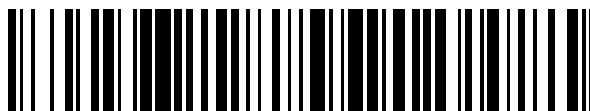


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 841**

51 Int. Cl.:

C07C 29/151

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2007** **PCT/GB2007/001980**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2007** **WO07138303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2007** **E 07732996 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 2021310**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de gas de síntesis en compuestos oxigenados**

30 Prioridad:

01.06.2006 EP 06252833

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

11.04.2019

73 Titular/es:

BP CHEMICALS LIMITED (100.0%)
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB

72 Inventor/es:

BOLTON, LESLIE WILLIAM y
GRACEY, BENJAMIN PATRICK

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 708 841 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la conversión de gas de síntesis en compuestos oxigenados

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la conversión de materias primas que contienen óxido(s) de carbono e hidrógeno en compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno en la presencia de un catalizador particulado.
- [0002]** En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la conversión de
10 materias primas que contienen óxido(s) de carbono (CO y CO₂) e hidrógeno, p. ej., gas de síntesis o sintegas, en alcoholes en presencia de un catalizador particulado modificado basado en sulfuro de molibdeno, y/o un catalizador modificado basado en metanol y/o un catalizador Fischer-Tropsch modificado y/o un catalizador a base de metales preciosos, como el rodio.
- 15 **[0003]** El documento US 4 122 110 se refiere a un procedimiento de fabricación de alcoholes, en particular de alcoholes primarios lineales saturados, mediante la reacción del monóxido de carbono con hidrógeno a una presión entre 20 y 250 bares y a una temperatura entre 150 °C y 400 °C, en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador contiene al menos cuatro componentes esenciales: (a) cobre (b) cobalto (c) al menos un elemento M seleccionado de entre cromo, hierro, vanadio y manganeso, y (d) al menos un metal alcalino.
- 20 **[0004]** El documento US 4 831 060 se refiere a la producción de alcoholes mezclados a partir de monóxido de carbono y gases de hidrógeno mediante un catalizador, con opcionalmente un cocatalizador, en el que los metales catalizadores son molibdeno, tungsteno o renio, y los metales cocatalizadores son cobalto, níquel o hierro.
- 25 **[0005]** El catalizador se promueve con un promotor Fischer-Tropsch como un metal de la serie alcalina o alcalinotérrea o una cantidad menor de torio y se trata posteriormente mediante sulfuración. La composición de la fracción de alcoholes mezclados puede seleccionarse seleccionando el grado de contacto íntimo entre los componentes catalíticos.
- 30 **[0006]** El Journal of Catalysis 114, 90-99 (1988) describe un mecanismo de formación de etanol a partir de gas de síntesis sobre CuO/ZnO/Al₂O₃. La formación de etanol a partir de CO y H₂ sobre un catalizador de metanol CuO/ZnO se estudia en un micro reactor de lecho fijo midiendo la distribución isotónica del carbono en el producto etanol cuando se añade metanol C(13) al alimento.
- 35 **[0007]** El documento US 4 011 275 se refiere a un procedimiento de conversión de gas de síntesis en hidrocarburos del intervalo de ebullición de la gasolina. Se dice que el procedimiento da un producto que tiene una mayor relación carbono/oxígeno en la parte orgánica del producto que en los procedimientos convencionales.
- [0008]** Un objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado en términos de
40 selectividad y actividad catalítica y vida operativa para la conversión de materias primas que contienen óxido(s) de carbono e hidrógeno en compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno en presencia de un catalizador particulado. En el que un catalizador particulado se define como un catalizador heterogéneo soportado o no soportado.
- 45 **[0009]** En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado en términos de selectividad y actividad catalítica y vida operativa para la conversión de materias primas que contienen óxido(s) de carbono e hidrógeno, p. ej., gas de síntesis o sintegas, en alcoholes en presencia de un catalizador particulado; en el que dicho catalizador particulado puede comprender uno o más de las siguientes opciones: un catalizador modificado basado en sulfuro de molibdeno; y/o un catalizador modificado basado en metanol; y/o un catalizador de
50 Fischer-Tropsch modificado; y/o un catalizador a base de metales preciosos, como el rodio.
- [0010]** La presente invención proporciona de esta manera un procedimiento para la conversión de materias primas que contienen óxido(s) de carbono e hidrógeno en compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno en presencia de un catalizador particulado, que comprende la etapa de hacer reaccionar los óxido(s) de carbono e
55 hidrógeno en presencia de un catalizador particulado en un reactor de conversión para formar productos que comprenden compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno; caracterizado porque se añaden uno o más éteres etílicos, propílicos y/o butílicos y se hacen reaccionar dentro del reactor de conversión.
- [0011]** En particular, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de materias
60 primas que contienen óxido(s) de carbono e hidrógeno, p. ej., gas de síntesis o sintegas, en alcoholes en presencia de un catalizador particulado modificado basado en sulfuro de molibdeno y/o un catalizador modificado basado en metanol y/o un catalizador Fischer-Tropsch modificado y/o un catalizador basado en metales preciosos (por ejemplo, rodio), que comprende la etapa de reacción de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de dicho catalizador en un reactor de conversión para formar alcoholes caracterizado porque se añaden uno o más éteres etílicos,
65 propílicos y/o butílicos y se hacen reaccionar dentro del reactor de conversión.

