

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
3 de enero de 2014 (03.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2014/001597 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

B01J 23/62 (2006.01) **B01J 23/00** (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) **C07C 29/00** (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01) **C07C 31/12** (2006.01)

Tecnologías, S.A., C/ Energía Solar, nº 1, Campus Palmas Altas, E-41014 Sevilla (ES).

(74) **Mandatario:** **PONS ARIÑO, Ángel;** Glorieta Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2013/070448

(22) Fecha de presentación internacional:

1 de julio de 2013 (01.07.2013)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

12382261.1 29 de junio de 2012 (29.06.2012) EP

(71) **Solicitante:** **ABENGOA BIOENERGÍA NUEVAS TECNOLOGÍAS, S.A.** [ES/ES]; C/ Energía Solar, 1, Campus Palmas Altas, E-41014 Sevilla (ES).

(72) **Inventores:** **ARJONA ANTOLÍN, Ricardo;** Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías, S.A., C/ Energía Solar, 1, Campus Palmas Altas, E-41014 Sevilla (ES). **SANZ YAGÜE, Juan Luís;** Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías, S.A., C/ Energía Solar, 1, Campus Palmas Altas, E-41014 Sevilla (ES). **CORMA CANÓS, Avelino;** Instituto de Tecnología Química, (ITQ), Avda. los Naranjos, S/N, E-46022 Valencia (ES). **DOMINE, Marcelo Eduardo;** Instituto de Tecnología Química, (ITQ), Avda. los Naranjos, S/N, E-46022 Valencia (ES). **VIDAL BARRERO, Fernando;** Escuela Técnica Superior de Ingeniería, Camino de los Descubrimientos, S/N, E-41092 Sevilla (ES). **LADRÓN DE GUEVARA VIDAL, Francisco Antonio;** Abengoa Bioenergía Nuevas

(81) **Estados designados** (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados designados** (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) **Title:** METHOD FOR OBTAINING HIGHER ALCOHOLS

(54) **Título :** PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for obtaining higher alcohols from lower alcohols with a catalyst that is a metal oxide comprising gallium and a noble metal selected from the list containing Pd, Pt, Ru, Rh and Re.

(57) **Resumen:** La presente invención trata de un procedimiento de obtención de alcoholes superiores a partir de alcoholes inferiores con un catalizador que es un óxido metálico que comprende galio y un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Pt, Ru, Rh y Re.



WO 2014/001597 A1

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES

La presente invención se refiere a la obtención de alcoholes superiores mediante el uso de un catalizador del tipo óxido metálico que comprende galio y un metal noble. Por tanto, la presente invención pertenece al campo de los procedimientos catalíticos de obtención de alcoholes superiores.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

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.

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.

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 linear 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.

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.

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
5 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.

10

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

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15

La presente invención trata de un procedimiento de obtención de alcoholes superiores en presencia de un catalizador que es un óxido metálico que comprende galio.

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

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

- 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
30 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,

Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención (a partir de ahora procedimiento de la invención) de alcoholes superiores C₃-C₁₅, preferiblemente entre C₃-C₈, que comprende una etapa de contacto entre al menos un reactivo seleccionado de la lista que comprende metanol, etanol (EtOH), propanol e isopropanol y un catalizador, donde dicho catalizador es un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

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

M2 es Ga trivalente,

y además dicho catalizador contiene un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Pt, Ru, Rh y Re, preferiblemente Pd.

Por el término “alcoholes superiores C₃-C₁₅” se entiende cualquier cadena alquílica lineal o ramificada con al menos un grupo funcional hidroxil y que tenga entre 3 y 15 átomos de carbono. De la misma manera, por el término “alcoholes superiores C₃-C₈” se entiende cualquier cadena alquílica lineal o ramificada con al menos un grupo funcional hidroxil y que tenga entre 3 y 8 átomos de carbono. Así, el alcohol superior será preferiblemente un C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈. 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 C₃, el alcohol superior obtenido será al menos un C₄, preferiblemente un C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈.

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

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el catalizador es el

óxido metálico que además comprende un metal M3, donde M3 es al menos un metal trivalente seleccionado de la lista que comprende Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni.

5 En una realización más preferida del procedimiento de la invención el óxido metálico se obtiene de la descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita de fórmula $[M1_{1-(x+y)}M2_yM3_x(OH)_2][A^{m-}_{(x+y)/m} \cdot nH_2O]$, donde M1, M2 y M3 se han descrito anteriormente, A es al menos un anión seleccionado de la lista que comprende hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, 10 clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluensulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II), x es un valor entre 0 y 0,5, preferiblemente x es un valor entre 0,1 y 0,5 y aún más preferiblemente entre 0,1 y 0,4; y es un valor entre 0,00001 y 0,49, preferiblemente entre 0,00005 y 0,45 y aún más preferiblemente 15 entre 0,0001 y 0,4; m es un número entero entre 1 y 4; y n es mayor que 0, preferiblemente n es un valor entre 0 y 100 y aún más preferiblemente entre 0 y 20. n indica el número de moléculas de agua de cristalización y depende de la composición de los cationes de la hidrotalcita.

