(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 971 408**

(21) Número de solicitud: 202230933

(51) Int. Cl.:

C07C 29/16	(2006.01)	***B01J 32/00***	(2006.01)
C07C 31/10	(2006.01)	***B01J 37/02***	(2006.01)
C07C 1/04	(2006.01)		
C07C 1/06	(2006.01)		
C07B 31/00	(2006.01)		
B01J 35/00	(2014.01)		
B01J 23/46	(2006.01)		
B01J 23/50	(2006.01)		

(12) PATENTE DE INVENCIÓN CON EXAMEN B2

(22) Fecha de presentación:

28.10.2022

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

04.06.2024

Fecha de concesión:

25.03.2025

(45) Fecha de publicación de la concesión:

01.04.2025

(73) Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) (50.00%)
C/ Serrano, nº 117
28006 Madrid (Madrid) ES y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA (50.00%)

(72) Inventor/es:

PRIETO GONZÁLEZ, Gonzalo y
GARCÍA FARPON, Marcos

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **PROCESO CATALÍTICO GAS-SÓLIDO DE CONVERSIÓN DE OLEFINA EN ALCOHOL**

(57) Resumen:

Proceso catalítico gas-sólido de conversión de olefina en alcohol.

La presente invención describe un procedimiento para la conversión de etileno en n-propanol que comprende, al menos, los siguientes pasos:

I. proporcionar a un reactor una alimentación que comprende gas de síntesis y etileno;

II. hacer reaccionar la alimentación proporcionada en i), en ausencia de disolventes líquidos, a una temperatura comprendida entre 323 y 503 grados Kelvin, y una presión total comprendida entre 1 y 200 bar absolutos, sobre una combinación de catalizadores sólidos que comprende al menos

a. un catalizador de hidroformilación que comprende rodio disperso sobre un material soporte que comprende óxido de estaño, y

b. un catalizador de hidrogenación que comprende un metal seleccionado de entre plata, cobre, paladio o cualquier combinación de los mismos; y

III. recuperar al menos n-propanol de los productos de la reacción del paso ii).

La invención también describe una combinación de catalizadores para dicho procedimiento.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 971 408 B2

DESCRIPCIÓN

Proceso catalítico gas-sólido de conversión de olefina en alcohol

CAMPO DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un procedimiento de conversión directa de etileno a n-propanol que consiste en hacer reaccionar una corriente que comprende gas de síntesis y etileno, en fase gas, sobre una combinación de al menos dos catalizadores sólidos. La invención también se refiere a una combinación de catalizadores para dicho proceso.

ANTECEDENTES

El proceso de hidroformilación reductiva permite la conversión directa de un alqueno conteniendo n átomos de carbono en su estructura molecular (C_n) en uno o varios alcoholes C_{n+1} por reacción de dicho alqueno con monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2) sobre un catalizador. Generalmente, los reactivos CO e H_2 en un proceso de hidroformilación reductiva se aportan en forma de gas de síntesis, conocido comúnmente con el térmico anglosajón "syngas", esto es, una mezcla de gases compuesta típicamente por monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2) y, en algunos casos, también dióxido de carbono (CO_2) como componentes principales, que puede obtenerse a partir de un gran número de fuentes carbonosas, por ejemplo, mediante reformado con vapor u oxidación parcial de gas natural, a través de la gasificación de carbón, la gasificación y/o reformado de biomasa, y la hidrogenación de dióxido de carbono, entre otros. El documento Torres et al., Production of alcohols via hydroformylation, Catal. Sci. Technol., 2015,5, 34-54 presenta una revisión de los procesos de hidroformilación reductiva para la conversión directa, en una sola etapa, de alquenos a alcoholes. Dicho documento también presenta una revisión de procesos multi-etapa, es decir, no directos, para dicha conversión.

El proceso de hidroformilación reductiva de etileno (C_2H_4) da lugar a la formación de n-propanol (C_3H_7OH) como producto. N-propanol es un importante disolvente así como intermedio en la síntesis de compuestos como el ácido propiónico, la acetona o el propileno. Además de su interés como proceso de producción de derivados oxigenados tipo alcohol, el proceso de hidroformilación reductiva presenta interés como proceso de separación reactiva de alquenos altamente volátiles, como etileno y propileno, de mezclas gaseosas con otros componentes de menor valor añadido como alcanos (metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano

(C_3H_8)), nitrógeno (N_2), CO_2, helio (He), argón (Ar), hidrógeno (H_2), gas de síntesis y combinaciones de los mismos. Ejemplos de dichas corrientes son corrientes efluentes de procesos de craqueo de etano, gas natural o gas de lutita, o corrientes de gases de cola en refinería.

La recuperación de alquenos como etileno y propileno desde mezclas con alcanos como metano, etano y propano se lleva generalmente a cabo mediante procesos de destilación que requieren condiciones criogénicas y suponen una alta demanda energética debido a la elevada volatilidad y similitud de puntos de ebullición de los compuestos alqueno C_n y alcano C_n a separar, por ejemplo 184 K y 169 K en el caso de etano y etileno, respectivamente. El elevado punto de ebullición de los alcoholes C_{n+1}, por ejemplo 370 K en el caso de n-propanol, permite su separación y recuperación desde mezclas con los correspondientes hidrocarburos C_n a mayores temperaturas y con menores requerimientos energéticos.

Se describen en el estado de la técnica procesos de conversión de alquenos a alcoholes mediante hidroformilación reductiva empleando catalizadores moleculares, en disolución. Se entiende por catalizador molecular una sal metálica o un complejo de coordinación organometálico en el que uno o varios átomos de uno o varios metales se coordinan con uno o varios restos orgánicos o ligandos. Estos catalizadores son al menos parcialmente solubles en un medio disolvente empleado en las condiciones de reacción. El documento Rodríguez et al., Direct formation of propanol from a dilute ethylene feed via reductive-hydroformylation using homogeneous rhodium catalysts at low feed pressures Appl. Catal. A Gen. 2012, 421–422, 161–163 describe un proceso de conversión de etileno a n-propanol por reacción con gas de síntesis, empleando un catalizador molecular basado en carbonilos de rodio que incorporan ligandos tipo organofosfina. Dicho proceso tiene lugar en presencia de n-butanol, texanol (3-Hydroxy-2,2,4-trimethylpentyl isobutyrate), agua, o mezclas de los mismos como disolvente.

El empleo de catalizadores moleculares en disolución, en procesos de hidroformilación reductiva gas-líquido, presenta limitaciones como la dificultad técnica y el elevado consumo energético asociados con operaciones de separación y purificación de los alcoholes producto de reacción, y el catalizador molecular, desde disoluciones de los mismos.