[0012] Según una realización preferida, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de hidrocarburo en alcoholes que comprende las etapas de:

- 5 1. convertir una materia prima de hidrocarburos en una mezcla de óxido(s) de carbono e hidrógeno en un reactor de sintegas,
2. hacer pasar la mezcla de óxido(s) de carbono e hidrógeno del reactor de sintegas a un reactor de conversión,
- 10 y
3. hacer reaccionar dicha mezcla en dicho reactor de conversión en presencia de un catalizador particulado modificado basado en sulfuro de molibdeno y/o un catalizador modificado basado en metanol y/o un catalizador Fischer-Tropsch modificado y/o un catalizador basado en metales preciosos (por ejemplo, rodio) para formar alcoholes, caracterizado porque se añaden uno o más éteres etílicos, propílicos y/o butílicos y se hacen reaccionar en el interior del reactor de conversión.

15 **[0013]** Para el objeto de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, "producir compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno a partir de una mezcla de óxido(s) de carbono e hidrógeno (por ejemplo, gas de síntesis)", significa que los hidrocarburos que contienen oxígeno (compuestos oxigenados) representan al menos el 10 % en peso, preferentemente al menos el 20 % en peso, preferentemente al menos el 40 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso y con especial preferencia, al menos el 90 % en peso del total de los productos líquidos (en condiciones de STP) que salen del reactor de conversión.

[0014] Según una realización preferida de la presente invención, los compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno son alcoholes y otros compuestos oxigenados orgánicos, tales como éteres.

25 **[0015]** Según otra realización de la presente invención, los alcoholes comprenden principalmente metanol, etanol, propanoles (predominantemente n-propanol con bajas cantidades de isopropanol) y butanoles (predominantemente n-butanol e isobutanol); dichos metanol, etanol, propanoles y butanoles representan preferentemente al menos el 5 % en peso, más preferentemente al menos el 10 % en peso y con especial preferencia, al menos el 20 % en peso del total de los productos líquidos (en condiciones de STP) que salen del reactor de conversión. Los éteres pueden representar en conjunto al menos el 1 % en peso, preferentemente al menos el 2 % en peso del total de los productos líquidos (en condiciones de STP) que salen del reactor de conversión.

35 **[0016]** Según otra realización de la presente invención, también se producen agua y dióxido de carbono en el reactor de conversión, y dichos agua, alcoholes y éteres representan preferentemente al menos el 50 %, preferentemente al menos el 80 % en peso del total de los productos líquidos (en condiciones de STP) que salen del reactor de conversión.

40 **[0017]** Según una realización de la presente invención, el(los) éter(es) que se añaden al reactor de conversión provienen directamente de los compuestos orgánicos oxigenados obtenidos del reactor de conversión como subproductos. Dicho(s) éter(es) se separa(n), por tanto, preferentemente del alcohol producido en el reactor de conversión y luego se recicla(n) de nuevo en dicho reactor de conversión.

45 **[0018]** Según la presente invención, el éter que se añade al reactor de conversión es un éter etílico, propílico y/o butílico, preferentemente una mezcla de al menos dos de estos éteres. Preferentemente, el éter que se agrega al reactor de conversión se selecciona de entre éter(es) derivado(s) del etanol y del propanol como éter dietílico, éter n-propílico, éter etil n-propílico, éter etilisopropílico, éter n-propilisopropílico y éter isopropílico, o incluso más preferentemente una mezcla de al menos dos de estos éteres mencionados.

