

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

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
07 de julio de 2022 (07.07.2022)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2022/144480 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C07C 49/08 (2006.01) C07C 45/49 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2021/070931

(22) Fecha de presentación internacional:

23 de diciembre de 2021 (23.12.2021)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P202031307 28 de diciembre de 2020 (28.12.2020) ES

(71) Solicitantes: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, nº 117, 28006 Madrid (ES). **UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA** [ES/ES]; Servicio de Promoción y Apoyo a Investigación, Innovación y Transferencia -, i2T, Camí de Vera, s/n -, Edificio 8G - Acceso A - Planta 3, 46022 Valencia (ES).

(72) Inventores: **PRIETO GONZÁLEZ, Gonzalo**; INSTITUTO DE TECNOLOGIA QUIMICA - ITQ, Av. de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES). **ANDRES MARCOS, Eva**; INSTITUTO DE TECNOLOGIA QUIMICA - ITQ, Av. de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES). **GARCÍA FAR-PON, Marcos**; INSTITUTO DE TECNOLOGIA QUIMICA - ITQ, Av. de los Naranjos, s/n, 46022 Valencia (ES).

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

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: ACETONE PRODUCTION PROCESS

(54) Título: PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ACETONA

(57) Abstract: The present invention relates to a process for the direct synthesis of acetone from synthesis gas and a solid multicomponent catalyst; wherein said multicomponent catalyst integrates at least one carbonylation active component and one ketonisation active component; wherein said carbonylation component comprises a zeotype material having a network structure comprising 8-membered ring units; wherein said ketonisation component comprises a hydroxide, oxide or any combination thereof selected from the list of yttrium, zirconium, titanium, aluminium, silicon, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, manganese, zinc, gallium, indium, tin, bismuth, lanthanide elements, or any combination thereof.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un proceso para la síntesis directa de acetona a partir de gas de síntesis y un catalizador sólido multicomponente; donde dicho catalizador multicomponente integra al menos un componente activo de carbonilación y un componente activo de cetonización; donde dicho componente de carbonilación comprende un material zeotipo con una estructura de red comprendiendo unidades de anillos de 8 miembros; donde dicho componente de cetonización comprende un hidróxido, óxido o cualquier combinación de los mismos seleccionados de la lista de aquellos de ytrio, zirconio, titanio, aluminio, silicio, vanadio, niobio, tantal, cromo, molibdeno, manganeso, zinc, galio, indio, estaño, bismuto, elementos lantánidos, o cualquier combinación de los mismos.



WO 2022/144480 A1

PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ACETONA

CAMPO DE LA TÉCNICA

- 5 La presente invención hace referencia a un proceso de producción de acetona mediante la puesta en contacto de una mezcla de gas que comprende al menos gas de síntesis, con un catalizador multicomponente.

ANTECEDENTES

- 10 La acetona, también denominada 2-propanona, es un importante disolvente e intermedio químico en la síntesis de acrilatos y bisfenol-A para la producción de policarbonatos y resinas epoxi.

- La producción de acetona a nivel industrial comprende, generalmente, un primer paso que
15 consiste en la alquilación de benceno con propileno para producir cumeno, que es consecutivamente oxidado en aire para formar hidroperóxido de cumeno. Seguidamente, en otra etapa de reacción, el hidroperóxido de cumeno es hidrolizado en medio ácido para producir cantidades equimolares de fenol y acetona. En consecuencia, la rentabilidad económica del proceso de producción de acetona por el método expuesto está
20 directamente relacionada, a su vez, con la demanda de mercado de fenol. Alternativamente, la acetona puede ser obtenida mediante el proceso de oxidación parcial de propileno.

- Resulta de gran interés el desarrollo de procesos de producción de acetona a partir de
25 fuentes de carbono alternativas, de manera que su obtención se desligue de la disponibilidad de fuentes con una alta demanda, como alquenos (como el propileno) o hidrocarburos aromáticos (como el benceno), así como de la demanda de mercado de productos secundarios como el fenol.

- 30 El gas de síntesis y sus derivados directos constituyen una alternativa interesante como fuente de carbono para la producción de acetona. El gas de síntesis, conocido comúnmente con el término anglosajón "*syngas*", es una mezcla compuesta típicamente por monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H₂) y, en algunos casos, también dióxido de carbono (CO₂) como componentes principales, que puede obtenerse a partir de un gran número de
35 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 metanol puede obtenerse directamente a partir de gas de síntesis mediante el proceso catalítico conocido como síntesis de metanol, el cual consiste en la hidrogenación selectiva de óxidos de carbono presentes en el gas de síntesis empleando el hidrógeno. En el documento J. P. Lange, "*Methanol synthesis: a short review of technology improvements*", Catalysis Today, volumen 64, Issues 1–2, 2001, páginas 3-8, se presenta una descripción general de los catalizadores y procesos existentes para la producción directa de metanol a partir de gas de síntesis.

El dimetil éter (DME) es el compuesto éter derivado del metanol. La producción de dimetil éter a partir de metanol se puede llevar a cabo en un paso de deshidratación catalítica. En el documento H. Bateni & C. Able, "*Development of Heterogeneous Catalysts for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether: A Review*", en Catalysis in Industry, volumen 11, 2019, páginas 7–33 se describe una relación de los catalizadores y procesos existentes para la conversión de metanol para producir dimetil éter. El DME puede producirse, alternativamente, de manera directa a partir de gas de síntesis en único paso, mediante la combinación de las etapas de síntesis de metanol y su posterior deshidratación. En el documento A. Schäfer et al. US9295978B2 se describe un proceso de producción de dimetil éter a partir de gas de síntesis en una sola etapa de reacción. En el documento Q. Fu et al. US8669295B2 se describe un proceso para la obtención de una mezcla de metanol, dimetil éter y, adicionalmente, olefinas ligeras en un único paso a partir de gas de síntesis. Por tanto, tanto el metanol como el dimetil éter, derivado de su deshidratación, pueden ser obtenidos directamente a partir de gas de síntesis a través de los procesos descritos en el estado de la técnica.

Resulta de gran interés el desarrollo de procesos para la obtención directa de acetona por conversión de fuentes de carbono con alta disponibilidad, como el gas de síntesis, o mezclas de gas de síntesis y sus derivados como metanol, dimetil éter o una combinación de los mismos.

El documento CN102653777B describe un proceso para la producción de acetona, junto con otros productos tipo alcohol, mediante el contacto de gas de síntesis con microorganismos que llevan cabo procesos de fermentación, y por lo tanto actúan como catalizadores biológicos.

El documento V. Berzin et al. "*Selective production of acetone during continuous synthesis gas fermentation by engineered biocatalyst Clostridium sp. MAceT113*" Letters in Applied Microbiology, volumen 55, 2012, páginas 149–154 describe un proceso para la producción de acetona mediante fermentación de una corriente de gas de síntesis en presencia de microorganismos diseñados para dicho proceso.

Sin embargo, estas rutas de fermentación a través de microorganismos presentan bajos rendimientos y productividades a las temperaturas suaves requeridas para la estabilidad y funcionalidad de los microorganismos y, generalmente, se obtienen los productos de reacción en forma de disoluciones acuosas altamente diluidas, requiriéndose una cantidad importante de energía para concentrarlos.

El documento CN111517929A hace referencia a un método para producir acetona a partir de mezclas de dimetil eter y/o metanol y monóxido de carbono mediante la aplicación de un catalizador zeolítico de carácter ácido.

El documento CN104193606A divulga un procedimiento de preparación de acetona partiendo de gas de síntesis que comprende varias etapas de reacción y separación individuales.

El documento GB2212494A describe un procedimiento de síntesis directa de acetona a partir de gas de síntesis. De acuerdo a este procedimiento, se pone en contacto el gas de síntesis con un catalizador molecular disuelto en un disolvente orgánico, donde dicho catalizador molecular se obtiene haciendo reaccionar en ausencia de oxígeno al menos un metal de transición del Grupo VIII, una base orgánica, un ligando capaz de formar complejos con el metal o metales y una fuente de aniones.

Con todo ello, existe un interés en el desarrollo de un proceso para la producción directa de acetona, esto es, en una sola etapa de reacción, sin etapas de separación y/o purificación intermedias, desde gas de síntesis, o alternativamente mezclas de gas de síntesis y derivados del gas de síntesis como metanol, DME o combinaciones de los mismos en un proceso que emplee únicamente un catalizador sólido. Este tipo de proceso presenta las ventajas técnicas de su utilidad para producir acetona directamente, por conversión de

(i) una corriente de gas de síntesis, o

(ii) una corriente efluente de un proceso previo de conversión parcial de gas de síntesis en metanol y/o dimetil éter, mediante métodos conocidos en el estado de la técnica, en la que el gas de síntesis aparece mezclado con sus derivados metanol, dimetil éter o una combinación de los mismos.