Particularmente en el caso de alquenos de bajo punto de ebullición (<273 K), como etileno presente en forma de mezclas en corrientes gaseosas, existe una necesidad de desarrollar procesos de hidroformilación reductiva en los que se haga reaccionar el alqueno con gas de síntesis, en fase gas, sobre catalizadores sólidos. Dichos procesos presentan las ventajas

técnicas de no requerir disolventes, y por lo tanto la recuperación de los alcoholes producto desde sus mezclas con reactivos no convertidos y subproductos en fase gas es técnicamente sencilla y sujeta a menores requerimientos energéticos. Además, estos procesos presentan las ventajas técnicas adicionales asociadas al fácil manejo, recuperación y regeneración de los catalizadores sólidos.

El documento WO2012/050807 describe un catalizador sólido de fórmula general $Rh_aAg_bSn_cX_dY_eO_x$, donde X es al menos un elemento de transición distinto del rodio o la plata, e Y es al menos un elemento seleccionado de la lista de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y su aplicación en un proceso de conversión de una mezcla de gas de síntesis y etileno en compuestos oxigenados C_3. En realizaciones preferidas para el proceso de dicha invención, se indican selectividades globales a compuestos oxigenados C_3 (propanal + propanol) de hasta el 60,7 %.

El documento Chuang et al., Role of Silver Promoter in Carbon Monoxide Hydrogenation and Ethylene Hydroformylation over Rh/SiO_2 Catalysts, Journal of Catalysis 1992, 138, 536-546 describe catalizadores que incorporan rodio (Rh) y plata (Ag) sobre un material soporte SiO_2 para la conversión de una corriente de gas de síntesis y etileno. No se describe la presencia de n-propanol en los productos de la reacción.

El documento US4590314A describe un proceso de hidroformilación reductiva para la conversión de etileno, propileno y mezclas de los mismos en n-propanol, mezclas de butanoles, o mezclas de los mismos, respectivamente, mediante reacción con gas de síntesis sobre catalizadores que cosisten esencialmente en sulfuro de molybdeno e incorporan un metal alcalino o alcalinotérreo. El proceso opera en el rango de temperaturas de 473-623 K y presiones de 1-140 bar. El documento US8604254B2 describe un proceso de hidroformilación reductiva para la conversión de etileno, propileno y mezclas de los mismos en n-propanol, mezclas de butanoles, o mezclas de los mismos, respectivamente, mediante reacción con gas de síntesis sobre catalizadores basados en sulfuros de molibdeno y otros metales como cobalto o níquel, así como metales alcalinos como potasio o cesio. El proceso descrito opera a temperaturas de 473-673 K y presiones de 6,8-207 bar. De acuerdo a realizaciones preferidas de estas invenciones, se indican selectividades a n-propanol hasta el 72%.

El documento Llorca et al., Selective synthesis of alcohols from syngas and hydroformylation of ethylene over supported cluster-derived cobalt catalysts, Catalysis Letters 42 (1996) 87-91 describe un proceso para la conversión de mezclas de etileno y gas de síntesis a alcoholes mediante el uso de catalizadores basados en cobalto soportado sobre óxidos de lantano,

magnesio o zinc. A una temperatura de 433 K y una presión de 80 bar, empleando un catalizador de cobalto soportado sobre óxido de magnesio, se alcanza una selectividad a n-propanol del 13% a un nivel de conversión de etileno de 0,02%.

El documento Yamagishi et al., Selective formation of 1-propanol via ethylene hydroformylation over the catalyst originated from $RhVO_4$, Catalysis Communications 6 (2005) 421–425 describe un proceso para la conversión de mezclas de etileno y gas de síntesis mediante el empleo de catalizadores de rodio soportado sobre sílice empleando óxido de vanadio como promotor. El máximo rendimiento a n-propanol del proceso descrito en el documento corresponde con una selectividad a n-propanol del 61% a un nivel de conversión de etileno del 0,4%, a una temperatura de 573 K y una presión total de 1 bar.

Los inventores han considerado que los procesos de hidroformilación reductiva de alquenos ligeros (C_{2-3}) descritos en el estado de la técnica están sujetos a limitaciones técnicas, principalmente una limitada selectividad a productos alcohol. Sin pretender estar limitados por la teoría, los inventores han considerado que el proceso de hidroformilación reductiva consta de dos etapas de reacción elementales, y consecutivas, esto es la hidroformilación del alqueno C_n con gas de síntesis para producir un derivado aldehído C_{n+1}, seguida de la hidrogenación de dicho aldehído con hidrógeno para producir al correspondiente alcohol C_{n+1}. Los inventores han considerado adicionalmente que la obtención de elevadas selectividades a alcoholes está limitada por el hecho de que los catalizadores de hidroformilación reductiva descritos en la técnica son activos tanto para la etapa de reacción de hidroformilación, como para etapas de reacción de hidrogenación, lo que favorece reacciones indeseadas de hidrogenación del alqueno C_n de partida al correspondiente alcano C_n, un producto indeseado del proceso. A su vez, los inventores han considerado que la separación de las etapas de reacción elementales de hidroformilación e hidrogenación en dos catalizadores diferentes, permite alcanzar una mayor selectividad a productos alcoholes y una menor selectividad a productos alcanos en un proceso de hidroformilación reductiva.

Con todo lo discutido, existe un interés en el desarrollo de procesos de hidroformilación reductiva de alquenos en fase gas, empleando solamente catalizadores sólidos, en condiciones de operación moderadas y que permitan mantener elevadas selectividades a productos alcoholes, minimizando la producción de productos alcanos.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso de hidroformilación reductiva para la conversión directa de etileno a n-propanol mediante la puesta en contacto de una mezcla de gas que comprende gas de síntesis y etileno con al menos dos catalizadores

sólidos en un solo paso de reacción. Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un proceso que opere a condiciones de operación suaves. Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar un proceso que obtenga elevadas selectividades a n-propanol y mínima producción de etano. Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar una combinación de catalizadores sólidos para dicho proceso.

DESCRIPCIÓN

La presente invención de refiere a un procedimiento para la conversión de etileno en n-propanol. Dicho procedimiento puede ser implementado mediante, al menos, los siguientes pasos:

i) proporcionar a un reactor una alimentación que comprende gas de síntesis y etileno;

ii) hacer reaccionar la alimentación proporcionada en i), en ausencia de disolventes líquidos, a una temperatura comprendida entre 323 y 503 grados Kelvin, y una presión total comprendida entre 1 y 200 bar absolutos, sobre una combinación de catalizadores sólidos que comprende el menos

   a. un catalizador de hidroformilación que comprende rodio (Rh) disperso sobre un material soporte que comprende óxido de estaño, y

   b. un catalizador de hidrogenación que comprende un metal seleccionado de entre plata (Ag), cobre (Cu), paladio (Pd) o cualquier combinación de los mismos; y

iii) recuperar al menos n-propanol de los productos de la reacción del paso ii).

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere, en un primer aspecto, a un proceso para la conversión directa de etileno a n-propanol por reacción con gas de síntesis en fase gas. La presente invención se refiere, en un segundo aspecto, a una combinación de al menos dos catalizadores sólidos para dicho proceso.

