de productos totales)*100.

10

El rendimiento total a n-butanol (Rend. n-ButOH) se calcula:

(Conv. EtOH*Select. n-ButOH)/100.

15

De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 3. Actividad catalítica de distintos óxidos metálicos mixtos en la transformación de etanol a n-butanol en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno. ^aTON = Turn Over Number en (mol/mol Pd o Pt). Solo ejemplos 7, 8 y 9 son de acuerdo con la presente invención.

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. EtOH	Select. n-ButOH	Rend. n-ButOH	TON ^a
2	1%Pd/HT-4	5	12,1	95,8	11,6	488
		17	13,8	83,2	11,5	560
3	0,5%Pd/HT-4	5	10,5	93,0	9,8	849
		17	12,5	93,3	11,7	1015
4	0,25%Pd/HT-4	5	7,8	96,0	7,5	1585
		17	10,0	96,0	9,6	2025
5	0,80%Pt/HT-4	5	5,0	87,0	4,4	488
		17	8,0	85,0	6,8	780
7	1%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	11,7	90,9	10,6	472
		17	15,1	92,8	14,0	612
8	0,5%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	11,6	94,0	10,9	937
		17	14,1	92,0	13,0	1141
9	0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	10,1	94,0	9,4	2034
		17	14,3	93,0	13,3	2888
10	1,06%Pt/0,29%Ga-HT-4	5	8	96,0	7,7	587
		17	10,4	95,0	9,9	763
11	0,74%Pd/0,48%Ga/HT-4	5	7,0	85,0	6,0	400
		17	9,7	85,1	8,3	554
12	0,74%Pd/0,29%Ga/HT-4	5	6,0	87,0	5,2	343
		17	10,8	87,6	9,5	617

20

Estos resultados muestran que a una determinada concentración de paladio, los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden galio en su estructura proporcionan mayores rendimientos a n-butanol en atmósfera de nitrógeno e hidrógeno que sus análogos sin galio. No sólo eso, si no que además también muestran un TON más elevado que los catalizadores que presentan la misma concentración de Pd sin galio en la estructura. Este dato es una indicación de la mayor estabilidad en condiciones de reacción de los catalizadores de la invención. Por otro lado, hay que resaltar que el hecho de incorporar hidrógeno a la mezcla de reacción hace que las selectividades a butanol sean más elevadas.

25

Además, como se puede apreciar en la Fig. 2, los catalizadores de la invención presentan selectividades a butanol a una determinada conversión de etanol más elevadas que los catalizadores del estado de la técnica en atmósfera de N₂ y H₂.

30

Otro dato que cabe resaltar es que los catalizadores de la invención permiten alcanzar concentraciones de Pd más bajas manteniendo rendimientos altos de n-butanol, comparado con los catalizadores del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de un catalizador que comprende las etapas de:

- 5 a) descomposición térmica de una hidrotalcita de fórmula
 $[M1_{1-(x+y)}M2_xM3_y(OH)_2][A^{m-}_{(x+y)/m}.nH_2O]$ para obtener un óxido metálico, donde:

M1 es al menos un metal bivalente seleccionado de la lista que comprende Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca,

M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de la lista que comprende Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni,

10 M3 es Ga trivalente,

A es al menos un anión seleccionado de la lista que comprende hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluensulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II),

x es un valor entre 0,1 y 0,5; y es un valor entre 0,00001 y 0,49; m es un número entero entre 1 y 4; y n es mayor que 0,

15

b) adición de Pd al sólido obtenido en la etapa (a) y donde la hidrotalcita se obtiene por coprecipitación de compuestos de M1, M2 y M3.

20

2.- El procedimiento según la reivindicación anterior donde la coprecipitación se lleva a cabo por la adición de una disolución de al menos un compuesto seleccionado de la lista que comprende carbonato, bicarbonato e hidróxido a una disolución de al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de un metal trivalente seleccionado de la lista que comprende M2 y M3, preferiblemente a una disolución de compuestos de M1, M2 y M3.

25

3.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde descomposición térmica de la etapa (a) es una calcinación en atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquiera de sus mezclas a una temperatura entre 250°C y 650°C, preferiblemente entre 350°C y 550°C.

30

4.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la adición del metal noble de la etapa (b) se lleva a cabo por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación.

5.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde M1 es Mg.

6.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde M2 es Al.

35

7.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde A es al menos un anión seleccionado de la lista que comprende CO_3^{2-} , HCO_3^- , O_2^- y OH^- .