5

El hecho de que el catalizador sea sólido es altamente beneficioso para la implementación de un proceso químico en continuo puesto que simplifica su separación, y en su caso, recuperación de la mezcla de reactivos y productos en fase fluida, así como procesos para su rejuvenecimiento o regeneración tras desactivación.

10

Por tanto, uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un proceso para la producción de acetona mediante la puesta en contacto de una mezcla de gas que comprende al menos gas de síntesis con un catalizador sólido multicomponente, en un solo paso de reacción.

15

Se ha descubierto que dicho proceso se puede implementar mediante:

- (i) La provisión de una corriente que comprende gas de síntesis.
- (ii) La puesta en contacto de dicha corriente de alimentación con un catalizador sólido multicomponente que comprende, al menos, un componente de carbonilación y un componente de cetonización.

20

Se entiende el término "catalizador multicomponente" tal y como se utiliza en el contexto de la presente invención, como un catalizador que comprende la mezcla de al menos dos componentes sólidos diferentes que presentan funcionalidades catalíticas distintas cuando dichos componentes se emplean como catalizadores por separado.

25

Se entiende el término "carbonilación" tal y como se utiliza en el contexto de la presente invención como la reacción en la que un compuesto carboxílico se forma a partir de un compuesto tipo alcohol o un compuesto tipo éter, y monóxido de carbono. El componente de carbonilación de acuerdo a la presente invención es el componente que cataliza este tipo de reacción.

30

Se entiende el término "cetonización" tal y como se utiliza en el contexto de la presente invención como la reacción en la que se produce un compuesto tipo cetona, dióxido de carbono y agua mediante la condensación de dos compuestos carboxílicos o mediante la

35

auto-condensación de un solo compuesto carboxílico. El componente de cetonización de acuerdo a la presente invención es el componente que cataliza este tipo de reacción.

5 DESCRIPCIÓN

La presente invención se refiere a un proceso de producción de acetona que comprende, en una primera etapa, la puesta en contacto de una corriente de gas que comprende gas de síntesis, con un catalizador sólido multicomponente en un paso de reacción, y en una segunda etapa, la recuperación de acetona de la corriente efluente de dicha etapa de
10 reacción.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, el término “comprende” y sus variantes no tienen como objetivo excluir otras características técnicas. Para una persona con conocimientos en el campo de la invención, otros propósitos, ventajas y características de
15 la invención se podrán derivar parcialmente de la descripción y parcialmente de la realización de la invención.

Se considera esencial para el proceso de esta invención que una corriente de gas comprendiendo gas de síntesis se ponga en contacto con un catalizador multicomponente
20 que al menos integre funcionalidades catalíticas para reacciones de carbonilación y cetonización en un solo paso de reacción, sin etapas de fraccionamiento, aislamiento, acondicionamiento y/o purificación de productos intermedios. Mediante el proceso de la invención, el catalizador multicomponente adecuado para lograr el efecto beneficioso de la invención da lugar a la formación de una corriente de producto en la cual la acetona es uno
25 de los productos orgánicos mayoritarios.

Por tanto, la presente invención se refiere a un proceso de síntesis directa de acetona que comprende:

30 (i) proporcionar un catalizador multicomponente,

(ii) proporcionar una corriente de alimentación que comprende gas de síntesis,

(iii) la puesta en contacto del catalizador proporcionado en (i) con la corriente de
35 alimentación proporcionada en (ii) para la preparación de acetona, y

(iv) la recuperación de acetona de la mezcla de productos de reacción.

Más concretamente la presente invención se refiere a un proceso de síntesis directa de acetona que comprende:

5

a) hacer reaccionar una corriente de alimentación que comprende, al menos, gas de síntesis sobre un catalizador sólido multicomponente; donde dicho catalizador multicomponente integra al menos un componente activo de carbonilación y un componente activo de cetonización; donde dicho componente de carbonilación
10 comprende un material zeotipo con una estructura de red comprendiendo unidades de anillos de 8 miembros; donde dicho componente de cetonización comprende un hidróxido, óxido o cualquier combinación de los mismos seleccionados de la lista de aquellos de ytrio, zirconio, titanio, aluminio, silicio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, manganeso, zinc, galio, indio, estaño, bismuto, elementos
15 lantánidos, o cualquier combinación de los mismos.

b) recuperar acetona desde la corriente de dicha etapa de reacción.

Los óxidos o hidróxidos que comprende el componente de cetonización se refieren a cualquier óxido o hidróxido de los elementos mencionados (ytrio, zirconio, titanio, aluminio,
20 silicio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, manganeso, zinc, galio, indio, estaño, bismuto, elementos lantánidos), pudiendo dichos elementos estar actuando con cualquiera de sus valencias posibles.

El catalizador multicomponente

25 De acuerdo con la presente invención, el catalizador multicomponente comprende al menos un componente activo para la reacción de carbonilación y al menos un componente activo para la reacción de cetonización.

El componente de carbonilación en el catalizador multicomponente comprende al menos
30 un zeotipo comprendiendo canales formados por anillos de 8 miembros (8 MR) en la estructura de la red. El término "zeotipo" tal y como se utiliza en el contexto de la presente invención hace referencia al grupo de zeolitas y componentes cristalinos relacionados con redes estructurales construidas a partir de tetraedros MO_4 que comparten vértices y que definen poros y/o cavidades de diámetros iguales o menores de 2 nanómetros ($2 \cdot 10^{-9}$
35 metros), donde M representa un elemento químico tipo metal o no metal, siendo principalmente silicio (Si) en el caso de las zeolitas. Estructuras útiles en principio para el

zeotipo incluyen, por consiguiente, las estructuras tipo ABW, AEN, AFR, AFV, APC, APD, ATN, ATT, ATV, AVE, AVL, AWO, AWW, BCT, BIK, BRE, CAS, CDO, CFG, CSV, CZP, DAC, DDR, EAB, EEI, EON, EPI, ESV, ETL, EZT, FER, HEU, IHW, IRN, ITE, ITW, JBW, JNT, JSN, JSW, LEV, MAZ, MFS, MOR, MRT, MTF, NSI, OWE, PAR, PCR, PCS, PSI, PTY, PWW, RRO, RTE, RTH, RWR, SAS, SFO, STI, UEI, UFI, VET, YUG, ZON, ACO, AEI, AFN, AFS, AFT, AFX, AFY, ANA, BOZ, BPH, CGS, CHA, CLO, DFO, DFT, EDI, ERI, ETR, ETV, GIS, GME, GOO, IFU, IFW, IFY, IWW, JOZ, KFI, LIT, LOV, LTA, LTF, LYJ, LTL, MEL, MER, MON, MOZ, MWF, NAB, NAT, NPT, OBW, OFF, OSO, PAU, PHI, POR, PUN, PWN, RHO, RSN, RWY, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SFV, SFW, SIV, SOR, SOS, STW, SWY, SYT, SZR, THO, TSC, TUN, UOE, USO, UOV, VNI, VSV, WEI, WEN, YFI y estructuras mixtas compuestas por dos o más de estos tipos de estructuras.

En una realización preferida de la invención, el componente de carbonilación en el catalizador multicomponente comprende una zeolita. Adicionalmente a Si y O, la red de la estructura de la zeolita adecuada puede contener al menos un elemento trivalente seleccionado de entre Al, Ga, B, In, Y, La, Fe o combinaciones de los mismos. Estos elementos pueden ser introducidos en la red de la zeolita mediante cualquiera de los métodos convencionales. En una realización más preferida de la invención, la red de la estructura de la zeolita incluye Al, Ga o cualquier combinación de los mismos. En una realización aún más preferida de la invención, la red de la estructura de la zeolita incluye Al.

En una realización preferida de la invención, la red de la estructura de la zeolita en el componente de carbonilación del catalizador multicomponente comprende el elemento trivalente Al y donde la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la composición de la zeolita está en el rango de 3 a 100. Aún de manera más preferible dicha relación está en el rango de 8 a 40.

En una realización preferida de la invención, el componente de carbonilación en el catalizador multicomponente comprende una zeolita con estructura tipo MOR, ETL, FER, CHA, SZR, o cualquier combinación de las mismas.

Opcionalmente, la zeolita del componente de carbonilación ha sido modificada por incorporación de uno o más metales tales como Ag, Cu, Ir, Pd, Pt, Rh, Co, Re o Zn, preferiblemente Ag, Cu, Pd o cualquier combinación de los mismos. Estos elementos no se encuentran incorporados en la red, sino depositados sobre la superficie de la zeolita (la cual contempla tanto superficie interna de sus poros y cavidades, como la superficie

externa de los cristales). Se conocen varios métodos en el campo de la técnica para incorporar estos metales opcionales en el componente zeolita. 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 inorgánico, como un zeotipo.