En el contexto de la presente invención, se utiliza la denominación C_i, donde i es un número entero y positivo, para referirse a compuestos con i átomos de carbono en su fórmula molecular.

El término "conversión", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, se expresa en forma de porcentaje y se entiende como la fracción de alqueno de la corriente de alimentación al proceso que se convierte en otros compuestos en un paso por el reactor.

El término "selectividad", tal como se utiliza en el contexto de la presente invención, se define en base molar y, por lo tanto, se entiende como la relación entre la cantidad de moles totales por unidad de tiempo del producto o productos de reacción, por ejemplo, n-propanol, en la corriente efluente del reactor del proceso, y la cantidad de moles totales por unidad de tiempo de todos los productos de reacción en dicha corriente.

Los términos “proceso” y “procedimiento”, tal como se utilizan, de manera intercambiable, en el contexto de la presente invención, se definen como el conjunto de operaciones técnicas que implica el desarrollo de al menos una reacción química, y que deriva en la modificación deliberada de al menos un compuesto químico, que forma parte de una alimentación al proceso, en al menos un producto químico diferente.

En el proceso de la presente invención, se emplea una combinación de al menos dos catalizadores, es decir, un catalizador de hidroformilación, y un catalizador de hidrogenación. Dichos catalizadores se definen con respecto a su propósito, esto es, el catalizador respectivo es adecuado para su propósito específico al catalizar una reacción de hidroformilación, y una reacción de hidrogenación, respectivamente, bajo las mismas condiciones de operación. Dichas condiciones de operación incluyen la composición química de la atmósfera circundante, temperatura, presión. El empleo de diferentes catalizadores en modo tándem presenta una ventaja técnica en el procedimiento descrito según la presente invención, esto es una elevada selectividad a n-propanol junto con una mínima producción de etano, que no puede alcanzarse mediante el empleo de un único catalizador que sea activo para todas las etapas de conversión elementales del proceso. Dichos catalizadores son químicamente diferentes. En el contexto de la presente invención, el término "químicamente diferente" con respecto a un primer catalizador que es químicamente diferente a un segundo catalizador indica que el primer catalizador presenta una o más características químicas que lo distinguen del segundo. Dichas características químicas incluyen cualquier característica química con respecto a la identidad de los elementos químicos comprendidos por dichos catalizadores, la proporción molar de los elementos químicos comprendidos por dichos catalizadores, la naturaleza química de los enlaces entre los elementos comprendidos por dichos catalizadores, o la disposición espacial de los elementos químicos comprendidos por dichos catalizadores o compuestos de los mismos.

Catalizadores

De acuerdo con la presente invención, la alimentación que comprende gas de síntesis y etileno se hace reaccionar sobre una combinación de catalizadores que comprende, al menos,

a. un catalizador de hidroformilación que comprende rodio disperso sobre un material soporte que comprende óxido de estaño, y
b. un catalizador de hidrogenación que comprende un metal seleccionado de entre plata, cobre, paladio o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo a la presente invención, el catalizador de hidroformilación es un catalizador metálico soportado. El concepto de "catalizador metálico soportado" se entiende en la técnica como una composición catalítica que comprende una parte metálica catalíticamente activa, dispersa en forma de partículas con un diámetro medio típicamente inferior a 100 nm, que por lo tanto es activa, o puede convertirse en una fase activa antes o durante el uso del catalizador, y una parte denotada como material soporte, que es generalmente porosa y proporciona la superficie específica sobre la que se dispersa la parte metálica. Se conocen varios métodos en el campo de la técnica para incorporar metales u óxidos de elementos metales, no metales y lantánidos sobre materiales soporte. Estos métodos comprenden técnicas de preparación tales como la impregnación, deposición-precipitación, intercambio iónico, adsorción electrostática, coprecipitación, infiltración de sales fundidas, o deposición en estado sólido. Los documentos “Handbook of Heterogeneous Catalysis”, G. Ertl, H. Knoezinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Editors); volumen 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2008 y “Synthesis of solid catalysts”, K. P. de Jong (Editor); Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2009 proporcionan referencias para los métodos existentes para incorporar metales en un material soporte.

De acuerdo a la presente invención, el catalizador de hidroformilación comprende rodio (Rh) disperso sobre un material soporte. El contenido de rodio en el catalizador de hidroformilación, definido como la masa de rodio relativa a la masa total del catalizador, está comprendido en el rango de 0,001-30 %, preferiblemente en el rango de 0,001-10 %, y más preferiblemente en el rango de 0,001-5 %. Opcionalmente, el catalizador de hidroformilación puede comprender al menos un metal adicional distinto de rodio (Rh), plata (Ag), cobre (Cu) y paladio (Pd), seleccionado de la lista de renio (Re), rutenio (Ru), iridio (Ir), cobalto (Co), zinc (Zn), indio (In), galio (Ga) y combinaciones de los mismos. El contenido del metal adicional en el

catalizador de hidroformilación, definido como la masa de metal relativa a la masa total del catalizador, está comprendido en el rango de 0,001-20 %, preferiblemente en el rango de 0,001-50 %, y más preferiblemente en el rango de 0,001-2 %.

De acuerdo a la presente invención, el material soporte del catalizador de hidroformilación comprende óxido de estaño. Preferiblemente, el contenido en óxido de estaño, definido como la masa de SnO_2 en el material soporte relativa a la masa total del material soporte, es mayor o igual a 1%, más preferiblemente mayor o igual a 20%, más preferiblemente mayor o igual a 50% y aún más preferiblemente mayor o igual a 80%. Opcionalmente, dicho material soporte puede comprender, además, al menos un óxido seleccionado de la lista de óxidos estables de cerio (Ce), zirconio (Zr), zinc (Zn), molibdeno (Mo), tungsteno (W), renio (Re), manganeso (Mn), magnesio (Mg), indio (In), niobio (Nb), tántalo (Ta), titanio (Ti), aluminio (Al), silicio (Si) y cualquier combinaciones de los mismos, carbono, carburos metálicos, y combinaciones de los mismos. Estos óxidos pueden existir en forma de cristales segregados, en forma de disoluciones sólidas o combinaciones de ambas formas. En una realización más preferida de la invención, el material soporte es óxido de estaño (IV) (SnO_2).

De acuerdo a una realización particular de la invención, el catalizador de hidroformilación se prepara por deposición de Rh sobre el material soporte mediante impregnación empleando una disolución de al menos un compuesto precursor de Rh. Ejemplos de compuestos precursores que contienen rodio son sales de rodio inorgánicas y orgánicas, clústeres de rodio y complejos organometálicos de rodio. Representativos de estos compuestos son nitrato de rodio, cloruro de rodio, acetato de rodio, acetilacetonato de rodio, oxalato de rodio, citrato de rodio, carbonilo de rodio y similares. Los precursores de rodio pueden proporcionar rodio en un estado de oxidación cero, estado de oxidación I, estado de oxidación III o una combinación de los mismos. De acuerdo a una realización preferida, el catalizador de hidroformilación se prepara por impregnación del material soporte utilizando acetilacetonato de rodio como compuesto precursor.