20 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.

Por el término “descomposición térmica” se entiende una descomposición química 25 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.

30

En una realización preferida del procedimiento de la invención la hidrotalcita se obtiene por coprecipitación 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 la hidrotalcita se obtiene por coprecipitación de compuestos de M1, M2 y M3.

- 5 Preferiblemente, la coprecipitación se lleva a cabo en fase acuosa. La coprecipitación de los compuestos se puede llevar 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, 10 fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II) 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 de compuestos de M1, M2 y M3. Este anión A puede quedar introducido entre las láminas de la hidrotalcita resultante. Para 15 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. Además, para regular el pH se utilizan 20 preferiblemente hidróxido sódico y/o potásico.

- De manera previa a la precipitación de dichos compuestos, hay preferiblemente 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 25 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 se disocia, preferiblemente un disolvente polar, más preferiblemente agua. Ejemplos de compuestos solubles de M1, M2 y M3 pueden ser nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y en general oxoácidos que comprendan M1, M2 o M3, 30 preferiblemente los compuestos solubles de M1, M2 y M3 son nitratos.

Otra realización de la presente invención es el procedimiento según se ha descrito

anteriormente donde M1 es Mg. Además M3 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^- .

5

Otra realización de la presente invención es el procedimiento según se ha descrito anteriormente donde la descomposición térmica de la hidrotalcita se lleva a cabo mediante una calcinación, preferiblemente mediante una calcinación en atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquiera de sus mezclas. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo 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, preferiblemente de 1 a 24 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.

30

En otra realización preferida del procedimiento de la presente el metal noble se añade al óxido metálico por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, aún más preferiblemente por impregnación a volumen incipiente. El método de impregnación volumen incipiente o también
5 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. Los mejores rendimientos a n-butanol se han obtenido cuando las hidrotalcitas con Ga se impregnan con Pd.

10

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

15

En una realización particular de la presente invención, en el caso de que M2 no haya sido incorporado a la hidrotalcita en la etapa de coprecipitación, M2 puede ser incorporado al óxido metálico en una etapa posterior a la síntesis mediante impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente y/o deposición-
20 precipitación. Esta incorporación puede ser realizada en un paso previo o simultáneamente a la adición de al menos un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Pt, Ru, Rh, preferiblemente Pd y Pt, y aún más preferiblemente Pd.

25 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
30 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.

5 En una realización preferida del procedimiento de la invención tras la adición del metal noble hay una etapa de calcinación. Esta calcinación es preferiblemente una calcinación en atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquiera de sus mezclas. Esta calcinación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 250°C a 650°C, y aún más preferiblemente de 350°C a 550°C. Esta calcinación se lleva a
10 cabo preferiblemente durante un intervalo de 0,5 a 48 horas, 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
15 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
20 más preferiblemente en presencia de oxígeno y nitrógeno.

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

Otra realización de la presente invención es el procedimiento según se ha descrito

anteriormente donde el alcohol superior es un C₄, preferiblemente n-butanol. Entre otros subproductos, en el procedimiento también se obtienen alcoholes primarios superiores C₃-C₂₀, preferiblemente C₄-C₁₂. Además, también se pueden obtener alcoholes secundarios superiores C₃-C₂₀, preferiblemente C₃-C₁₁. Como se ha
5 comentado anteriormente, cuando el reactivo sea un C₃, el alcohol superior que se obtendrá será al menos un C₄. La función hidroxilo de dichos alcoholes secundarios superiores estará localizada preferentemente en el C₂. También se pueden obtener aldehídos C₂-C₆. En particular, los subproductos mayoritarios preferiblemente son etanal, 2-butanol, butanal, 1-hexanol, 2-hexanol, hexanal, 1-
10 octanol, 2-octanol y octanal.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención el reactivo es etanol, metanol o cualquiera de sus mezclas, preferiblemente etanol.

15 En otra realización preferida del procedimiento de la invención 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 discontinuo.

20

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
25 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 otra realización preferida del procedimiento de la invención el contacto entre el
30 reactivo y el catalizador se lleva a cabo a una presión de hasta 120 bares, preferiblemente entre 20 y 80 bares.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención 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.