Con respecto al componente de cetonización en el catalizador multicomponente, componentes útiles son en principio cualquier óxido, hidróxido adecuados o combinación de los mismos. Aunque un gran número de óxidos de metales, no metales y lantánidos pueden mostrar actividad para cetonización, en el contexto de la presente invención componentes útiles de cetonización en el catalizador multicomponente deben ser necesariamente estables, es decir, que no se reduzcan al estado metálico o se transformen total o parcialmente en un compuesto tipo carburo inactivo para cetonización, en presencia de la corriente de alimentación que comprende gas de síntesis en las condiciones del proceso de la invención. Óxidos e hidróxidos adecuados para el proceso de la presente invención comprenden todos aquellos seleccionados de la lista de compuestos óxido e hidróxido de ytrio, zirconio, titanio, aluminio, silicio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, manganeso, zinc, galio, indio, estaño, bismuto, elementos lantánidos, o cualquier combinación de los mismos, en modo no soportado o combinado con un material poroso como los utilizados convencionalmente como soportes para catalizadores soportados, tales como SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , zeolitas, SiC , carbono o combinaciones de los mismos. De manera preferente el componente de cetonización del catalizador multicomponente comprende CeO_2 , ZrO_2 o cualquier combinación de los mismos. De manera más preferente, el componente de cetonización del catalizador multicomponente puede comprender, además de CeO_2 , ZrO_2 y cualquier combinación de los mismos, elementos seleccionados de la lista de manganeso, titanio, otros lantánidos, y cualquier combinación de los mismos. De manera más preferente, el componente de cetonización del catalizador multicomponente puede comprender, además de CeO_2 , ZrO_2 y cualquier combinación de los mismos, un metal seleccionado de entre aquellos de los grupos 8-11 del sistema periódico. De manera aun más preferente, el componente de cetonización del catalizador multicomponente puede comprender, además de CeO_2 , ZrO_2 y cualquier combinación de los mismos, el metal Pd.

En una realización preferida de la invención, el catalizador multicomponente incorpora, de manera adicional, un componente de hidrogenación adecuado para la hidrogenación de gas de síntesis a metanol, DME o combinaciones de los mismos. En el contexto de la presente invención, dicho componente de hidrogenación comprende al menos un óxido seleccionado de entre ZnO, ZrO₂, MgO, In₂O₃, Ga₂O₃, CeO₂ o cualquier combinación de los mismos. En otra realización preferida de la presente invención, dicho componente de hidrogenación comprende, a su vez, un metal soportado sobre el óxido, seleccionado de entre Cu, Pd o cualquier combinación de los mismos. En una realización más preferida de la invención, el componente de hidrogenación comprende al menos un sólido ácido seleccionado de entre Al₂O₃, en sus formas γ -alumina, η -alumina, χ -alumina, otras alúminas de transición, SiO₂-Al₂O₃ amorfa, una zeolita, o combinaciones de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, los diferentes componentes se integran dentro de un catalizador multicomponente. Esta integración se puede lograr mediante la mezcla de los componentes sólidos por diferentes métodos, dando lugar a diferentes niveles de proximidad espacial entre las especies catalíticamente activas de los mismos.

En una realización particular de la presente invención, la integración de los componentes en el catalizador multicomponente comprende la deposición de partículas de tamaño nanométrico o micrométrico de uno de los componentes sobre la superficie de las partículas del otro componente. Se conocen varios métodos en el campo de la técnica para incorporar y dispersar partículas de tamaño nanométrico o micrométrico de materiales sobre la superficie de sólidos. Estos métodos comprenden técnicas de preparación tales como impregnación de sales de precursores adecuados, deposición-precipitación, co-precipitación, infiltración con sales fundidas, deposición en estado sólido, o cristalización inducida en superficie, opcionalmente seguidos de tratamientos térmicos como la calcinación.

En otra realización particular de la presente invención, los componentes se integran mediante molturado en estado sólido de los componentes individuales en un mortero o en un molino de manera que el catalizador multicomponente se conforma como un material compuesto desde los componentes individuales en su forma polvo.

En otra realización de la presente invención, los componentes se integran mediante el mezclado de partículas macroscópicas o cuerpos conformados de los mismos, bien de un

modo espacialmente aleatorio o espacialmente estructurado en un reactor donde se llevará a cabo el proceso de la presente invención, de manera que el catalizador multicomponente comprende una mezcla de cuerpos conformados de los componentes individuales.

- 5 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, y que se producen por métodos conocidos en el campo de la técnica tales como peletizado, extrusión, granulado o secado por pulverización (spray drying). Adicionalmente a los componentes de carbonilación y
10 cetonización, el catalizador multicomponente puede comprender aglutinantes y aditivos que son típicamente incorporados con el objetivo de mejorar la porosidad o las propiedades mecánicas de dichos cuerpos conformados.

- En una realización particular de la presente invención, el catalizador multicomponente se
15 somete a un tratamiento de activación, previo al comienzo de la reacción de síntesis de acetona. En otra realización particular de la presente invención, dicho tratamiento de activación se lleva a cabo en el mismo reactor donde se llevará a cabo la síntesis de acetona. En realización preferida de la presente invención, dicho tratamiento de activación consiste en una o varias etapas de tratamiento térmico a una o varias temperaturas
20 seleccionadas en el rango de 373 K a 1073 K, tras haber establecido en el reactor un flujo de un gas seleccionado de la lista de aire, oxígeno, nitrógeno, helio, argón, hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, y cualquier combinación de los mismos. En una realización aún más preferida de la presente invención, dicho tratamiento de activación consiste en una primera etapa de tratamiento térmico a una temperatura seleccionada en
25 el rango de 373 K a 1073 K, tras haber establecido en el reactor un flujo de un gas seleccionado de la lista de aire, oxígeno, nitrógeno, helio, argón, y cualquier combinación de los mismos, seguida de una segunda etapa de tratamiento térmico a una temperatura seleccionadas en el rango de 373 K a 623 K, tras haber establecido en el reactor un flujo de un gas que comprende al menos hidrógeno, monóxido de carbono o cualquier
30 combinación de los mismos.

Condiciones del proceso

- De acuerdo con una realización de la presente invención, la etapa de reacción del proceso
tiene lugar en un solo reactor bajo un único conjunto de condiciones de reacción
35 (temperatura, presión y tiempo de contacto gas-sólido). Los reactivos pueden introducirse

en fase gas o en fase líquida, seguido de la vaporización de los líquidos para conformar una corriente gaseosa de alimentación.

La corriente de alimentación al proceso de la invención comprende gas de síntesis. De acuerdo a la presente invención, la relación molar H_2/CO en el gas de síntesis se puede encontrar en el rango de 0.1 a 4. En una realización preferida de la presente invención, dicha relación molar H_2/CO en el gas de síntesis se encuentra en el rango de 0.3 a 2.5. De manera más preferible, la relación molar H_2/CO en el gas de síntesis se encuentra en el rango de 0.5 a 2.

De acuerdo a la presente invención, la relación molar CO_2/CO en el gas de síntesis se puede encontrar en el rango de 0 a 2. En una realización preferida de la presente invención, dicha relación molar CO_2/CO en el gas de síntesis se encuentra en el rango de 0 a 0.5. De manera más preferible, la relación molar CO_2/CO en el gas de síntesis se encuentra en el rango de 0 a 0.1.

En una realización particular de la presente invención, la corriente de alimentación al proceso comprende, además de gas de síntesis, un compuesto orgánico seleccionado entre metanol, DME, o una mezcla de los mismos. En una realización preferida de la presente invención, la relación molar $CO/(\text{metanol}+DME)$ en la corriente de alimentación al proceso es superior a 10, y más preferiblemente superior a 20.

La corriente de alimentación al proceso de la presente invención puede comprender adicionalmente otros compuestos que no interfieran con la conversión de gas de síntesis, metanol y/o DME a acetona, tales como nitrógeno, helio, argón, agua, metano, etano o propano.

En una realización preferida de la presente invención, la corriente de alimentación al proceso se origina desde una etapa de reacción previa donde una corriente de gas de síntesis se convierte de manera parcial en metanol, DME o cualquier combinación de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el rango desde 373 grados Kelvin (K) hasta 673 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 que contiene el catalizador multicomponente medida mediante

un termopar tipo K situado dentro de una vaina de acero inoxidable. En una realización preferida de la presente invención, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el rango desde 473 K a 613 K. De manera más preferible, el proceso se lleva a cabo a una temperatura de reacción en el rango desde 493 K a 573 K.

5

Presiones de operación típicas adecuadas para el proceso de la invención son desde aproximadamente 1 bar hasta aproximadamente 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 200 bar. De manera más preferible, el proceso se lleva a cabo a una

10

temperatura de reacción en el rango desde 10 bar a 150 bar.

Típicamente los productos del proceso inventivo efluyen del reactor en fase gas. En una realización de la invención, la corriente efluente del reactor se fracciona aguas abajo del reactor, esto es, para recuperar el producto acetona.

15

En otra 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, productos de reacción, o una combinación de los mismos, se recuperan y se recirculan al reactor. En

20

una realización preferida de la presente invención, una corriente que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metanol, DME, ácido acético, acetato de metilo, o cualquier combinación de los mismos, se recupera de la corriente efluente del reactor y se recircula al reactor.