Tras la incorporación del compuesto precursor de metal, el material se somete a al menos un tratamiento térmico para descomponer el compuesto precursor y dispersar el metal sobre la superficie del material soporte. Este tratamiento se realiza en una atmósfera de gas, por ejemplo, aire, oxígeno, nitrógeno, argón, helio, o combinaciones de los mismos, bien estanca o bien en forma de un flujo alrededor del sólido. De acuerdo a una realización preferida de la invención, dicho tratamiento es una calcinación en atmósfera de aire, a presión atmosférica y a una temperatura en el rango de 523-1173 K, de manera más preferida en el rango de 773-1073 K.

Otro aspecto de la presente invención es el catalizador de hidrogenación. De acuerdo a la presente invención, el catalizador de hidrogenación comprende un metal seleccionado de entre plata (Ag), cobre (Cu), paladio (Pd) o cualquier combinación de los mismos. De manera preferida, el catalizador de hidrogenación comprende plata. De manera más preferida, el catalizador de hidrogenación comprende, además, al menos un segundo metal seleccionado de la lista de platino (Pt), iridio (Ir), rutenio (Ru), renio (Re), niquel (Ni), y cualquier combinación de los mismos. De manera aún más preferida, el catalizador de hidrogenación comprende, además de plata, platino.

De acuerdo a una realización particular de la invención, el catalizador de hidrogenación es un catalizador metálico no soportado (tipo bulk), tal como un metal finamente dividido (negro metálico), una gasa metálica o una espuma metálica.

De acuerdo a otra realización particular de la invención, el catalizador de hidrogenación es un catalizador soportado. El material soporte del catalizador de hidrogenación puede en principio seleccionarse de la lista de materiales comúnmente empleados como soportes de catalizadores metálicos soportados, tales como SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, materiales zeotipo, carbono, materiales carburo, materiales nitruro, y cualquier combinación de los mismos. De manera preferida, el contenido de metal en el catalizador de hidrogenación, definido como la masa de metal relativa a la masa total del catalizador, está comprendido en el rango de 0,5-50%. De manera más preferida, el contenido de metal en el catalizador de hidrogenación está en el rango de 1-30%.

Opcionalmente, el catalizador de hidrogenación puede comprender, además, al menos un óxido seleccionado de la lista de óxidos estables de estaño (Sn), indio (In), galio (Ga), molibdeno (Mo), titanio (Ti), manganeso (Mn), y combinaciones de los mismos. De manera preferida, el contenido de este óxido en el catalizador de hidrogenación, definido como la masa de óxido relativa a la masa total del catalizador, está comprendido en el rango de 0,2-30%. De manera más preferida, el contenido de metal en el catalizador de hidrogenación está en el rango de 0,5-10%.

De acuerdo a una realización particular de la invención, el catalizador de hidrogenación se prepara por deposición de los metales sobre el material soporte mediante impregnación empleando una disolución de al menos un compuesto precursor metálico. Ejemplos de compuestos precursores metálicos adecuados incluyen sales inorgánicas y orgánicas, tales como nitratos, cloruros, sulfatos, acetatos, acetilacetonatos, oxalatos, citratos y similares, clústeres metálicos y complejos organometálicos.

Tras la incorporación del compuesto precursor de metal, el material se somete a al menos un tratamiento térmico para descomponer el compuesto precursor y dispersar el metal sobre la superficie del material soporte. Este tratamiento se realiza en una atmósfera de gas, por ejemplo, aire, oxígeno, nitrógeno, argón, helio, o combinaciones de los mismos, bien estanca o bien en forma de un flujo alrededor del sólido. De acuerdo a una realización preferida de la invención, dicho tratamiento es una calcinación en presencia de un flujo de nitrógeno alrededor de las partículas del sólido, a presión atmosférica y a una temperatura en el rango de 523-1173 K, de manera más preferida en el rango de 523-973 K.

De manera opcional, el catalizador de hidrogenación se somete a al menos un tratamiento térmico adicional para reducir al menos parte del metal a su estado elemental. Este tratamiento se realiza en presencia de al menos un gas de carácter reductor, por ejemplo, hidrógeno, monóxido de carbono, o combinaciones de los mismos, alternativamente en combinación con gases de carácter inerte como nitrógeno, argón, helio, metano o combinaciones de los mismos. De acuerdo a una realización preferida de la invención, dicho tratamiento tiene lugar en presencia de una corriente de gas que comprende hidrógeno y fluye alrededor del sólido, a presión atmosférica y a una temperatura en el rango de 323-873 K, de manera más preferida en el rango de 323-573 K.

Proceso

De acuerdo al proceso de la invención, cada uno de los catalizadores que conforman la combinación de catalizadores sobre la que se hace reaccionar la alimentación se caracteriza por existir como un material independiente, en forma de cuerpos conformados. El término “cuerpos conformados” tal y como se utiliza en el contexto de la presente invención, comprende diversas formas particuladas y macroscópicas en las que se moldean catalizadores sólidos para su aplicación en procesos de conversión catalítica, y que se producen por métodos conocidos en la técnica tales como peletizado, extrusión, granulado, secado por pulverización (spray drying), entre otros.

De acuerdo a la presente invención, la etapa de reacción del proceso tiene lugar en un solo reactor bajo un único conjunto de condiciones de temperatura y presión total. El reactor puede ser de cualquier tipo de aquellos tipos de reactores adecuados para llevar a cabo un proceso de conversión catalítica de una alimentación en fase gas con catalizadores sólidos. Estos tipos incluyen reactores de lecho fijo, reactores de lecho móvil, reactores de lecho fluidizado, reactores monolíticos, entre otros. De acuerdo a una realización preferida de la invención, el reactor del proceso es un reactor de lecho fijo.

La distribución espacial en la que se combinan dichos catalizadores en el reactor determina las distancias de transporte de materia entre la superficie de dichos catalizadores. En una realización particular de la presente invención, los catalizadores individuales de hidroformilación y de hidrogenación se combinan en forma de una mezcla uniforme de los cuerpos conformados de los mismos, por ejemplo, en un único lecho fijo. En otra realización particular de la presente invención, los catalizadores individuales se combinan de un modo espacialmente estructurado, no aleatorio. En una realización preferida de la invención, los cuerpos conformados de los catalizadores individuales se combinan en el reactor en forma de al menos dos lechos fijos alternados en la dirección axial del flujo de gas, de modo que el catalizador de hidroformilación y el catalizador de hidrogenación no forman parte del mismo lecho. En una realización más preferida de la invención, los cuerpos conformados de los catalizadores individuales se combinan en el reactor en forma de al menos dos lechos fijos alternados en la dirección axial del flujo de gas, de modo que el catalizador de hidroformilación y el catalizador de hidrogenación no forman parte del mismo lecho, y tal que al menos un lecho del catalizador de hidroformilación se sitúa aguas arriba, en la dirección del flujo de gas en el reactor, del lecho o los lechos del catalizador de hidrogenación.