Otra realización de la presente invención es el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente, que comprende además una etapa de separación de los reactivos sin reaccionar de los alcoholes C_3 - C_{15} superiores obtenidos. Preferentemente, dichos reactivos sin reaccionar se recirculan a la etapa de contacto entre reactivos y catalizador, y más preferentemente, el reactivo sin reaccionar comprende etanol. Incluso más preferentemente, el reactivo sin reaccionar es etanol. La recirculación de reactivos sin reaccionar disminuye la producción de residuos.

Otra realización de la presente invención es el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente, que comprende además una etapa de separación de productos intermedios de los alcoholes C_3 - C_{15} superiores obtenidos. Preferentemente, dichos productos intermedios se recirculan a la etapa de contacto entre reactivos y catalizador. El término "producto intermedio" en el contexto de la invención se refiere a cualquier compuesto que se forme a partir de los reactivos y que pueda convertirse después en alcoholes C_3 - C_{15} superiores. Si después no se convirtiera en alcoholes C_3 - C_{15} superiores, el producto intermedio también puede llamarse subproducto. Preferentemente, el término "producto intermedio" se refiere a productos intermedios de aldehído. Más preferentemente, si el reactivo es metanol, el aldehído intermedio es metanal, si es etanol, es acetaldehído (también llamado etanal) y si es propanol, propanal. Más preferentemente, el producto intermedio comprende acetaldehído. Incluso más preferentemente, el producto intermedio es acetaldehído.

El acetaldehído se forma como producto intermedio en la dimerización de etanol como se muestra:



5 La reacción global es:



10 Como se muestra en el Ejemplo 19, la alimentación de intermedios aldehído a la etapa de contacto entre reactivos y catalizador no solo aumenta la conversión, sino también la selectividad de alcoholes C₃-C₁₅ superiores.

15 Otros productos intermedios o subproductos podrían obtenerse en el procedimiento de la invención, como se ha enumerado anteriormente. En la etapa de separación, el reactivo sin reaccionar deseado y/o producto intermedio deseado se separan de cualquiera del resto de los productos (el término “productos” se refiere aquí a cualquiera de los compuestos que pueda encontrarse después de que haya tenido lugar el contacto entre reactivos y catalizador, e incluye reactivos sin reaccionar, productos intermedios, subproductos, alcoholes C₃-C₁₅ superiores, agua e impurezas presentes en la alimentación). Sin embargo, 20 puede estar presente una cierta cantidad de productos en la alimentación de recirculación.

25 Otra realización de la presente invención es el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente, que comprende además la alimentación fresca de acetaldehído a la etapa de contacto entre reactivos y catalizador. En otras palabras, el acetaldehído puede recircularse opcionalmente y/o puede alimentarse de una fuente externa. Preferentemente, el acetaldehído se obtiene de la deshidratación del etanol. Más preferentemente, este procedimiento de 30 deshidratación de etanol se lleva a cabo al mismo tiempo que el procedimiento principal para obtener alcoholes C₃-C₁₅ superiores.

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

10

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).

15

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.

20

Fig. 3. Diagrama de procedimiento para la obtención de butanol a partir de etanol con recirculación de etanol sin reaccionar y acetaldehído, B: Bomba; C: intercambiador de calor; EtOH: etanol; EtOH+ CH₃CHO: recirculación de etanol y acetaldehído; C: compresor; ButOH: butanol; Pg: purga; A: agua; SP: otros subproductos; 1: Reactor de condensación catalítica; 2: separación gas/líquido; 3: Deshidratación; 4: Columna de etanol; 5: Refinado de butanol.

25

EJEMPLOS

30

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)

5 Se preparó mediante un procedimiento estándar de co-precipitación utilizando dos soluciones. La primera solución contenía 36,45g de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 13,60g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 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 Na_2CO_3 en 89,63g de agua MilliQ, y se utilizó para
10 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
15 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 m^2/g . El método B.E.T. se refiere al método de la isoterma de Brunauer-Emmett-Teller.

20

Ejemplo 2. Síntesis del catalizador 1%Pd/HT-4

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
25 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 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 H_2
30 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

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.

15

Ejemplo 4. Síntesis del catalizador 0,25%Pd/HT-4

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.

25
30**Ejemplo 5. Síntesis del catalizador 0,80%Pt/HT-4**

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
5 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

10

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
15 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
20 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
25 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 m^2/g .

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

30

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

10

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.

20

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

25

30

≈0,24% en peso de Pd.

Ejemplo 10. Síntesis de catalizador 1,06Pt/0,29%Ga-HT-4

5 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
10 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 ≈ 1,06% en peso de Pt.