50 **[0019]** Sorprendentemente, la adición y/o el reciclaje de incluso pequeñas cantidades de éter al reactor de conversión han demostrado ser altamente beneficiosas para la selectividad del alcohol, particularmente la selectividad del etanol, mientras que simultáneamente aumentan la actividad del catalizador y mejoran la vida útil. Se ha encontrado que la adición de mayores cantidades de éteres confiere beneficios adicionales de una producción reducida de agua y dióxido de carbono.

55 **[0020]** Más allá de estas ventajas inesperadas, también se han encontrado otras ventajas al aplicar la presente invención del procedimiento, entre otras:

- i) menos residuos, menos subproductos y, por tanto, una mayor eficiencia del carbono.
- 60 ii) una mejora en términos de economía/eficiencia, ya que hay menos separaciones y un número reducido de tanques de almacenamiento.

[0021] Como se indica, el catalizador particulado utilizado en el reactor de conversión es preferentemente un catalizador modificado basado en sulfuro de molibdeno y/o un catalizador modificado basado en metanol y/o un catalizador Fischer-Tropsch modificado y/o un catalizador basado en metales preciosos (por ejemplo, rodio).

[0022] Se prefieren los catalizadores basados en sulfuro de molibdeno; estos se pueden modificar mediante un promotor. El(Los) promotor(es) pueden añadirse como sales durante la preparación del catalizador, y son preferentemente iones de potasio (por ejemplo, derivados de una sal de potasio, como carbonato de potasio o acetato). Las cargas preferidas de los iones de potasio por molibdeno están comprendidas entre 0,7 y 1,5, preferentemente entre 1,0 y 1,4.

[0023] El catalizador preferido, según la presente invención, es un catalizador basado en sulfuro de molibdeno que contiene cobalto, estando la relación molar de cobalto a molibdeno preferentemente comprendida entre 0,5 y 3,0, más preferentemente entre 0,5 y 1,0 y con especial preferencia entre 0,5 y 0,9.

[0024] Según otra realización de la presente invención, el éter agregado al reactor de conversión no proviene del reciclaje directo de los compuestos orgánicos oxigenados producidos en dicho reactor de conversión. Preferentemente, el éter proviene de una ruta indirecta, p. ej., a partir de la separación de las olefinas obtenidas durante una etapa posterior de un procesamiento químico adicional (es decir, la conversión de los alcoholes en las olefinas correspondientes), o de un proceso de gas de síntesis a dimetil éter o de una eterificación del metanol.

[0025] Según una realización de la presente invención, el catalizador usado en el reactor de conversión puede seleccionarse para no producir ningún compuesto de éter.

[0026] Según otra realización de la presente invención, el compuesto de éter añadido al reactor de conversión proviene del reciclaje directo de los compuestos orgánicos oxigenados producidos en dicho reactor de conversión.

[0027] Según una realización de la presente invención, el catalizador usado en el reactor de conversión se puede seleccionar para producir un compuesto de éter además de alcoholes.

[0028] Cualquier flujo de alimentación que contenga hidrocarburos que puedan convertirse en una materia prima que comprenda monóxido de carbono e hidrógeno, con especial preferencia un gas de síntesis (o "sintegas"), es conveniente en los procedimientos de la presente invención. La materia prima de hidrocarburos usada según la presente invención es preferentemente un material carbonoso, por ejemplo, biomasa, plástico, nafta, fondos de refinería, gas de fundición, gas de síntesis crudo (de gasificación subterránea de gas o gasificación de biomasa), GLP, gasóleo, residuos de vacío, aceites de esquisto, asfaltos, varios tipos de combustibles, residuos municipales, corrientes de reciclaje de procedimientos que contienen hidrocarburos y carbón y/o gas natural; siendo el carbón y el gas natural las fuentes preferidas y el gas natural la fuente más preferida.

[0029] Según una realización preferida de la presente invención, el metano se usa como materia prima de hidrocarburos, para convertirse en óxidos de carbono y H₂ (por ejemplo, gas de síntesis).

[0030] Los procedimientos para producir mezclas de óxido(s) de carbono e hidrógeno (comúnmente conocidas como gas de síntesis) son bien conocidos. Cada procedimiento tiene sus ventajas y desventajas y la elección de usar un procedimiento de reformado particular sobre otro se rige por consideraciones económicas y de flujo de alimentación disponibles, así como por el deseo de obtener la relación molar óptima (H₂-CO₂):CO+CO₂) en el gas de síntesis resultante, que es adecuado para el procesamiento químico adicional. El gas de síntesis puede prepararse usando cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica, incluida la oxidación parcial de hidrocarburos, reformado con vapor, reformado con gas, reformado de microcanales (como se describe, por ejemplo, en el documento US 6 284 217), reformado con plasma, reformado autotérmico y cualquier combinación de los mismos.