La relación de masas entre el catalizador de hidroformilación y el catalizador de hidrogenación en el reactor permite ajustar las velocidades de etapas de reacción elementales de hidroformilación e hidrogenación, respectivamente. De manera preferida dicha relación de masas está comprendida entre 0,2 y 100. De una manera preferida, dicha relación de masas está comprendida entre 0,2 y 30. De manera más preferida, dicha relación de masas está comprendida entre 0,2 y 5.

La corriente de alimentación al proceso de la invención comprende gas de síntesis. De acuerdo con la presente invención, la relación molar H_2/CO en el gas de síntesis se puede encontrar en el rango de 0,5 a 10. En una realización preferida, dicha relación molar H_2/CO en el gas de síntesis se encuentra en el rango de 0,5 a 5. De manera más preferida, la relación molar H_2/CO en el gas de síntesis se encuentra en el rango de 0,5 a 2,5.

La corriente de alimentación al proceso comprende, además de gas de síntesis, etileno. En una realización preferida de la presente invención, la relación molar CO/etileno en la corriente de alimentación al proceso está comprendida en el rango 0,5-100, preferiblemente en el rango 0,5-30 y más preferiblemente en el rango 0,5-10.

De acuerdo con la presente invención, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el rango desde 323 grados Kelvin (K) hasta 503 K. La temperatura de reacción tal

y como se utiliza en el contexto de la presente invención se entiende como la máxima temperatura en el reactor medida mediante al menos un termopar tipo K situado dentro de una vaina de acero inoxidable y en contacto con los catalizadores durante la reacción. En una realización preferida de la presente invención, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el rango desde 343 K a 483 K. De manera más preferible, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el rango desde 373 K a 463 K.

Presiones de operación típicas adecuadas para el proceso de la invención son desde aproximadamente 1 bar hasta 200 bar. En una realización preferida de la presente invención, el proceso se lleva a cabo a una presión de reacción en el rango desde 5 bar a 80 bar. De manera más preferida, el proceso se lleva a cabo a una presión de reacción en el rango desde 10 bar a 50 bar.

La corriente de alimentación al proceso de la presente invención puede comprender, además de etileno y gas de síntesis, otros compuestos tales como nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, agua, metano, etano, propano, butano y combinaciones de los mismos, que no interfieren en la conversión de etileno a n-propanol y son esencialmente inertes en las condiciones del proceso de la invención.

De acuerdo a la presente invención, en el paso iii) se recupera al menos n-propanol de los productos de la reacción del paso ii). En una realización particular de la invención, la alimentación al reactor en el paso ii) comprende, además de etileno y gas de síntesis, propileno, butenos, o una combinación de los mismos, y en el paso iii) se recupera, además de n-propanol, butanoles, pentanoles o una combinación de los mismos de los productos de la reacción del paso ii).

De acuerdo a una realización particular de la invención, compuestos presentes en la corriente efluente del reactor, tales como reactivos presentes en la corriente de alimentación al proceso que no han resultado convertidos durante su paso por el reactor, otros productos de reacción, o una combinación de los mismos, se recuperan y se recirculan al reactor.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se presentan a modo de ilustración, pero no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

El tamaño de las partículas de los catalizadores se determinó empleando tamices calibrados Retsch de acero inoxidable. La unidad de presión absoluta bar se refiere a una presión de 10^5

Pa. La velocidad espacial (o GHSV del término en inglés Gas Hourly Space Velocity) se define el cociente entre el flujo volumétrico de la alimentación de gases al reactor y el volumen ocupado por todos los catalizadores en el reactor, de manera conjunta, y tiene unidades de h^{-1}.

Síntesis de catalizador de hidroformilación Rh-SnO_2 de acuerdo a la invención

SnO_2 (ABCR, 99,996%) se calcinó en un horno de tipo mufla, en atmósfera de aire, a 823 K durante 4 h. Se empleó una rampa de temperatura de 3 K/min desde la temperatura ambiente. Posteriormente, se disolvieron 90 mg de acetilacetonato de rhodio (Rh(III) $(acac)_2$, Sigma Aldrich, >97 %) en 250 mL de acetona y la disolución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 5 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se suspendieron 24 g del SnO_2, obtenido por calcinación, en la disolución anterior y la suspensión resultante se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El disolvente se evaporó a vacío utilizando un evaporador rotatorio a 308 K. A continuación, el material obtenido se secó a 373 K durante 4 h y posteriormente se sometió a calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en atmosfera de aire, a 1073 K durante 10 horas. Se empleó una rampa de temperatura de 2 K/min desde la temperatura ambiente.

Síntesis de catalizador de hidroformilación Rh-$Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$ de acuerdo a la invención

Para la síntesis del material Rh-$Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$, se sintetizó en primer lugar el material soporte basado en óxido mixto de cerio, zirconio y estaño $Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$. Para ello, se disolvieron 6,07 g de nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3x6H_2O$, Sigma Aldrich 99,5%), 4,60 g de cloruro de zirconilo octahidratado ($ZrOCl_2x8H_2O$, Sigma Aldrich 99 %) y 0,6 g de dicloruro de estaño ($SnCl_2$ Sigma Aldrich >99%) en 100 mL de agua destilada y la disolución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente, se añadieron en torno a 15 mL de una disolución de amoniaco en agua (PanReac, 25% en peso) a una velocidad de adición de 5 mL/min mediante el uso de una bomba perfusora, hasta alcanzar un pH igual a 9. Posteriormente, la disolución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante una hora, observándose la formación de un precipitado blanco. La suspensión se filtró y se lavó con 2 litros de agua destilada precalentada a 373 K. El sólido obtenido se sometió a un tratamiento de secado y calcinación empleando un horno tipo mufla sin convección, en atmósfera de aire, en el cual se aumentó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 393 K, temperatura que se mantuvo durante 6 horas, y posteriormente a 823 K, temperatura que se mantuvo durante

4 horas, empleando en ambos casos una rampa térmica de 5K/min.

Para incorporar Rh sobre el material soporte, se disolvieron 320 mg de acetilacetonato de rodio (Rh(III) $(acac)_2$, Sigma Aldrich, >97 %) en 320 mL de acetona y se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación, se suspendieron 8 g de $Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$ y la suspensión se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El disolvente se evaporó a vacío empleando un evaporador rotatorio a 308 K. A continuación, el material obtenido se secó a 373 K durante 4 h y posteriormente se sometió a calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en atmosfera de aire, a 1073 K durante 10 horas. Se empleó una rampa de temperatura de 2 K/min desde la temperatura ambiente.