15

Ejemplo 11. Síntesis del catalizador 0,74%Pd/0,48%Ga/HT-4

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
20 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
25 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
30 durante 3 h antes de su aplicación catalítica. El material resultante Pd/Ga/HT-4, caracterizado por análisis químico y por ICP-MS, contenía ≈ 0,74% en peso de Pd y ≈ 0,48% en peso de Ga.

Ejemplo 12. Síntesis del catalizador 0,74%Pd/0,29%Ga/HT-4

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 pH ≈ 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.

20

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 del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 pH ≈ 7). Posteriormente, el sólido se secó en

30

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.

5

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 $\approx$ 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 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-benceno al 2% en peso 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):

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

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

$$(\text{moles de n-butanol} / \text{moles de productos totales}) * 100.$$

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

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

De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

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

Tabla 1. 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).

- 5 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

10

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 (≈ 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% en peso 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):

25

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

- 5 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:

10

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

De esta manera se obtuvieron los siguientes resultados:

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

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).

- 5 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
- 10 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

15 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.

20

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

25 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 ($\approx 50 \mu\text{l}$) 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-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):

(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:

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

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).

- 5 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
- 10 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.

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.

5

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.

10 **Ejemplo 19. Efecto de la co-alimentación del acetaldehído intermedio a la etapa de contacto entre los reactivos y el catalizador de la invención**

En un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 33 cm de longitud y 0,83 cm de diámetro se alimentó un flujo constante de los reactivos descritos en la Tabla 4 y
15 50 ml/min de N₂, con una carga de masa de catalizador de 3300 mg del material catalítico descrito en el Ejemplo 7. El reactor se conectó entonces al loop de síntesis, que contenía un conector a un medidor de presión (manómetro), otro conector para la entrada de reactivos y un tercero para la salida. La presión de operación en el reactor se controló por una válvula situada en la corriente de
20 salida. Una vez alcanzada la temperatura de operación, la corriente de entrada se alimentó al loop de síntesis del reactor. Una vez la composición de la corriente de salida era estable con el tiempo, su composición se analizó mediante cromatografía de gases en GC-Agilent 6890N equipado con un detector FID y TCD, una columna capilar Rt-U PLOT de 30 m y dos columnas empaquetadas en
25 serie (PORAPACK QS, 3,6 m de longitud, y CARBOXEN 1000, 4,5 m de longitud). Una vez conocida la composición de la corriente de salida, la conversión del etanol en porcentaje molar (conv. EtOH), además de para la conversión de acetaldehído (conv. CH₃CHO), se obtuvieron de la siguiente ecuación:

30
$$\frac{(\text{moles iniciales de reactivo} - \text{moles finales de reactivo})}{(\text{moles iniciales de reactivo} * 100)},$$

La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) se calcula:

(l/h de EtOH)/ I de catalizador

Las selectividades al n-butanol obtenidas también se calcularon en porcentaje molar (Select. n-ButOH):

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

La productividad de n-butanol (Prod. ButOH (g/kg·h)) se calculó:

(Gramos de n-butanol producido) / (kg de catalizador * horas de reacción)

El rendimiento total de n-butanol (Rendimiento n-ButOH) se calculó:

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

La Tabla 4 muestra la conversión y la producción de butanol a partir de etanol sin alimentar acetaldehído (7NA y 7NB) o alimentando un 1% en peso de acetaldehído en la corriente de alimentación (7RA y 7RB) a dos condiciones de operación diferentes (A: T= 226°C, $H_2/EtOH = 0,95$; B: T=238°C, $H_2/EtOH = 0,68$). Todas las reacciones se llevaron a cabo bajo 75 bar (7,5 MPa) y a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de 1,4 h⁻¹.

	<u>I</u> (°C)	<u>H₂/EtOH</u>	Conv. EtOH	Conv. CH ₃ CHO	Select. n-ButOH	<u>Prod.</u> <u>ButOH</u> (g/kg·h)	Rendimiento n-ButOH
<u>7NA</u>	<u>226</u>	<u>0,95</u>	<u>4,55</u>	=	<u>75,37</u>	<u>37,33</u>	<u>3,43</u>
<u>7RA</u>	<u>226</u>	<u>0,95</u>	<u>4,98</u>	<u>75,12</u>	<u>83,07</u>	<u>42,44</u>	<u>4,14</u>
<u>7NB</u>	<u>238</u>	<u>0,68</u>	<u>9,58</u>	=	<u>74,82</u>	<u>73,66</u>	<u>7,17</u>
<u>7RB</u>	<u>238</u>	<u>0,68</u>	<u>9,96</u>	<u>59,82</u>	<u>81,02</u>	<u>83,13</u>	<u>8,07</u>