[0031] Se proporciona un análisis de estas tecnologías de producción de gas de síntesis en "Hydrocarbon Processing" V78, N.4, 87-90, 92-93 (abril 1999) y/o "Petrole et Techniques", N. 415, 86-93 (julio-agosto 1998).

[0032] También se sabe que el gas de síntesis se puede obtener por oxidación parcial catalítica de hidrocarburos en un reactor microestructurado como se ejemplifica en "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Editor W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, páginas 187-196. Como alternativa, el gas de síntesis se puede obtener por oxidación parcial catalítica de materias primas hidrocarbonadas con corto tiempo de contacto, tal como se describe en el documento EP 0303438.

[0033] Preferentemente, el gas de síntesis se obtiene a través de un procedimiento "reformador compacto" tal como se describe en "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (septiembre 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (agosto 2000); y en los documentos WO 99/02254; y WO 200023689.

[0034] Las materias primas que comprenden monóxido de carbono e hidrógeno, por ejemplo, gas de síntesis pueden someterse a purificación antes de ser introducidas a cualquier zona de reacción. La purificación del gas de síntesis se puede llevar a cabo mediante procedimientos conocidos en la técnica. Véase, por ejemplo, Weissermel,

K. y Arpe H.-J., Industrial Organic Chemistry, Second, Revised and Extended Edition, 1993, págs. 19-21.

[0035] La relación entre hidrógeno y monóxido de carbono en la zona de reacción está preferentemente en el intervalo de 20:1 a 0,1:1 en volumen, más preferentemente en el intervalo de 5:1 a 0,2:1, con especial preferencia en el intervalo de 1.5:1 a 0,5:1, por ejemplo 1:1. Se ha encontrado que los catalizadores de síntesis de alcohol también pueden catalizar la reacción de desplazamiento agua-gas. Una consecuencia de esto es que el hidrógeno y el dióxido de carbono son interconvertibles con el monóxido de carbono y el agua. Para altas presiones parciales de dióxido de carbono (en o por encima del equilibrio del desplazamiento agua-gas), el dióxido de carbono puede actuar como una fuente de monóxido de carbono y un sumidero de hidrógeno y esto puede afectar la proporción de sintegas preferida aparente.

[0036] Aunque las condiciones de reacción particulares para las realizaciones de reactor de conversión que se describen a continuación conforman realizaciones preferidas para la presente invención, las condiciones de reacción fuera de estos intervalos establecidos no quedan excluidas y en la práctica las condiciones de reacción eficaces pueden ser suficientes para producir principalmente compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno. Las condiciones de reacción exactas se regirán por el mejor compromiso entre lograr una alta selectividad, actividad, vida útil y facilidad de operación del catalizador, manteniendo al mismo tiempo: la reactividad intrínseca y la estabilidad de los materiales de partida en cuestión, así como el producto de reacción deseado a las condiciones de reacción.

[0037] En una realización de la presente invención, se introduce la materia prima que comprende la relación molar deseada de $(\text{H}_2\text{-CO}_2):\text{CO}+\text{CO}_2$ en un reactor de conversión a una velocidad controlada y la reacción se lleva a cabo en una zona de reacción en condiciones controladas de temperatura y presión en presencia de un catalizador para convertir la materia prima en hidrocarburos que contienen oxígeno. La temperatura en la zona de reacción se selecciona del intervalo de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 400 °C, preferentemente una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 350 °C y con especial preferencia entre 280 y 320 °C.

[0038] La presión en la zona de reacción de conversión puede seleccionarse del intervalo de aproximadamente 20 a 200 bar, preferentemente una presión en el intervalo de aproximadamente 80 a 150 bar y con especial preferencia entre 80 y 120 bar. Las presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono deben ser suficientes para permitir la producción de oxigenados. El hidrógeno y el monóxido de carbono podrán introducirse por separado en el reactor de conversión o, preferentemente en combinación, por ejemplo, como gas de síntesis.

[0039] Para los propósitos de la presente invención, GHSV es una velocidad espacial horaria del gas que es la velocidad del flujo de gas sobre el catalizador. Se determina dividiendo el volumen de gas (a 25 °C. y 1 atmósfera) que pasa por el catalizador en una hora por el volumen del catalizador.