Síntesis de catalizador de hidroformilación T-Rh-$Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$ de acuerdo a la invención

El material soporte basado en óxido mixto de cerio, zirconio y estaño (T-$Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$) se sintetizó mediante un tratamiento térmico de las sales precursoras de metales. Para ello, se mezclaron y molturaron en un mortero 12,2 g de nitrato de cerio hexahidratado ($Ce(NO_3)_3x6H_2O$, Sigma Aldrich 99,5%), 9,20 g de cloruro de zirconilo octahidratado ($ZrOCl_2x8H_2O$, Sigma Aldrich 99 %) y 1,2 g de dicloruro de estaño ($SnCl_2$ Sigma Aldrich >99%) hasta obtener un polvo fino y homogéneo. El sólido obtenido se sometió a un tratamiento de secado y calcinación empleando un horno tipo mufla sin convección, en atmósfera de aire, en el cual se aumentó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 393 K, temperatura que se mantuvo durante 6 horas, y posteriormente a 823 K, temperatura que se mantuvo durante 4 horas, empleando en ambos casos una rampa térmica de 5K/min.

Para incorporar Rh sobre el material soporte, se disolvieron 320 mg de acetilacetonato de rodio (Rh(III) $(acac)_2$, Sigma Aldrich, >97 %) en 320 mL de acetona y la disolución se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 5 minutos. A continuación, se suspendieron 8 g de T-$Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$ y la suspensión se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El disolvente se evaporó a vacío empleando un evaporador rotatorio a 308 K. A continuación, el material obtenido se secó a 373 K durante 4 h y posteriormente se sometió a calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en atmosfera de aire, a 1073 K durante 10 horas. Se empleó una rampa de temperatura de 2 K/min desde la temperatura ambiente.

Síntesis de catalizador de hidrogenación 21-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 de acuerdo a la invención

El material soporte óxido de silicio (SiO_2 Silicycle, S100-30B-A) se secó a vacío a una

temperatura de 573 K durante 8 horas. Por otro lado, se disolvieron 1,76 g de nitrato de plata (Sigma Aldrich, >99 %) y 0,168 g de nitrato de tetramina de platino (II) ($Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, Sigma Aldrich 99,995 %) en 40 mL de agua destilada. A continuación, se suspendieron 4,5 g de SiO_2, obtenida tras el tratamiento de secado, en la disolución de precursores metálicos, manteniéndose en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El disolvente se evaporó a vacío empleando un evaporador rotatorio a 333 K, y posteriormente el material obtenido se sometió a un tratamiento de secado y calcinación en un reactor de lecho fijo tubular empleando flujo axial de nitrógeno (200 mLN/min de nitrógeno, Abelló-Linde 99,999%). Se aumentó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 393 K siguiendo una rampa de 5K/min, seguido de una etapa isoterma de 6 horas, y posteriormente se incrementó la temperatura a 823 K siguiendo una rampa de 1K/min, seguido de una etapa isoterma de 6 horas.

Síntesis de catalizador de hidrogenación 15-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 de acuerdo a la invención

El material soporte óxido de silicio (SiO_2 Silicycle,S10095D-A) se secó a vacío en un matraz de fondo redondo y varias bocas a una temperatura de 473 K durante 8 horas. Por otro lado, se disolvieron 1,37 g de nitrato de plata (Sigma Aldrich, >99 %) y 0,16 g de nitrato de tetramina de platino (II) ($Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, Sigma Aldrich 98%) en 5 mL de agua destilada. A continuación, dicha disolución se filtró y se pusieron en contacto 3,6 mL de la misma con 4,3 g del SiO_2 previamente secado, a temperatura ambiente y bajo vacío estático, permitiendo que la disolución se infiltrase en los poros del material soporte. El material obtenido se sometió a un tratamiento de secado y calcinación en un reactor de lecho fijo tubular empleando flujo axial de nitrógeno (200 mLN/min, Abelló-Linde 99,999%). Se aumentó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 393 K siguiendo una rampa de 5K/min, seguido de una etapa isoterma de 6 horas, y posteriormente se incrementó la temperatura a 823 K siguiendo una rampa de 1K/min, seguido de una etapa isoterma de 6 horas.

Síntesis de catalizador de hidrogenación comparativo 3-Pt-SiO_2 no de acuerdo a la invención

El material soporte óxido de silicio (SiO_2 Silicycle,S100-20M) se secó a vacío a una temperatura de 473 K durante 8 horas. Por otro lado, se disolvieron 0,38 g de nitrato de tetramina de platino (II) ($Pt(NH_3)_4(NO_3)_2 \cdot xH_2O$, Sigma Aldrich 98%) en 40 mL de agua destilada. A continuación, se suspendieron 6,2 g de SiO_2 obtenida tras el tratamiento de secado a vacío y se suspendieron en la disolución de precursor metálico, manteniéndose la suspensión resultante en agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. El disolvente se evaporó a vacío empleando un evaporador rotatorio a 333 K, y posteriormente

el material obtenido se sometió a un tratamiento de secado y calcinación en un reactor tubular de lecho con flujo axial de nitrógeno (200 mLN/min, Abelló-Linde 99,999%). Se aumentó la temperatura desde temperatura ambiente hasta 393 K siguiendo una rampa de 5K/min, seguido de una etapa isoterma de 6 horas, y posteriormente se incrementó la temperatura a 823 K siguiendo una rampa de 1K/min, seguido de una etapa isoterma de 6 horas.

Ensayo catalítico

En un método experimental general, la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable 310, de 10 mm de diámetro interno, equipado con dos resistencias de calefacción de 400 W de potencia arrolladas en su exterior y controladas mediante sendos controladores PID (Ascon Technologies). El reactor cuenta en su interior con una vaina de acero inoxidable 316 de 3 mm de diámetro externo, en la cual se han insertado dos termopares tipo K situados a 2 cm de los extremos superior e inferior del lecho fijo de catalizador y que ofrecen una lectura de temperatura a los controladores de las resistencias superior e inferior, respectivamente. Adicionalmente, la vaina contiene un tercer termopar, idéntico a los anteriores, situado en el centro del lecho catalítico como lectura adicional de temperatura.

Los catalizadores de hidroformilación e hidrogenación se conformaron, de manera independiente, por prensado de los correspondientes polvos en forma de pellets, que posteriormente se fragmentaron en un mortero para aislar partículas en el rango de tamaños 0.2–0.4 mm mediante tamizado.

Método general I de combinación de los catalizadores en el reactor

De acuerdo a un primer método general de la invención, una cantidad predeterminada del catalizador de hidrogenación (en su forma particulada) se introdujeron en el interior del reactor tubular en forma de un primer lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo. Seguidamente se añadió lana de cuarzo a modo de divisor (3 mm) y el catalizador de hidroformilación se añadió, también en su forma particulada, en forma de lecho fijo, situado aguas arriba del lecho formado por las partículas del catalizador de hidrogenación en la dirección del fujo de gas axial en el reactor. El volumen total del lecho de los lechos de catalizador fue de 5-8 mL.