25

En otra realización particular de la invención, la mezcla de compuestos recuperados de la corriente de efluente del reactor que comprende metanol se somete a una etapa de deshidratación, en otro reactor, donde el metanol se convierte, de manera completa o parcial, en DME, seguida de una etapa de retirada total o parcial de agua, de manera previa a su recirculación al reactor del proceso de la invención.

30

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: muestra el difractograma de rayos X en polvo para el material H-ETL de acuerdo a ejemplos 1,2,3,5 y 12 de la presente invención. El eje de abscisas corresponde al ángulo

35

(2θ , en unidades grado), creciente de izquierda a derecha, mientras que el eje ordenadas

corresponde a la intensidad de señal de difracción en unidades arbitrarias de cuentas relativas, creciente de abajo a arriba.

Figura 2: muestra el difractograma de rayos X en polvo para el material Ag-H-MOR de acuerdo a ejemplos 4,6,7, 8 y 9 de la presente invención. El eje de abscisas corresponde al ángulo (2θ , en unidades grado), creciente de izquierda a derecha, mientras que el eje ordenadas corresponde a la intensidad de señal de difracción en unidades arbitrarias de cuentas relativas, creciente de abajo a arriba.

10 EJEMPLOS

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

Se han empleado los siguientes métodos para determinar las propiedades de los materiales preparados y utilizados en los siguientes ejemplos:

(i) El tamaño macroscópico de las partículas del catalizador se ha determinado empleando tamices calibrados Retsch de acero inoxidable.

(ii) La estructura cristalina de los materiales se ha determinado por medio de Difracción de Rayos X en Polvo. Experimentalmente, las medidas se han llevado a cabo en geometría de Bragg-Brentano empleando un difractómetro CUBIX de PANalytical equipado con un detector PANalytical X'Celerator. Se ha empleado radiación de rayos X de Cu K α ($\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_2/I_1 = 0.5$) generada en una fuente de ánodo metálico de cobre operada a un voltaje de 45 kV y una intensidad de 40 mA. La longitud del brazo del goniómetro es de 200 mm, y se ha utilizado una rendija de divergencia variable con un área de muestra irradiada de 5 mm. El rango de medida empleado fue de $2,0^\circ$ a $40,0^\circ$ (2θ), con un paso de $0,020^\circ$ (2θ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. Las medidas se realizaron a 298 K, mientras la muestra, montada en forma de un fino polvo en un porta-muestras con un área de muestra de 79 mm^2 u 804 mm^2 , rotaba a 0,5 revoluciones por segundo alrededor del eje perpendicular a la superficie de la muestra irradiada.

(iii) La composición química de los materiales zeolíticos comprendidos en el componente de carbonilación se ha determinado mediante espectroscopia de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), utilizando un espectrómetro Varian 715-ES. Las muestras fueron previamente disueltas en una mezcla de ácido nítrico (HNO_3) y ácido clorhídrico (HCl), en relación 1:3 (HNO_3 :HCl), a 333 K durante 20 h.

Síntesis de un catalizador multicomponente de acuerdo con la presente invención**Síntesis de zeolita H-ETL ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$)**

La zeolita ETL se sintetizó en su forma de aluminosilicato (EU-12). En primer lugar se sintetizó un gel de síntesis mezclando 0,4 g de hidróxido de sodio, NaOH, (Sigma Aldrich, 97% pureza), previamente disuelto en agua desionizada, 4,78 g de disolución de hidróxido de rubidio (RbOH, disolución acuosa al 50 %, Sigma Aldrich, 99.9 %), 4,65 g de cloruro de colina (ChCl, Sigma Aldrich, ≥ 99 %), previamente disuelto en agua desionizada, 0,80 g de hidróxido de aluminio monohidratado, $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, pureza de grado reactivo), 12,5 g de sílice coloidal (Sigma Aldrich, LUDOX AS40, 40 % suspensión en agua), y la cantidad necesaria de agua desionizada (conductividad $< 1 \mu\text{S}/\text{cm}$) para alcanzar una composición molar del gel de 2,0 ChCl:0,7 Rb_2O :0,3 Na_2O :0,25 Al_2O_3 :5,0 SiO_2 :100 H_2O . El gel se mantuvo 24 horas en agitación, utilizando un agitador magnético, a 250 rpm, a temperatura ambiente. Seguidamente, se dividió el gel de síntesis en dos autoclaves de acero inoxidable provistos de fundas de Teflón® de 35 ml de capacidad. Los autoclaves se introdujeron en un horno precalentado a 423 K y se mantuvieron a dicha temperatura, bajo agitación rotatoria (60 rpm) durante 8 días. A continuación, el sólido obtenido se recuperó del resto del gel mediante filtración y se lavó con abundante agua desionizada. Finalmente, el sólido obtenido se secó en una estufa a 373 K y posteriormente se calcinó en un reactor tubular a 823 K (2 K/min) durante 4 h, empaquetado en forma de un lecho fijo y bajo flujo de aire sintético (aproximadamente 80 ml/min). Posteriormente, el sólido calcinado se sometió a tres etapas de intercambio iónico mediante su suspensión en una disolución 0,5 M de NH_4NO_3 en agua desionizada, mediando la recuperación del sólido mediante filtración tras cada una de las etapas de intercambio iónico. Finalizado el intercambio iónico, el sólido recuperado se secó a 373 K en aire durante 5 horas. Finalmente, el sólido se sometió a una etapa adicional de calcinación en un reactor tubular de lecho fijo a 823 K (2 K/min) durante 4 h y bajo flujo de aire sintético (aproximadamente 80 ml/min).

Síntesis de zeolita H-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$)

Para la síntesis del material H-MOR, 3 g de zeolita mordenita en su forma amónica (NH_4 -MOR, relación molar proporcionada por el proveedor $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 20, Zeolyst International), se sometieron a un tratamiento térmico de calcinación en un reactor tubular de lecho fijo bajo flujo de aire sintético (aproximadamente 80 ml/min), mediante un

calentamiento desde 298 K hasta 823 K (velocidad de calentamiento de 3 K/min) y una etapa isoterma a 823 K de 4 horas de duración.

Síntesis de zeolita H-MOR modificada modificada con plata (Ag-H-MOR) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$)

- 5 Para la síntesis del material Ag-H-MOR, 7,65 g de zeolita mordenita en su forma amónica ($\text{NH}_4\text{-MOR}$, relación molar proporcionada por el proveedor $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 20, Zeolyst International), se suspendieron en 45 ml de agua desionizada (conductividad $< 1 \mu\text{S/cm}$). 1.00 g de nitrato de plata (AgNO_3 , Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) se disolvió en 4 ml de agua desionizada. La disolución de AgNO_3 se añadió a la suspensión de $\text{NH}_4\text{-MOR}$ y se mantuvo
- 10 en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El disolvente se evaporó a vacío utilizando un evaporador rotatorio a 323 K. A continuación, el material obtenido se secó a 373 K durante 2 h y posteriormente se sometió a secado y posterior calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en atmosfera de aire, mediante un programa térmico a 383 K durante 4 horas, seguido de una etapa de calentamiento hasta 773 K, mediante una rampa
- 15 de temperatura de 3 K/min, y una etapa isoterma final a 773 K de 3 horas de duración.

Síntesis de zeolita Ag-H-MOR modificada (mod-Ag-H-MOR)

- 2,5 g de la zeolita Ag-H-MOR se conformaron en forma de micropartículas en el rango de tamaños 200 – 400 μm y se mezclaron con micropartículas de carburo de silicio (SiC) en
- 20 el rango tamaños 600 – 800 μm . Posteriormente, la mezcla de las micropartículas se introdujo en un reactor tubular en forma de lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo. El volumen total del lecho fijo fue de 1,5 ml. Primero, se llevó a cabo un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 773 K (con una rampa de temperatura de 3 K/min) bajo un flujo vertical descendente de N_2 (Abelló-Linde, 99,999%) de 50 ml/min, seguido de una
- 25 etapa isoterma a 773 K de 3 horas de duración y enfriamiento hasta temperatura ambiente. Seguidamente, se estableció en el reactor un flujo de una corriente de gas conteniendo $\text{DME/CO/H}_2/\text{Ar}$ en relaciones molares 1/45/45/9 de aproximadamente 80 ml/min, y el reactor se presurizó hasta 20 bar de presión mediante una válvula de regulación de presión de membrana (Swagelok), situada aguas abajo del reactor. Seguidamente, la temperatura
- 30 del reactor se incrementó hasta 548 K siguiendo una rampa de calentamiento de 3 K/min y, posteriormente, se mantuvo a una temperatura constante de 548 K durante 15 horas y se enfrió posteriormente hasta temperatura ambiente. Por último, las micropartículas de zeolita (mod-Ag-H-MOR) se recuperaron de la mezcla de micropartículas del lecho mediante tamizado.