40

8.-El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una etapa (c), posterior a (b), de calcinación del producto obtenido en el paso (b).

9.- El procedimiento según la reivindicación anterior que además comprende una etapa (d), posterior a (c), de reducción.

10.- Un catalizador obtenido por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

45

11. Uso del catalizador descrito según la reivindicación anterior para la obtención de alcoholes superiores C_3 - C_{15} .

12.- Uso del catalizador según la reivindicación anterior donde el alcohol superior es C_4 , preferiblemente n-butanol.

Fig. 1

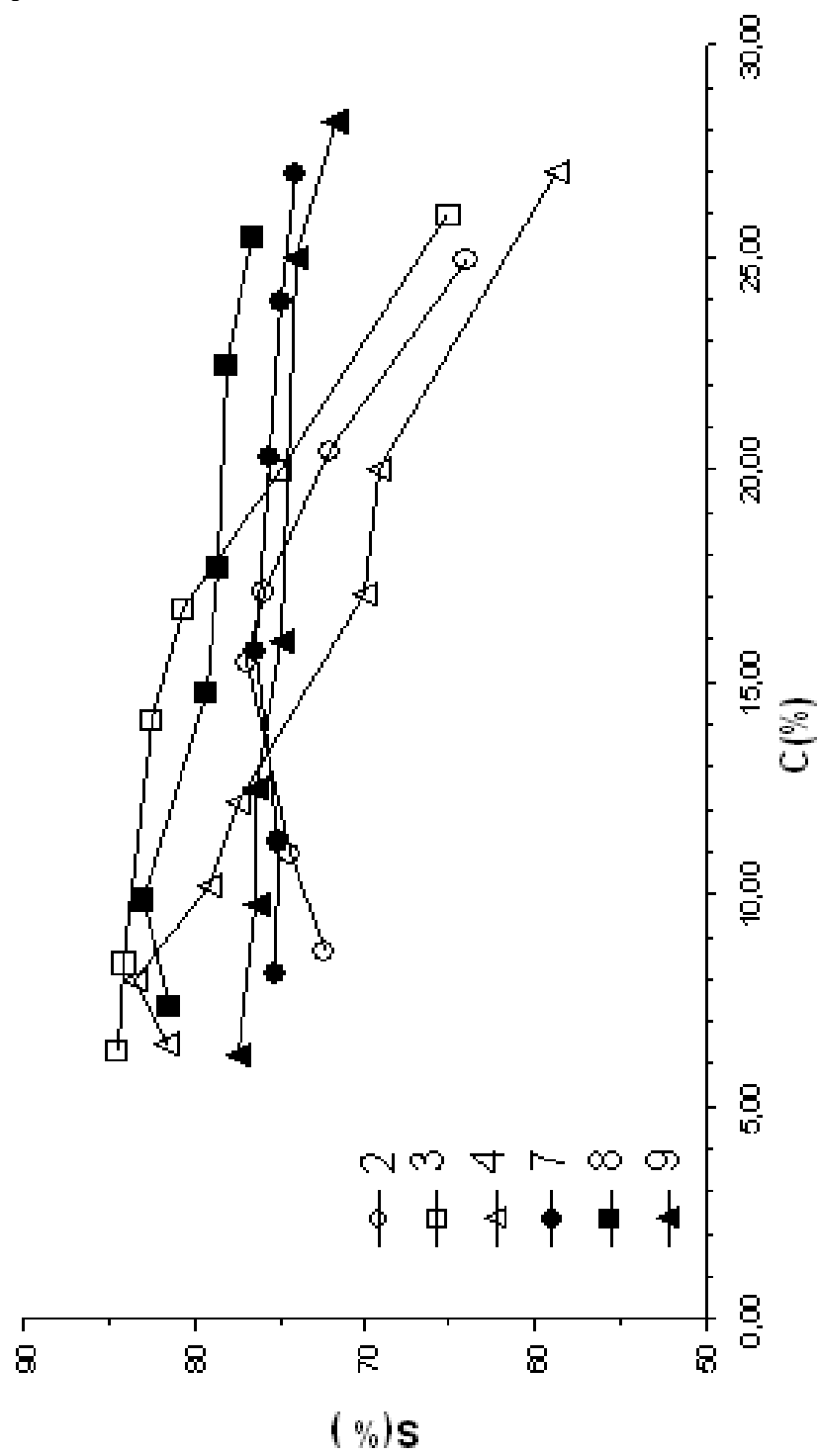


Fig.2