Método general II de combinación de los catalizadores en el reactor

De acuerdo a un segundo método general de la invención, cantidades predeterminadas de los catalizadores de hidroformilación e hidrogenación (ambos en su forma particulada) se mezclaron y la mezcla resultante se introdujo en el interior del reactor tubular en forma de

un único lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo. El volumen total del lecho de catalizadores fue de 4-8 mL.

Siguiendo un método comparativo, no acuerdo a la invención, una cantidad predeterminada de tan sólo uno de los catalizadores, bien un catalizador de hidroformilación, o bien un catalizador de hidrogenación (en su forma particulada) se introdujo en el interior del reactor tubular en forma de un único lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo. El volumen total del lecho de catalizador fue de 4-8 mL.

Tras la carga del reactor de acuerdo a los métodos generales inventivos y comparativo descritos arriba, el experimento de conversión catalítica se comenzó estableciendo en el reactor un flujo de una corriente de gas de alimentación mediante la mezcla de corrientes individuales de gas de síntesis (CO/H_2/Ar de composición volumétrica 45/45/10 o 30/60/10, según el ejemplo) y etileno (99,9%), desde cilindros presurizados (Abelló-Linde). La corriente individual de gas de síntesis se hizo fluir a través de una trampa de alta presión (25 bar) rellena con carbón activo (Activated Charcoal Norit, Sigma Aldrich) con el fin de retener posibles carbonilos metálicos volátiles formados en los cilindros presurizados y evitar su arrastre hasta el interior del reactor. El reactor se presurizó hasta la presión de reacción deseada mediante una válvula de regulación de presión de membrana (Swagelok) situadas aguas abajo del reactor. Seguidamente, el fujo de la corriente de gas de síntesis y etileno se ajustó para obtener la velocidad espacial (GHSV) deseada y la temperatura del reactor se incrementó hasta la temperatura de reacción siguiendo una rampa de calentamiento de 5 K/min. La corriente de salida del reactor tubular, se despresurizó en la válvula de control de presión y se dirigió a un cromatógrafo de gases Agilent 8860 situado en línea y equipado con dos canales de análisis. El análisis de la corriente efluente del reactor se realizó empleando Ar (presente en la alimentación y que permanece inerte en las condiciones del proceso) como compuesto de referencia. Un primer canal equipado con una columna empacada SP2100 PAW 80/100, una columna capilar HP-PLOT-Q 30m (20µm espesor de película) y una columna capilar tamiz molecular HP-PLOT 5A 30m (12µm espesor de película), así como un detector de conductividad térmica (TCD) para el análisis de gases permanentes, incluido el compuesto de referencia Ar; y un segundo canal de análisis equipado con una columna capilar DB-1 60 m (3 µm espesor de película), y un detector de ionización de llama (FID) para el análisis de compuestos hidrocarburos y oxigenados.

Ejemplo 1

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor una combinación de Rh-SnO_2 (8,0 g) como catalizador de hidroformilación y 21-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2

(2,0 g) como catalizador de hidrogenación de acuerdo al método general I de distribución de los catalizadores. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/1/1/0,22 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 113 h^{-1}.

Ejemplo 2

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor una combinación de Rh-SnO_2 (8,0 g) como catalizador de hidroformilación y 21-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 (2,0 g) como catalizador de hidrogenación de acuerdo al método general I de distribución de los catalizadores. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 2,5/2,5/1/0,56 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 113 h^{-1}.

Ejemplo 3

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor una combinación de Rh-SnO_2 (8,0 g) como catalizador de hidroformilación y 21-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 (2,0 g) como catalizador de hidrogenación de acuerdo al método general II de distribución de los catalizadores. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/2/1/0,33 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 113 h^{-1}.

Ejemplo 4

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor una combinación de Rh-SnO_2 (8,0 g) como catalizador de hidroformilación y 21-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 (2,0 g) como catalizador de hidrogenación de acuerdo al método general II de distribución de los catalizadores. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 2/4/1/0,66 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 113 h^{-1}.

Ejemplo 5

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor una combinación de Rh-$Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$ (2,8g) como catalizador de hidroformilación y 15-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 (1,0 g) como catalizador de hidrogenación de acuerdo al método general I de distribución de los catalizadores. Los flujos individuales de las corrientes de gas se

ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/1/1/0,22 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 200 h^{-1}.

Ejemplo 6

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor una combinación de T- Rh-$Ce_{0.45}Zr_{0.45}Sn_{0.1}O_2$ (3,2g) como catalizador de hidroformilación y 21-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 (2,0 g) como catalizador de hidrogenación de acuerdo al método general I de distribución de los catalizadores. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/1/1/0,22 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 129 h^{-1}.

Ejemplo 7

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor una combinación de Rh-SnO_2 (8,0 g) como catalizador de hidroformilación de acuerdo a la presente invención, y de 3-Pt-SiO_2 (2,0 g) como catalizador de hidrogenación de composición no de acuerdo la presente invención, siguiendo el método general I de distribución de los catalizadores. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/1/1/0,22 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 113 h^{-1}.

Ejemplo 8

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor el catalizador Rh-SnO_2 (8,0 g) como catalizador de hidroformilación. En este ejemplo no se introdujo en el reactor un catalizador de hidrogenación. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/1/1/0,22 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 226 h^{-1}.

Ejemplo 9

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor el catalizador Rh-SnO_2 (3,0 g) como catalizador de hidroformilación. El lecho de catalizador se diluyó empleando gránulos de SiC (Fischer chemical, tamaño de partícula en el rango de 0.6-0.8 mm), que es inerte en las condiciones del proceso, hasta alcanzar un volumen total de lecho fijo de 4 mL. En este ejemplo no se introdujo en el reactor un catalizador de hidrogenación. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir

una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/1/1/0,22 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 1280 h^{-1}.

Ejemplo 10

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, se introdujo en el reactor el catalizador 21-$Ag_{19}Pt_1$-SiO_2 (2,0 g) como catalizador de hidrogenación. En este ejemplo no se introdujo en el reactor un catalizador de hidroformilación. Los flujos individuales de las corrientes de gas se ajustaron para conseguir una corriente de alimentación al reactor con una composición CO/H_2/Etileno/Ar de 1/1/1/0,22 (en volumen) y una velocidad espacial GHSV de 226 h^{-1}.