Síntesis de zeolita H-FER

La zeolita H-FER se sintetizó en forma de aluminosilicato. Se preparó un gel de síntesis mezclando 0,79 g de pseudo-boehmita CATAPAL (Sasol Materials, 72%), 10,63 g de trans-
5 1,4-Diaminociclohexano (TDACH, Sigma Aldrich, 98%), 25,33 g de sílice coloidal (Sigma Aldrich, LUDOX AS40, 40 % suspensión en agua) y agua desionizada (conductividad < 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$). La mezcla se mantuvo en agitación mientras se evaporó la cantidad de agua necesaria para lograr la composición molar del gel $1 \text{ SiO}_2 : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.48 \text{ TDACH} : 5 \text{ H}_2\text{O}$, utilizando un agitador mecánico, a 250 rpm, a temperatura ambiente. Una vez
10 ajustada la cantidad de agua necesaria a dicha composición de gel, 3,52 g de ácido fluorhídrico (Sigma Aldrich, 48% en agua) se añadieron a dicho gel, obteniéndose una composición final del gel $1 \text{ SiO}_2 : 0.033 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.48 \text{ TDACH} : 0.5 \text{ HF} : 5 \text{ H}_2\text{O}$. El gel preparado se mantuvo aproximadamente otros 30 minutos en agitación, a temperatura ambiente. Seguidamente, se dividió el gel de síntesis en tres autoclaves de acero
15 inoxidable provistos de fundas de Teflón® de 35 ml de capacidad. Los autoclaves se introdujeron en un horno precalentado a 423 K y se mantuvieron a dicha temperatura durante 15 días. A continuación, el sólido obtenido se recuperó del resto del gel mediante filtración y se lavó con abundante agua desionizada. Finalmente, el sólido obtenido se secó en una estufa a 373 K y posteriormente se calcinó en un reactor tubular a 823 K (1 K/min)
20 durante 10 h, empaquetado en forma de un lecho fijo y bajo flujo de aire sintético (aproximadamente 80 ml/min).

Síntesis de óxido de cerio dopado con praseodimio (Pr-CeO_2)

Para la síntesis del material Pr-CeO_2 , 0,56 g de nitrato de praseodimio hexahidratado, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.99 %), se mezclaron con 5,09 g de nitrato de cerio hexahidratado, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.99 %), mediante molturado vigoroso en un mortero cerámico hasta obtener una mezcla uniforme de ambos sólidos. A continuación, la
25 mezcla se sometió a calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en atmósfera de aire, mediante un programa térmico en el cual la temperatura se incrementó a 1 K/min hasta una temperatura de 673 K, seguido de una etapa final isoterma a 673 K de 5 horas de duración.
30

Síntesis de óxido de cerio dopado con zirconio ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$)

El material $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, se sintetizó sometiendo al óxido mixto de cerio(IV) y zirconio (IV) (Sigma-Aldrich, 99%) a un tratamiento térmico que consistió en un calentamiento desde
35

temperatura ambiente hasta 773 K (con una rampa de temperatura de 3 K/min) bajo flujo de N₂ (Abelló-Linde, 99,999%) de aproximadamente 100 ml/min·g, seguido de una etapa isoterma a 773 K de 4 horas de duración y enfriamiento hasta temperatura ambiente

5 Síntesis de óxido de cerio dopado con zirconio y modificado con Pd (Pd-CeO₂-ZrO₂)

Para la síntesis del material Pd-CeO₂-ZrO₂, 2 g de CeO₂-ZrO₂, sintetizado según el procedimiento descrito previamente, se suspendieron en 50 ml de acetona. 4,1 mg de acetilacetonato de paladio (Pd(acac)₂, Sigma Aldrich, 99%) se disolvieron en 5 ml acetona. La disolución de Pd(acac)₂ se añadió a la suspensión de CeO₂-ZrO₂ y se mantuvo en
10 agitación a temperatura ambiente durante 20 minutos. El disolvente se evaporó a vacío utilizando un evaporador rotatorio a 303 K. A continuación, el material obtenido se secó a 333 K durante 4 h y posteriormente se sometió a secado y posterior calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en atmosfera de aire, mediante un programa térmico a 383 K durante 4 horas, seguido de una etapa de calentamiento hasta 873 K, mediante una rampa
15 de temperatura de 1 K/min, y una etapa isoterma final a 873 K de 4 horas de duración.

Síntesis de compuesto de H-FER y Pd-CeO₂-ZrO₂ (H-FER/ Pd-CeO₂-ZrO₂)

Para la preparación del material compuesto, 212 mg de H-FER y 1,59 g de Pd-CeO₂-ZrO₂,
20 se mezclaron en forma de finos polvos con ayuda de un mortero cerámico hasta obtener un sólido en polvo de aspecto uniforme.

Síntesis de óxido de praseodimio soportado sobre óxido de aluminio, Pr₂O₃/Al₂O₃

El material Pr₂O₃/Al₂O₃ se sintetizó mediante impregnación. En un primer paso, 1,90 g de
25 óxido de aluminio, producido por calcinación de un precursor tipo pseudo-boehmita DISPERAL HP14 (Sasol Materials, Alemania) a 823 K en un horno tipo mufla sin convección en atmósfera de aire, se secaron en un matraz de fondo redondo y varias bocas a una temperatura de 473 K bajo vacío dinámico proporcionado por una bomba de membrana *vacuubrand*-MZ-2C-NT durante 4 horas. 1,84 g de nitrato de praseodimio,
30 Pr(NO₃)₃·6H₂O (Alfa Aesar, 99.99 %), se disolvieron en 2 ml de agua desionizada. 1,33 ml de la disolución de nitrato de praseodimio se pusieron en contacto con el óxido de aluminio previamente secado, a temperatura ambiente y bajo vacío estático, permitiendo que la disolución se infiltrase en los poros del soporte de óxido de aluminio. El material obtenido se sometió a un tratamiento de secado en un reactor tubular de lecho fijo bajo flujo de aire
35 sintético (aproximadamente 80 ml/min) a 343 K durante 10 horas, seguido de un tratamiento de calcinación en el mismo reactor, y bajo el mismo caudal de aire sintético,

mediante calentamiento desde 343 K hasta 773 K (velocidad de calentamiento de 3 K/min) y una etapa isoterma a 773 K de 3 horas de duración.

Síntesis de óxido mixto de cobre, zinc y aluminio (CuO/ZnO/Al₂O₃)

5

El material CuO/ZnO/Al₂O₃ se sintetizó mediante co-precipitación. 3,84 g de nitrato de cobre, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O (Alfa Aesar, 98.0-102.0%) 2,67 g de nitrato de zinc, Zn(NO₃)₂·6H₂O (Alfa Aesar, 99%), y 1,67 g de nitrato de aluminio, Al(NO₃)₃·9H₂O ACROS, 99%), se disolvieron en 30 ml de agua desionizada. La disolución de nitratos se añadió a
10 velocidad constante de 2 ml/min, mediante una bomba de jeringa, sobre 50 ml de agua desionizada, cuyo pH se había ajustado a 7 mediante la adición de una disolución diluida de Na₂CO₃, mantenida a 338 K en un baño de aceite y bajo agitación rotativa magnética (350 rpm). El pH se mantuvo constante durante la incorporación de la disolución de nitratos mediante la adición simultánea de una disolución de Na₂CO₃ (1,5 M). El precipitado
15 formado se mantuvo en sus licores madres a 338 K, con agitación magnética, durante 2 horas. El sólido sintetizado se recuperó mediante filtración para lo cual se llevaron a cabo 7 pasos de filtrado y lavado con agua desionizada. El precursor obtenido se sometió a calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en atmosfera de aire, mediante un programa térmico en el cuál la temperatura se incrementó a 2 K/min hasta una temperatura
20 de 673 K, seguido de una etapa final isoterma a 673 K de 4 horas de duración.

Síntesis de óxido de aluminio (γ-Al₂O₃)

El material γ-Al₂O₃ se sintetizó mediante calcinación de un precursor tipo pseudo-boehmita dispersable (DISPERAL HP14 (Sasol Materials, Alemania)). 5 g del precursor pseudo-boehmita se sometieron a calcinación en un horno de tipo mufla sin convección, en
25 atmosfera de aire, mediante un programa térmico en el cuál la temperatura se incrementó a 2 K/min hasta una temperatura de 823 K, seguido de una etapa final isoterma a 823 K de 4 horas de duración.

30

Método general I de conformado del catalizador multicomponente y ensayo catalítico

En un método experimental general, la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo de acero inoxidable 316L, de 7,8 mm de diámetro interno, equipado con una resistencia de
35 calefacción arrollada en su exterior de 600 W de potencia, controlada mediante un

controlador PID, y un termopar tipo K recubierto por una vaina de acero inoxidable 316L e insertado axialmente en el centro del lecho de catalizador.