[0040] La velocidad espacial horaria del gas (GHSV, por sus siglas en inglés) óptima de la materia prima (litros de materia prima/hr/litro de catalizador) que pasa por la zona de reacción puede variar significativamente, en función de una variedad de factores como, por ejemplo, las condiciones de reacción, la composición de la materia prima y la cantidad y el tipo de catalizador que se usa. La GHSV puede mantenerse a cualquier velocidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 000 hr^{-1} o más, preferentemente se mantendrá a una tasa de entre aproximadamente 500 y 20 000 hr^{-1} , y con especial preferencia se mantendrá a una tasa de entre 1000 y 10 000 hr^{-1} .

[0041] La conversión a una reacción de hidrocarburos que contienen oxígeno (compuestos oxigenados) puede llevarse a cabo en un reactor de conversión pasando la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono por el catalizador de conversión como reacción en fase de vapor o como reacción en fase líquida, por ejemplo, reactor de lodo o de reactor de lecho fluidizado de goteo.

[0042] El término reactor de conversión, tal como se usa en la presente invención, se refiere a cualquier reactor adecuado, p. ej., un reactor tubular que usa un lecho fijo del catalizador. Los reactantes pueden introducirse en el catalizador hacia arriba o hacia abajo, o una combinación de ambos, a un lecho fijo situado en un reactor tubular. La reacción puede efectuarse en un lecho dinámico del catalizador. En dicha reacción, el lecho del catalizador se está moviendo como en el caso de un lecho fluidizado del catalizador. El reactor de conversión puede elegirse preferentemente entre reactores de destilación tubular, multitubular, de lodo, de lecho móvil, de lecho fluidizado, de lecho radial, de lecho múltiple o reactivo. Según una realización de la presente invención, se usa un reactor de lecho fijo, preferentemente se usa un lecho(s) radial o un reactor de fase de vapor multitubular o una combinación de los mismos. El reactor de conversión se compone preferentemente de una serie de reactores adiabáticos de lecho fijo que funcionan en modo de flujo longitudinal y/o radial.

EJEMPLO 1:

65 Preparación del catalizador:

[0043] Se preparó un catalizador de sulfuro de cobalto y molibdeno promovido por potasio según el ejemplo "Comparación C" dado en el documento n.º US 4,831,060, excepto para el procedimiento de sulfuración que se realizó como se indica a continuación.

5 Ensayos de catalizadores:

[0044] El catalizador (14,56 g; 10 ml) fue cargado en un reactor tubular de flujo descendente (15 mm de diámetro interno).

10 **[0045]** Las introducciones de gas al reactor se ajustaron a la composición objetivo mediante controladores de flujo de masa y los gases se premezclaron antes de ingresar a la parte superior del reactor. Los líquidos se introdujeron en el reactor a través de una bomba de HPLC ajustada a la velocidad de flujo objetivo. El gas y el líquido se mezclaron y vaporizaron en la sección de precalentamiento del reactor. Las velocidades de flujo en el reactor se dan como GHSV, que se define como el flujo volumétrico de gas reactante a STP por volumen de catalizador por hora.

[0046] Antes de las condiciones de reacción, el catalizador ha sido sometido al siguiente procedimiento de sulfuración:

- 20
1. Purga nocturna de nitrógeno (GHSV = 500 hr⁻¹) a 170 °C;
 2. Alimentación cambiada al 2 % molar de H₂S en el flujo de H₂ y disminuyó en la GHSV a 100 hr⁻¹;
 3. La presión aumentó a 25 bar g;
 4. La temperatura aumentó a 250 °C a 1,0 °C/min y se mantuvo durante 1 hora;
 - 25 5. La temperatura aumentó aún más hasta 320 °C a 1,0 °C/min y se mantuvo durante 1 hora;
 6. Disminución de la temperatura a 270 °C;
 7. Alimentación cambiada al 100 % de nitrógeno a una GHSV de 2000 hr⁻¹ para la purga.

30 **[0047]** Después del procedimiento de sulfuración descrito anteriormente, el catalizador se puso en funcionamiento cambiando la alimentación de gas a gas de síntesis (relación CO:H₂ de 1) y un flujo de H₂S de 50 ppm a una GHSV total de 2000 h⁻¹. La presión se incrementó a 90 bar g y luego la temperatura se incrementó (a 1,0 °C/min) a 310 °C. Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatograma de gases en línea (CP9001 - 80-100 Mesh Carbosieve SII y columnas Innowax de 0,25 micras).