Tabla 4. Efecto de la co-alimentación de acetaldehído en la obtención de butanol a partir de etanol. T: temperatura de la reacción; H₂/EtOH: relación

hidrógeno/etanol en la alimentación; Conv. EtOH (%): conversión de etanol en %;
Conv. CH₃CHO (%): conversión de acetaldehído;

Este ejemplo muestra que la co-alimentación de acetaldehído aumenta la
5 conversión y selectividad de alcoholes C₃-C₁₅ superiores.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de alcoholes superiores C₃-C₁₅, preferiblemente entre C₃-C₈, que comprende una etapa de contacto entre al menos un reactivo
5 seleccionado de la lista que comprende metanol, etanol, propanol e isopropanol y un catalizador, donde dicho catalizador es un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

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

10 M2 es Ga trivalente,

y que además contiene un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Pt, Ru, Rh y Re, preferiblemente Pd.

2.- Procedimiento de obtención según la reivindicación anterior, donde el óxido
15 metálico además comprende un metal M3, donde M3 es al menos un metal trivalente seleccionado de la lista que comprende Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni.

3.- Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el óxido metálico se obtiene de la descomposición térmica total
20 o parcial de una hidrotalcita de fórmula

$[M1_{1-(x+y)}M2_yM3_x(OH)_2][A^{m-}_{(x+y)/m} \cdot nH_2O]$, donde:

M1 y M2 están definidos en la reivindicación 1,

M3 está definido en la reivindicación 2,

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

4.- El procedimiento según la reivindicación anterior donde la hidrotalcita se

obtiene por coprecipitación de al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de un metal trivalente seleccionado de la lista que comprende M3 y M2, preferiblemente la hidrotalcita se obtiene por coprecipitación de compuestos de M1, M2 y M3.

5

5.- 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 M3 y M2, preferiblemente a una disolución de compuestos de M1, M2 y M3.

10

6.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 donde la descomposición térmica de la hidrotalcita se lleva a cabo mediante 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.

15

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

20

8.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7 donde M3 es Al.

9.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8 donde A es al menos un anión seleccionado de la lista que comprende CO_3^{2-} , HCO_3^- , O_2^- y OH^- .

25

10- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el metal noble se añade al óxido metálico por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación.

30

11.-El procedimiento según la reivindicación anterior donde tras la adición del metal noble hay una etapa de calcinación y una etapa de reducción posterior a

dicha calcinación.

12.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el alcohol superior es un C₄, preferiblemente n-butanol.

5

13.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el reactivo es etanol, metanol o cualquiera de sus mezclas, preferiblemente etanol.

14.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el
10 contacto entre el reactivo y el catalizador se lleva a cabo a una presión de hasta 120 bar, preferiblemente entre 20 y 80 bar.

15.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el
15 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.

16.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que
20 comprende además una etapa de separación de reactivos sin reaccionar de los alcoholes C₃-C₁₅ superiores obtenidos.

17.- El procedimiento según la reivindicación anterior, donde los reactivos sin reaccionar se recirculan a la etapa de contacto entre reactivos y catalizador.

25 18.- El procedimiento según cualquiera de la reivindicación 16 y 17, donde el reactivo sin reaccionar comprende etanol.

19.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que
30 comprende además una etapa de separación de productos intermedios de los alcoholes C₃-C₁₅ superiores obtenidos.

20.- El procedimiento según la reivindicación anterior, donde los productos

intermedios se recirculan a la etapa de contacto entre reactivos y catalizador.

21.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 19 o 20, donde el producto intermedio comprende un aldehído, preferentemente el producto
5 intermedio comprende acetaldehído.

22.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la alimentación de acetaldehído fresco a la etapa de contacto entre reactivos y catalizador.
10

23.- El procedimiento según la reivindicación anterior, donde el acetaldehído se obtiene de la deshidratación de etanol.
15