Para la preparación del lecho de catalizador, los dos componentes del catalizador se conformaron de manera separada en forma de micropartículas y se aislaron micropartículas en el rango de tamaños 200 – 400 μm mediante tamizado. A su vez, se aislaron micropartículas de carburo de silicio (SiC, Fisher Chemical, mean granule size about 696 μm) en el rango de tamaños 600 – 800 μm . Masas predeterminadas de las micropartículas de los dos componentes del catalizador multicomponente se mezclaron uniformemente, y la mezcla resultante se mezcló a su vez con micropartículas de SiC hasta completar un volumen total de 1,8 ml, que se introdujo en el interior del reactor tubular en forma de lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo.

Previo al experimento catalítico, el catalizador multicomponente se sometió a un tratamiento de activación in situ, es decir en el propio reactor tubular. Dicho tratamiento de activación consistió en un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 773 K (con una rampa de temperatura de 3 K/min) bajo flujo de N_2 (Abelló-Linde, 99,999%) de aproximadamente 50 ml/min, seguido de una etapa isoterma a 773 K de 4 horas de duración y enfriamiento hasta temperatura ambiente. Seguidamente, se comenzó el experimento de conversión catalítica. Para ello, se estableció en el reactor un flujo de una corriente de gas conteniendo DME/CO/ H_2 /Ar en relaciones molares 1/45/45/9 alimentada desde un cilindro presurizado (Abelló-Linde) y el reactor se presurizó hasta la presión de reacción deseada mediante una válvula de regulación de presión de membrana (Swagelok) situada aguas abajo del reactor. Seguidamente, el flujo de la corriente de DME/CO/ H_2 /Ar se ajustó para obtener la velocidad espacial (GHSV) deseada y la temperatura del reactor se incrementó hasta la temperatura de reacción deseada siguiendo una rampa de calentamiento de 3 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 7890 situado en línea y equipado con dos canales de análisis. Un primer canal equipado con una columna empacada HayeSep R 80/100 (6ft), una columna capilar HP-PLOT-Q 30m (20 μm film thickness) y una columna capilar tamiz molecular HP-PLOT 5A 30m (12 μm film thickness) y dos detectores TCD para el análisis de gases permanentes, y un segundo canal de análisis equipado con una columna capilar DB 1-MS (60 m) y un detector FID para el análisis de compuestos hidrocarburos y oxigenados.

Método general II de conformado del catalizador multicomponente y ensayo catalítico

En otro método experimental general, se siguió un procedimiento experimental como el indicado en el método general I, salvo en el paso de la preparación del lecho de catalizador.

- 5 De acuerdo a este método general II, los dos componentes del catalizador multicomponente se conformaron de manera separada en forma de micropartículas y se aislaron micropartículas en el rango de tamaños 200 – 400 μm mediante tamizado. A su vez, se aislaron micropartículas de carburo de silicio (SiC) en el rango tamaños 600 – 800 μm . Masas predeterminadas de las micropartículas de cada uno de los dos componentes del catalizador multicomponente se mezclaron, por separado, con micropartículas de SiC hasta lograr una mezcla uniforme. Posteriormente, la mezcla de las micropartículas del componente de cetonización con SiC se introdujo en el interior del reactor tubular en forma de lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo. Seguidamente se añadió lana de cuarzo a modo de divisor (3 mm) y la mezcla de las micropartículas del componente de carbonilación con SiC se añadió en el reactor en forma de lecho fijo, situándose aguas arriba del lecho formado por las partículas del componente de cetonización en la dirección del flujo de gas en el reactor. El volumen total del lecho de catalizador fue de 1.8-3.2 ml.

20 ***Método general III de conformado del catalizador multicomponente y ensayo catalítico***

- En otro método experimental general, se siguió un procedimiento experimental como el indicado en el método general I, salvo en el paso de la preparación del lecho de catalizador. De acuerdo a este método general III, los dos componentes del catalizador multicomponente se mezclaron en forma de finos polvos con ayuda de un mortero cerámico hasta obtener un sólido en polvo de aspecto uniforme. Seguidamente, este sólido multicomponente se conformó en forma de micropartículas y se aislaron micropartículas en el rango de tamaños 200 – 400 μm mediante tamizado. A su vez, se aislaron micropartículas de carburo de silicio (SiC) en el rango tamaños 600 – 800 μm . Una masa predeterminada de las micropartículas del catalizador multicomponente se mezclaron con micropartículas de SiC hasta completar un volumen total de 1,8 ml, que se introdujo en el interior del reactor tubular en forma de lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo.

Método general IV de conformado del catalizador multicomponente y ensayo catalítico

En otro método experimental general, se siguió un procedimiento experimental como el indicado en el método general I, salvo en el paso de la preparación del lecho de catalizador y en el procedimiento de activación *in situ* y posterior experimento de conversión catalítica. De acuerdo a este método general IV, los componentes del catalizador multicomponente se conformaron de manera separada en forma de micropartículas y se aislaron micropartículas en el rango de tamaños 200 – 400 μm mediante tamizado. A su vez, se aislaron micropartículas de carburo de silicio (SiC) en el rango tamaños 600 – 800 μm . Masas predeterminadas de las micropartículas de cada uno de los dos componentes del catalizador multicomponente se mezclaron, por separado, con micropartículas de SiC hasta lograr una mezcla uniforme. Posteriormente, la mezcla de las micropartículas del componente de cetonización con SiC se introdujo en el interior del reactor tubular en forma de lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo. Seguidamente se añadió lana de cuarzo a modo de divisor (3 mm) y la mezcla de las micropartículas del componente de carbonilación con SiC se añadió al reactor en forma de lecho fijo, situándose aguas arriba de las partículas del componente de cetonización en la dirección del flujo de gas en el reactor. A continuación, se añadió lana de cuarzo a modo de divisor (3 mm) y la mezcla de las micropartículas del componente de hidrogenación con SiC se añadió al reactor en forma de lecho fijo, situándose aguas arriba de las partículas del componente de carbonilación en la dirección del flujo de gas en el reactor. El volumen total del lecho de catalizador fue de 1,8 ml.

Previo al experimento catalítico, el catalizador multicomponente se sometió a un tratamiento de activación *in situ*, es decir en el propio reactor tubular. Dicho tratamiento de activación consistió en un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 773 K (con una rampa de temperatura de 3 K/min) bajo flujo de N_2 (Abelló-Linde, 99,999%) de aproximadamente 50 ml/min, seguido de una etapa isoterma a 773 K de 4 horas de duración y enfriamiento hasta temperatura ambiente. Adicionalmente, el catalizador multicomponente se sometió a una segunda etapa de activación *in situ* que consistió en un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 523 K (con una rampa de temperatura de 3 K/min) bajo flujo de H_2 (Abelló-Linde, 99,999%) de aproximadamente 20 ml/min, diluido en N_2 (Abelló-Linde, 99,999%), aproximadamente 50 ml N_2 /min, seguido de una etapa isoterma a 523 K de 3 horas de duración y enfriamiento hasta temperatura ambiente. Seguidamente, se comenzó el experimento de conversión catalítica. Para ello, se estableció en el reactor un flujo de una corriente de gas conteniendo $\text{CO}/\text{H}_2/\text{Ar}$ en relaciones molares 45/45/10 alimentada desde un cilindro presurizado (Abelló-Linde) y el reactor se presurizó hasta la presión de reacción deseada mediante una válvula de

regulación de presión de membrana (Swagelok) situada aguas abajo del reactor. Seguidamente, el flujo de la corriente de CO/H₂/Ar se ajustó para obtener la velocidad espacial (GHSV) deseada y la temperatura del reactor se incrementó hasta la temperatura de reacción deseada siguiendo una rampa de calentamiento de 3 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 7890 situado en línea y equipado con dos canales de análisis, según descrito en el método general I.

Método general V de conformado del catalizador multicomponente y ensayo catalítico

En otro método experimental general, se siguió un procedimiento experimental como el indicado en el método general I, salvo en el paso de la preparación del lecho de catalizador. De acuerdo a este método general V, un único componente del catalizador multicomponente se conformó en forma de micropartículas en el rango de tamaños 200 – 400 µm mediante tamizado. A su vez, se aislaron micropartículas de carburo de silicio (SiC) en el rango tamaños 600 – 800 µm. Una masa predeterminada de las micropartículas del componente del catalizador multicomponente se mezclaron con micropartículas de SiC hasta lograr una mezcla uniforme. Posteriormente, la mezcla de las micropartículas del componente del catalizador multicomponente con SiC se introdujo en el interior del reactor tubular en forma de lecho fijo sobre un soporte de lana de cuarzo. El volumen total del lecho de catalizador fue de 1,8 ml.

Ejemplo 1:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 209 mg de zeolita H-ETL como componente de carbonilación y 452 mg de CeO₂-ZrO₂ (Sigma Aldrich, 99,0%) como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II.