35 **[0048]** Se permitió que la reacción funcionara durante 235 horas en el flujo bajo las condiciones anteriores. Después de este punto, se introdujo en el reactor un flujo de metanol del 2,5 % molar. A las 287 horas de funcionamiento, el líquido de alimentación de metanol se cambió por una mezcla de metanol/éter dietílico (90:10 %w/w) y la velocidad total de la bomba de líquido aumentó de tal manera que la velocidad de flujo de metanol al reactor permaneció constante. La alimentación adicional de éter dietílico introducida en el reactor fue equivalente al

40 0,12 % molar de la velocidad total de alimentación. Los datos de la velocidad de producto de cada período de alimentación diferente se promediaron desde las 20 horas después del cambio de alimentación (para permitir que el alimento se estabilice) hasta el final de cada período.

45 **[0049]** Los resultados del experimento (resumidos en la tabla 1) demuestran que, al añadir éter dietílico a la alimentación del reactor, se observa un claro aumento en la velocidad de producción de etanol. Además, se observó que las tasas de alcoholes superiores (es decir, propanol y butanol) aumentaban significativamente como resultado de la adición del éter. Además, al utilizar las velocidades de alimentación y de producto de éter dietílico, se estimó que la conversión del éter era en torno al 60 %. Dentro del error experimental, la cantidad de etanol que se produciría a partir de la cantidad de éter convertido corresponde a la cantidad extra de etanol que se observa en la

50 adición del éter.

Tabla 1

Materia prima	Período de tiempo (horas)	Velocidad media de etanol mg/hr	Velocidad media de propanol mg/hr	Velocidad media de butanol mg/hr	Velocidad alcoholes totales C2-4 mg/hr	Velocidad media éter dietílico mg/hr
Sin éter dietílico	255 - 286	279	36	2	317	0
0,12 mol% éter dietílico añadido	307 - 333	365	56	4	425	32

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la conversión de materias primas que contienen óxido(s) de carbono e hidrógeno en compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno en presencia de un catalizador particulado, que comprende
 - 5 la etapa de reacción de óxido(s) de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador particulado en un reactor de conversión para formar productos que comprenden compuestos de hidrocarburos que contienen oxígeno; **caracterizado porque** se añaden uno o más éteres etílicos, propílicos y/o butílicos y se hacen reaccionar dentro del reactor de conversión.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las materias primas que contienen óxido(s) de carbono e hidrógeno son gas de síntesis o sintegas, los compuestos de hidrocarburo que contienen oxígeno son alcoholes, el catalizador particulado es un catalizador particulado modificado basado en sulfuro de molibdeno y/o un catalizador modificado basado en metanol y/o un catalizador Fischer-Tropsch modificado y/o un catalizador basado en metales preciosos (por ejemplo, rodio).
- 15 3. Procedimiento para la conversión de hidrocarburos en alcoholes que comprende las etapas de
 - a. convertir una materia prima de hidrocarburos en una mezcla de óxido(s) de carbono e hidrógeno en un reactor de gas de síntesis,
 - 20 b. hacer pasar la mezcla de óxido(s) de carbono e hidrógeno del reactor de gas de síntesis a un reactor de conversión, y
 - c. hacer reaccionar dicha mezcla en dicho reactor de conversión en presencia de un catalizador particulado modificado basado en sulfuro de molibdeno y/o un catalizador modificado basado en metanol y/o un catalizador Fischer-Tropsch modificado y/o un catalizador basado en metales preciosos (por ejemplo, rodio) para formar
 - 25 alcohol(es), **caracterizado porque** se introducen uno o más éteres etílicos, propílicos y/o butílicos en el reactor de conversión.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éter se selecciona de entre éter(es) derivado(s) del etanol, propanol y butanol como éter dietílico, éter n-propílico, éter etil n-propílico, éter etilisopropílico, éter n-propilisopropílico y éter isopropílico, o preferentemente una mezcla de al menos dos de estos éteres.
- 30 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éter es un éter etílico.
- 35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el éter o los éteres que se añaden al reactor de conversión provienen de los compuestos orgánicos oxigenados obtenidos del reactor de conversión como subproductos directos.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que dicho éter o éteres se separan de los alcoholes.
- 40 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto de éter que se agrega al reactor de conversión proviene de una ruta indirecta, p. ej., a partir de la separación de olefinas obtenidas durante una etapa posterior de conversión de los alcoholes en olefinas correspondientes.
- 45 9. Uso del procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones anteriores para aumentar la selectividad del etanol y/o propanol y/o butanol.