Tabla 1. *Velocidades de conversión de etileno y selectividades a productos de reacción en la conversión de mezclas de gas de síntesis y etileno de acuerdo a ejemplos ilustrativos de la presente invención (ejemplos 1-6) y ejemplos comparativos no de acuerdo a la presente invención (ejemplos 7-10). La presión total en todos los experimentos fue de 20 bar. Los datos corresponden a tiempos de reacción de al menos 2 h.*

			Selectividad[3](mol %)		
Ejemplo	T[1](K)	Veloc. Conversión [2] (10^3 $g_{etileno}$/ mL_{cat} h)	Etano	n-propanol	Otros
1	383	9,8	0,7	86,3	13,0
2	383	6,7	0,5	76,7	22,8
3	383	2,1	2,7	94,6	2,7
4	383	2,2	1,8	94,8	3,3
5	423	9,3	15,0	70,6	14,4
6	403	4,0	4,0	92,5	3,5
7	383	7,5	0,9	5,9	93,2
8	383	25,0	0,5	1,0	98,5
9	383	42,0	0,8	1,2	98,0

10	383	n.d.(4)	-	-	-

(1) Temperatura de reacción.

(2) Velocidad de conversión de etileno por unidad de volumen de catalizador. Para el volumen de catalizador se considera el ocupado por todos los catalizadores, de manera conjunta, en la forma en la que se introducen en el reactor.

(3) Selectividad a diferentes productos en base molar.

(4) n.d.: No detectada. Conversión de etileno inferior al límite de detección.

Como se puede deducir de los resultados presentados en la Tabla 1, los ejemplos de acuerdo a la presente invención dan lugar a un proceso en el que se obtienen selectividades a n-propanol muy elevadas, de hasta >90%, con muy bajas selectividades al producto indeseado de hidrogenación directa de etileno, etano (hasta <1%). Por el contrario, los ejemplos comparativos 7-10, ilustran que el empleo de una combinación de catalizadores cuya composición no está de acuerdo con la invención, así como el empleo de catalizadores inventivos de hidroformilación o hidrogenación de manera individual, no combinada, resulta en selectividades a n-propanol muy inferiores (<6%) o velocidades de conversión de etileno esencialmente nulas en las condiciones del reacción del proceso de la invención.

Aunque la presente invención ha sido descrita en términos de realizaciones preferidas, se entiende que dicha descripción no debe ser interpretada como limitación de la invención aquí descrita. Tras leer la descripción, será inmediatamente evidente para aquellos con conocimientos ordinarios en el campo, que varias alteraciones y modificaciones pueden hacerse a las mismas. Las reivindicaciones adjuntas han de ser interpretadas abarcando todas esas alteraciones y modificaciones que caigan dentro del espíritu y alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la conversión de etileno en n-propanol caracterizado porque comprende, al menos, los siguientes pasos:
   i) proporcionar a un reactor una alimentación que comprende gas de síntesis y etileno;
   ii) hacer reaccionar la alimentación proporcionada en i), en ausencia de disolventes líquidos, a una temperatura comprendida entre 323 y 503 grados Kelvin, y una presión total comprendida entre 1 y 200 bar absolutos, sobre una combinación de catalizadores sólidos que comprende al menos
      a. un catalizador de hidroformilación que comprende rodio disperso sobre un material soporte que comprende óxido de estaño, y
      b. un catalizador de hidrogenación que comprende un metal seleccionado de entre plata, cobre, paladio o cualquier combinación de los mismos; y
   iii) recuperar al menos n-propanol de los productos de la reacción del paso ii).

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de rodio en el catalizador de hidroformilación, definido como la masa de rodio relativa a la masa total del catalizador, está en el rango de 0,001-30%.

3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidroformilación comprende, además de rodio, al menos un metal adicional distinto de rodio, plata, cobre y paladio, seleccionado de la lista de renio, rutenio, iridio, cobalto, zinc, indio, galio, y combinaciones de los mismos.

4. Un procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el contenido del metal adicional en el catalizador de hidroformilación, definido como la masa de metal relativa a la masa total del catalizador, está en el rango de 0,001-20%.

5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido en óxido de estaño en el material soporte del catalizador de hidroformilación, definido como la masa de SnO_2 en el material soporte relativa a la masa total del material soporte, es mayor o igual a 1%.

6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el material soporte del catalizador de hidroformilación

comprende, además, al menos un óxido seleccionado de la lista de óxidos estables de cerio, zirconio, zinc, molibdeno, tungsteno, renio, manganeso, magnesio, indio, niobio, tántalo, titanio, aluminio, silicio, y cualquier combinación de los mismos, carbono, carburos metálicos, y cualquier combinación de los mismos.

7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidroformilación se prepara por impregnación del material soporte con un compuesto precursor de rodio, seguido de un tratamiento térmico de calcinación en atmósfera de aire, a presión atmosférica, a una temperatura en el rango de 523-1173 K.

8. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende plata.

9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende, además, un segundo metal seleccionado de la lista de platino, iridio, rutenio, renio, niquel, y cualquier combinación de los mismos.

10. Un procedimiento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende plata y platino.

11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende, al menos, un metal disperso sobre un material soporte seleccionado de la lista de SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, materiales zeotipo, carbono, materiales carburo, materiales nitruro, y cualquier combinación de los mismos.

12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el contenido de metal en el catalizador de hidrogenación, definido como la masa de metal relativa a la masa total del catalizador, está comprendido en el rango de 0,5-50%.

13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende, además, al menos

un óxido seleccionado de la lista de óxidos estaño, indio, galio, molibdeno, titanio, manganeso, y combinaciones de los mismos.

14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador de hidroformilación y el catalizador de hidrogenación se introducen en el reactor en forma de cuerpos conformados de los catalizadores individuales.

15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el reactor es un reactor de lecho fijo.

16. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el catalizador de hidroformilación y el catalizador de hidrogenación se introducen en el reactor en forma de un único lecho fijo generado por mezcla de los cuerpos conformados de ambos catalizadores.

17. Un procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque los cuerpos conformados de los catalizadores individuales se combinan en el reactor en forma de al menos dos lechos fijos alternados en la dirección axial del flujo de gas, de modo que el catalizador de hidroformilación y el catalizador de hidrogenación no forman parte del mismo lecho, y tal que al menos un lecho del catalizador de hidroformilación se sitúa aguas arriba, en la dirección del flujo de gas en el reactor, del lecho o los lechos del catalizador de hidrogenación.

18. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación de masa entre el catalizador de hidroformilación y el catalizador de hidrogenación está comprendida entre 0,2 y 100.

19. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar H_2/CO en el gas de síntesis de la alimentación está comprendida entre 0,5 y 10.

20. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar CO/etileno en la alimentación está comprendida entre 0,5 y 100.

21. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la corriente de alimentación al proceso de la presente invención

comprende, además de etileno y gas de síntesis, otros compuestos tales como nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, agua, metano, etano, propano, butano y combinaciones de los mismos.

22. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la alimentación al reactor en el paso ii) comprende, además de etileno y gas de síntesis, propileno, butenos, o una combinación de los mismos, y en el paso iii), se recupera, además de n-propanol, butanoles, pentanoles, o combinaciones de los mismos de los productos de la reacción del paso ii).