Ejemplo 2:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 158 mg de zeolita H-ETL como componente de carbonilación y 347 mg de CeO₂-ZrO₂ (Sigma Aldrich, 99,0%) como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general III.

Ejemplo 3

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 180 mg de zeolita H-ETL como componente de carbonilación y 396 mg de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Sigma Aldrich, 99,0 %) como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general I.

Ejemplo 4:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 125 mg de zeolita Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 419 mg de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (Sigma Aldrich, 99,0 %) como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II.

Ejemplo 5:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 202 mg de zeolita H-ETL como componente de carbonilación y 452 mg de $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II.

Ejemplo 6:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 198 mg de zeolita Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 424 mg de Pr-CeO_2 como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II.

Ejemplo 7:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 150 mg de zeolita Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 525 mg de $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II.

Ejemplo 8:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 700 mg de zeolita mod-Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 1,80 g de H-FER/Pd- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II,

con la salvedad de que el tratamiento de activación se llevó a cabo a una temperatura de 598 K.

Ejemplo 9:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 198 mg de CuO/ZnO/Al₂O₃ y 103 mg de γ-Al₂O₃, como componente de hidrogenación, 106 mg de zeolita Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 503 mg de CeO₂-ZrO₂ como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general IV.

Ejemplo 10:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 197 mg de Cu/Zn/Al₂O₃ y 102 mg de γ-Al₂O₃, como componente de hidrogenación, 107 mg de zeolita Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 499 mg de CeO₂-ZrO₂ como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general IV.

Ejemplo 11:

En un ejemplo de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 199 mg de CuO/ZnO/Al₂O₃ y 105 mg de γ-Al₂O₃, como componente de hidrogenación, 106 mg de zeolita Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 496 mg de CeO₂-ZrO₂ como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general IV.

Ejemplo 12:

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 183 mg de zeolita Ag-H-MOR como componente de carbonilación y 403 mg de WO₃ (Sigma Aldrich, 99,9%) como componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II.

Ejemplo 13:

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, el catalizador multicomponente contenía 184 mg de zeolita H-BEA (SiO₂/Al₂O₃ = 27, TosoH) como componente de carbonilación y 407 mg de CeO₂-ZrO₂ (Sigma Aldrich, 99,0 %) como

componente de cetonización. La conformación del catalizador multicomponente y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general II.

Ejemplo 14:

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, el catalizador contenía tan sólo un componente de carbonilación, esto es, 500 mg de zeolita H-MOR. La conformación del catalizador y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general V.

Ejemplo 15:

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, el catalizador contenía tan sólo un componente de carbonilación, esto es, 399 mg de zeolita H-ETL. La conformación del catalizador y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general V.

Ejemplo 16:

En un ejemplo comparativo, no de acuerdo a la presente invención, el catalizador contenía tan sólo un componente de cetonización, esto es, 350 mg de $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$. La conformación del catalizador y el ensayo catalítico se llevó a cabo de acuerdo al método general V.

Tabla 1. Productividad de acetona y selectividades en la conversión de gas de síntesis (ejemplos 9-11) y mezclas de gas de síntesis y DME (ejemplos 1-8) de acuerdo a ejemplos ilustrativos de la presente invención (ejemplos 1-11) y ejemplos comparativos no de acuerdo a la presente invención (ejemplos 12-16) determinados tras 50-1000 minutos de reacción en flujo.

Ejemplo	T ⁽¹⁾ (K)	GHSV ⁽²⁾ (h ⁻¹)	r ⁽³⁾ (g _{acetona} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	Selectividad ⁽⁴⁾ (C%)			
				CH ₄	AcOOMe ⁽⁵⁾	Acetona	Otros ⁽⁶⁾
Ejemplo 1	548	1867	6,1	16,9	4,6	74,5	4,0
Ejemplo 2	548	2418	3,0	27,0	1,9	60,2	11,0
Ejemplo 3	548	2157	3,6	26,5	1,6	60,1	11,8
Ejemplo 4	548	2489	20,6	1,8	27,7	33,4	37,1
Ejemplo 5	548	1244	2,7	35,5	<0,2	55,2	9,4
Ejemplo 6	548	2240	18,8	1,7	23,8	25,7	48,8
Ejemplo 7	548	1400	11,8	1,2	49,0	18,2	31,6

Ejemplo 8	548	431	5,6	3,2	4,0	72,3	20,5
Ejemplo 9	523	1445	2,4	3,8	<0,2	46,3	49,9
Ejemplo 10	548	1387	8,3	2,9	4,5	45,0	47,6
Ejemplo 11	573	1445	19,4	3,8	6,0	30,8	59,4
Ejemplo 12	548	3446	0,2	1,1	62,4	0,2	36,4
Ejemplo 13	548	4073	<0,2	0,5	<0,2	<0,2	99,5
Ejemplo 14	523	3086	<0,2	4,8	42,4	<0,2	52,8
Ejemplo 15	548	3068	<0,2	8,0	88,6	<0,2	3,4
Ejemplo 16	548	6222	<0,2	3,4	<0,2	<0,2	96,6

(1) Temperatura de reacción.

(2) GHSV: Velocidad espacial de gas por hora (del inglés, *Gas Hourly Space Velocity*).

(3) r = productividad de acetona:

5

$$r = [w_{\text{acetona}}]/[M_{\text{cat}}]$$

donde w_{acetona} es el flujo másico de acetona producida y M_{cat} la masa del catalizador multifuncional.

10

(4) Selectividad entre los productos orgánicos en base libre de metanol. Dado el hecho de que el metanol puede ser recirculado como reactivo para el proceso, alternativamente tras una etapa de deshidratación a DME, es razonable expresar las selectividades a compuestos orgánicos en una base libre de metanol. Esto es, la selectividad a cada producto orgánico de reacción "i" (S_i) se calcula mediante la siguiente ecuación:

15

$$S_i = [N_{i,\text{outlet}} * C_i] / [\sum N_{i,\text{outlet}} * C_i] * 100$$

donde $N_{i,\text{outlet}}$ es el flujo molar del producto "i" en la corriente de salida del reactor (mol h^{-1}), y la suma en el denominador se extiende a todos los productos orgánicos "j" salvo metanol.

- 5 (5) AcOOMe: acetato de metilo.
 (6) Otros: Otros compuestos orgánicos: DME, hidrocarburos C_{2+} , y otros compuestos oxigenados como ácido acético.

10 Como se puede deducir de los resultados presentados en la Tabla 1, los ejemplos 1-11 de acuerdo a la presente invención dan lugar a un proceso donde se obtienen selectividades a acetona muy superiores a aquellas obtenidas en los ejemplos comparativos 12-16, no de acuerdo a la presente invención, en los que la selectividad a acetona es baja a esencialmente nula. A su vez, los ejemplos muestran que la presencia de al menos un componente de carbonilación y un componente de cetonización en el catalizador
15 multicomponente es esencial para la producción de acetona con elevada selectividad.

 Aunque la presente invención ha sido descrita en términos de realizaciones preferidas, se entiende que dicha descripción no debe ser interpretada como limitante de la invención aquí descrita. Tras leer la descripción, será inmediatamente evidente para aquellos con
20 conocimientos ordinarios en el campo, a la vista de las enseñanzas de esta invención, 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 proceso para la síntesis directa de acetona que comprende, al menos, las siguientes etapas:

- 5 a) hacer reaccionar una corriente de alimentación que comprende, al menos, gas de síntesis sobre un catalizador sólido multicomponente; donde dicho catalizador multicomponente integra al menos un componente activo de carbonilación y un componente activo de cetonización; donde dicho componente de carbonilación comprende un material zeotipo con una estructura de red comprendiendo unidades
- 10 de anillos de 8 miembros; donde dicho componente de cetonización comprende un hidróxido, óxido o cualquier combinación de los mismos seleccionados de la lista de aquellos de ytrio, zirconio, titanio, aluminio, silicio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, manganeso, zinc, galio, indio, estaño, bismuto, elementos lantánidos, o cualquier combinación de los mismos;
- 15 b) recuperar acetona desde la corriente de dicha etapa de reacción.

2. El proceso según la reivindicación 1, donde el material zeotipo es una zeolita seleccionada del grupo compuesto por las estructuras MOR, ETL, FER, CHA, SZR o cualquier combinación de las mismas.

3. El proceso según la reivindicación 2, donde la zeolita incorpora al menos un elemento

20 trivalente seleccionado de entre Al, Ga, B, In, Y, La, Fe o cualquier combinación de los mismos.

4. El proceso según la reivindicación 3, donde el elemento trivalente es Al y la zeolita tiene una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ comprendida entre 3 y 100.

5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la zeolita

25 comprende un metal depositado sobre la superficie de la misma, seleccionado entre plata, cobre, paladio, iridio, platino, rodio, renio, zinc, y cualquier combinación de los mismos.

6. El proceso según la reivindicación 5, donde la zeolita ha sido modificada mediante la adición de un metal seleccionado entre plata, cobre, paladio, y cualquier combinación de los mismos.