FIG. 1

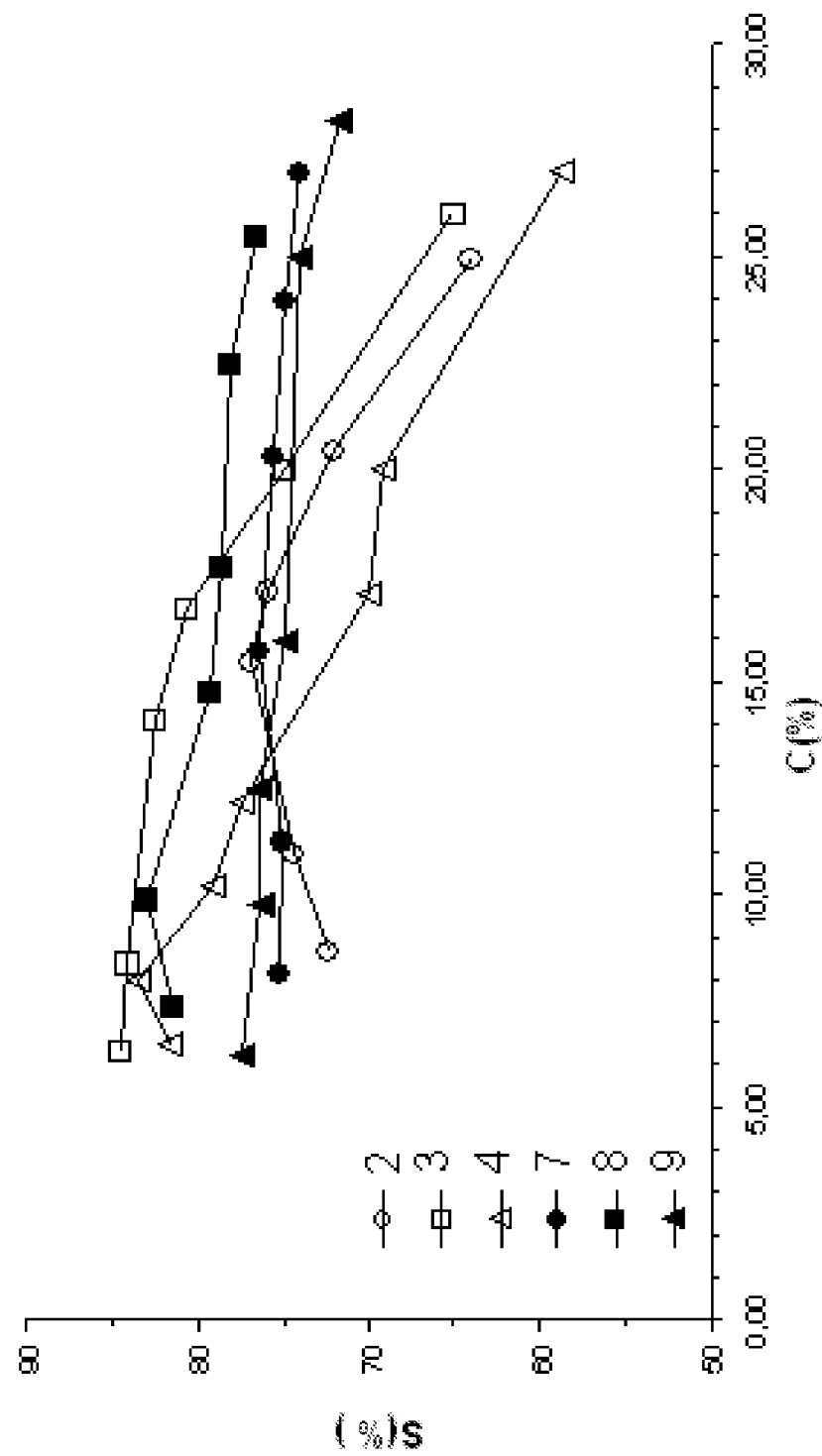


FIG. 2