7. El proceso según la reivindicación 1, donde el componente de cetonización del catalizador multicomponente comprende CeO_2 , ZrO_2 o cualquier combinación de los mismos.
- 5 8. El proceso según la reivindicación 7, donde el componente de cetonización del catalizador multicomponente comprende, además, elementos seleccionados de la lista de manganeso, titanio, otros lantánidos, y cualquier combinación de los mismos.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador multicomponente comprende, a su vez, un componente de hidrogenación.
- 10 10. El proceso según la reivindicación 9, donde el componente de hidrogenación del catalizador multicomponente comprende un óxido seleccionado de entre ZnO , ZrO_2 , MgO , In_2O_3 , Ga_2O_3 , CeO_2 o cualquier combinación de los mismos.
- 15 11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, donde el componente de hidrogenación del catalizador multicomponente comprende cobre soportado sobre un óxido seleccionado de entre ZnO , ZrO_2 , MgO , In_2O_3 , Ga_2O_3 , CeO_2 o cualquier combinación de los mismos.
12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el componente de hidrogenación del catalizador multicomponente comprende, además, un sólido ácido seleccionado de entre Al_2O_3 , zeolita o cualquier combinación de las mismas.
- 20 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador multicomponente se conforma como un material compuesto desde los componentes individuales en su forma polvo.
14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador multicomponente comprende una mezcla de cuerpos conformados de los componentes individuales.
- 25 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la corriente de alimentación comprende, además, compuestos orgánicos seleccionados de entre metanol, dimetil éter, o cualquier combinación de los mismos.
16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción se lleva a cabo en un único reactor.
- 30 17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de reacción está en el rango entre 373 K y 673 K.

18. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la presión de reacción está en el rango entre 1 bar y 200 bar.

19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar H_2/CO en la corriente de alimentación se encuentra entre 0,1 y 4.

20. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar CO_2/CO en la corriente de alimentación se encuentra en el rango de 0 a 2.

21. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde una corriente que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metanol, DME, ácido acético, acetato de metilo, o cualquier combinación de los mismos, se recupera de la corriente efluente del reactor y se recircula al reactor.

22. El proceso según la reivindicación 21, donde la corriente que comprende metanol recuperada de la corriente de efluente del reactor se somete a una etapa de deshidratación, en otro reactor, donde metanol se convierte, de manera completa o parcial, en DME, seguida de una etapa de retirada total o parcial de agua, de manera previa a su recirculación al reactor del proceso de la invención.

1/2

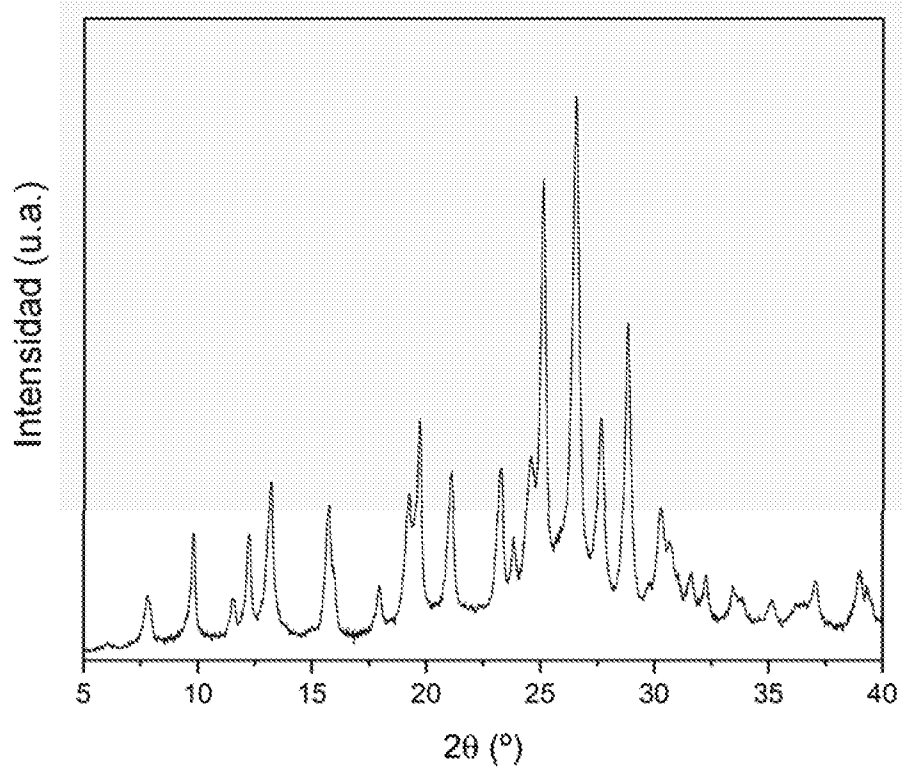


Figura 1

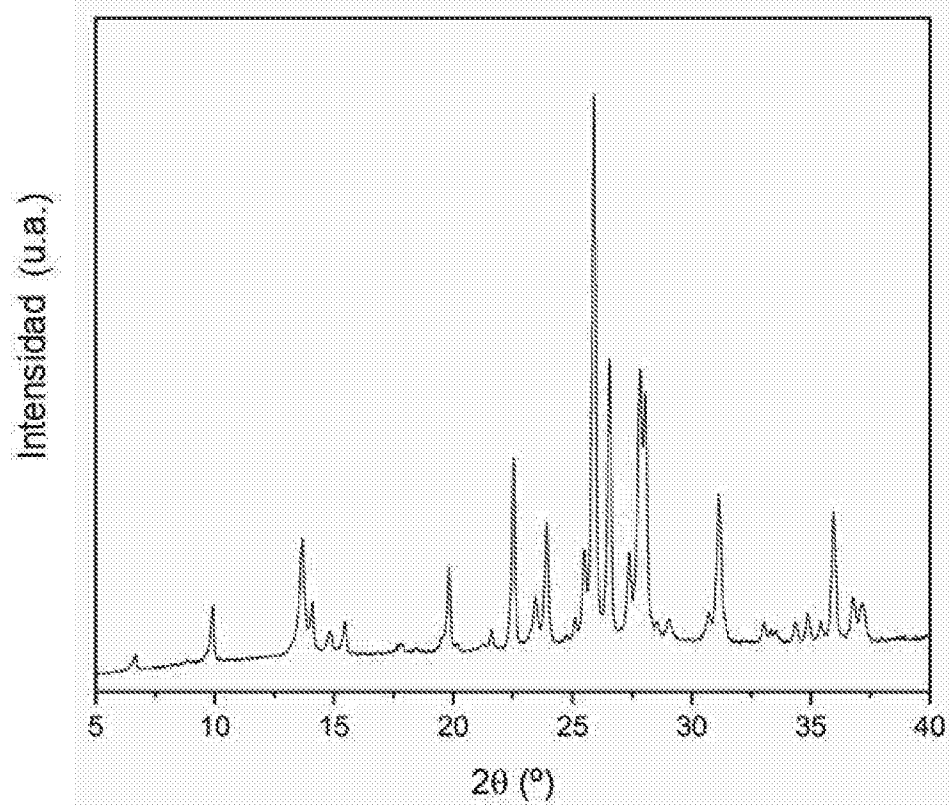


Figura 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2021/070931

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C49/08 (2006.01)

C07C45/49 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, WPI, INVENES

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111517929 A (DALIAN INST CHEM & PHYSICS CAS) 11/08/2020, paragraphs [0025 - 0035]	1-22
A	CN 104193606 A (SHANXI COAL CHEM INST ET AL.) 10/12/2014, paragraphs [0004 - 0008]	1-22
A	GB 2212494 A (BP CHEM INT LTD) 26/07/1989, page 2, line 3 - page 4, line 8	1-22

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17/03/2022

Date of mailing of the international search report
(18/03/2022)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
J. Peces Aguado

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3496870

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2021/070931

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN111517929 A	11.08.2020	NONE	
-----	-----	-----	-----
CN104193606 A	10.12.2014	NONE	
-----	-----	-----	-----
GB2212494 A	26.07.1989	NONE	
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2021/070931

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C49/08 (2006.01)

C07C45/49 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C07C

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

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

EPODOC, WPI, INVENES

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	CN 111517929 A (DALIAN INST CHEM & PHYSICS CAS) 11/08/2020, párrafos [0025-0035]	1-22
A	CN 104193606 A (SHANXI COAL CHEM INST ET AL.) 10/12/2014, párrafos [0004-0008]	1-22
A	GB 2212494 A (BP CHEM INT LTD) 26/07/1989, Página 2, línea 3-página 4, línea8	1-22

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
17/03/2022

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
18 de marzo de 2022 (18/03/2022)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
J. Peces Aguado

Nº de teléfono 91 3496870

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2021/070931

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
CN111517929 A	11.08.2020	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
CN104193606 A	10.12.2014	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
GB2212494 A	26.07.1989	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----