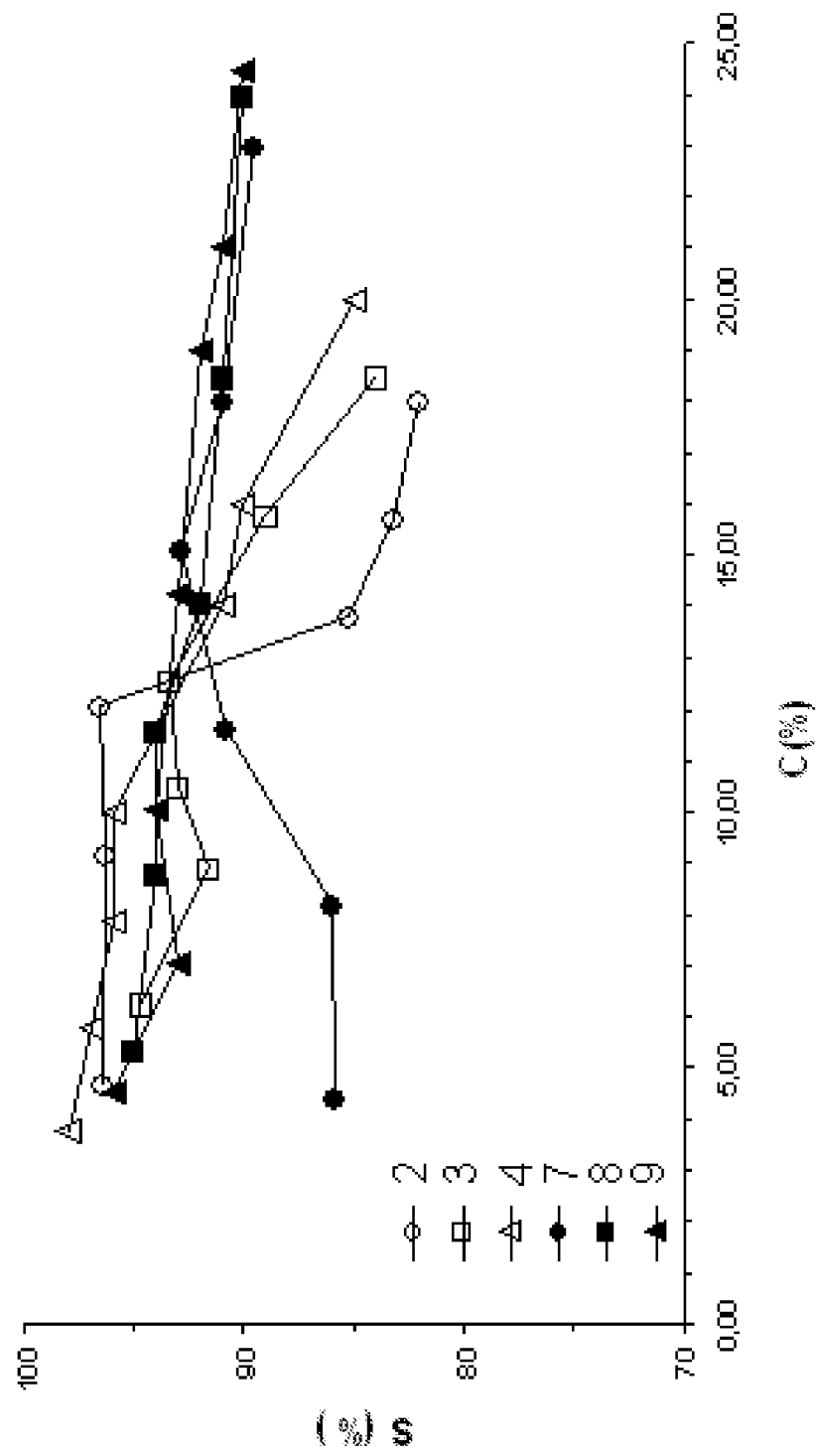
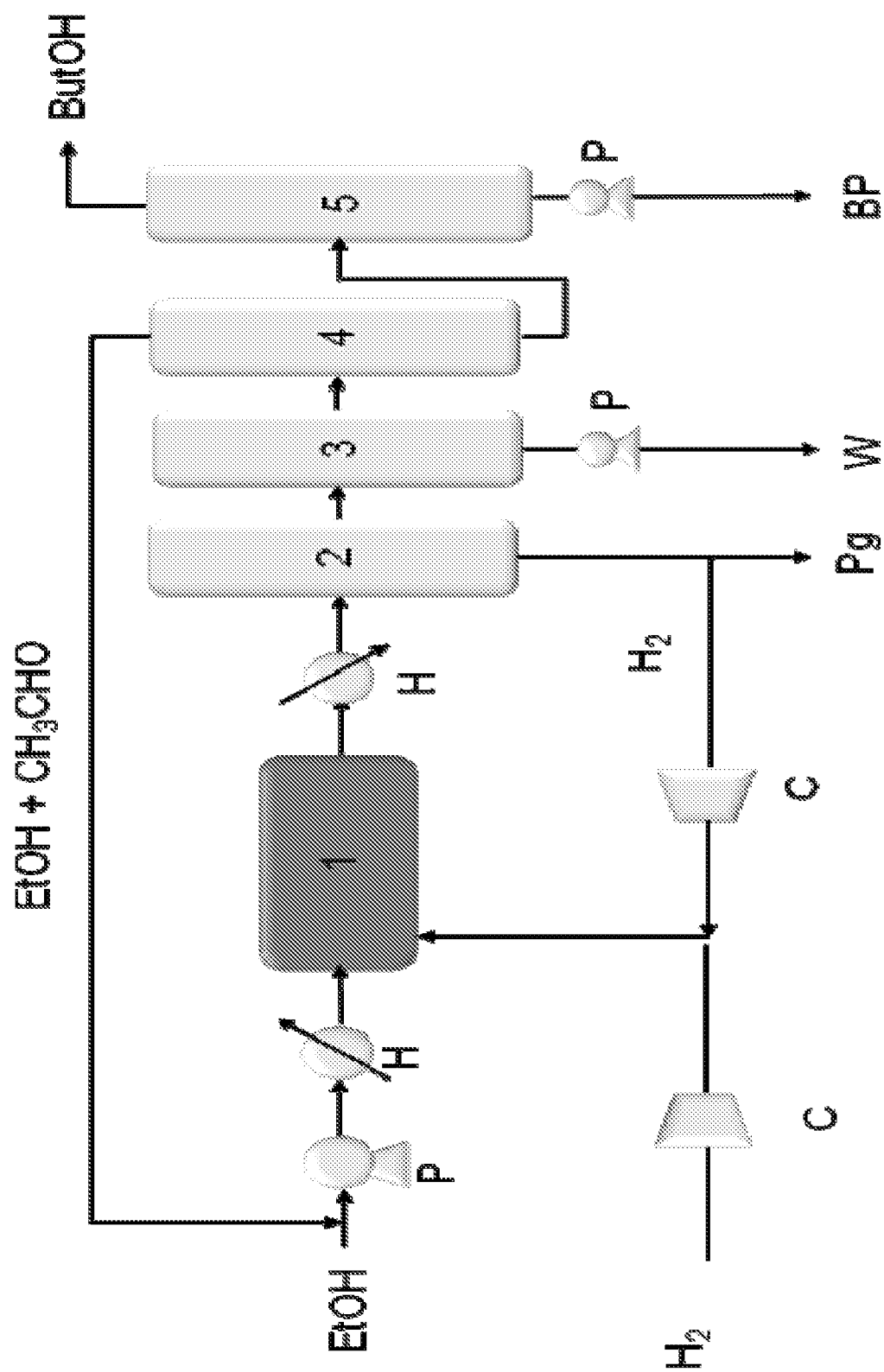


FIG. 3



INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES2013/070448

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/62 B01J23/89 B01J23/656 B01J23/00 C07C29/00
De acuerdo con la B01J C07C31/12

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	WO 2009/026510 A1 (DU PONT [US]; KOURTAKIS KOSTANTINOS [US]; D AMORE MICHAEL B [US]; MANZ) 26 febrero 2009 (2009-02-26) citada en la solicitud, resumen página 1, líneas 13-18 página 4, línea 1 - página 5, línea 2	1-23
A	WO 00/38832 A1 (NORSKE STATS OLJESELSKAP [NO]; OLSBYE UNNI [NO]; AKPORIAYE DUNCAN [NO]) 6 julio 2000 (2000-07-06) resumen ejemplo 14	1-23

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos	☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo
* Categorías especiales de documentos citados: "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior. "L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada). "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio. "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención. "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado. "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia. "&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 11 de noviembre del 2013	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 22/11/2013
---	--

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Funcionario autorizado Fischbach, Malaika
N° de fax	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2013/070448

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2009026510	A1	26-02-2009	US	2009054705	A1	26-02-2009
			WO	2009026510	A1	26-02-2009

WO 0038832	A1	06-07-2000	AU	767419	B2	06-11-2003
			AU	1899500	A	31-07-2000
			CA	2356388	A1	06-07-2000
			EP	1156876	A1	28-11-2001
			NO	986116	A	26-06-2000
			US	6967182	B1	22-11-2005
			WO	0038832	A1	06-07-2000
			ZA	200105006	A	19-06-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/ES2013/070448

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01J23/62	B01J23/89
		B01J23/656
		B01J23/00
		C07C29/00
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
B01J C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/026510 A1 (DU PONT [US]; KOURTAKIS KOSTANTINOS [US]; D AMORE MICHAEL B [US]; MANZ) 26 February 2009 (2009-02-26) cited in the application abstract page 1, lines 13-18 page 4, line 1 - page 5, line 2 -----	1-23
A	WO 00/38832 A1 (NORSKE STATS OLJESELSKAP [NO]; OLSBYE UNNI [NO]; AKPORIAYE DUNCAN [NO]) 6 July 2000 (2000-07-06) abstract example 14 -----	1-23
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 November 2013		22/11/2013
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fischbach, Malaika

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/ES2013/070448

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009026510 A1	26-02-2009	US 2009054705 A1 WO 2009026510 A1	26-02-2009 26-02-2009
WO 0038832 A1	06-07-2000	AU 767419 B2 AU 1899500 A CA 2356388 A1 EP 1156876 A1 NO 986116 A US 6967182 B1 WO 0038832 A1 ZA 200105006 A	06-11-2003 31-07-2000 06-07-2000 28-11-2001 26-06-2000 22-11-2005 06-07-2000 19-06-2002