

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 118**

21 Número de solicitud: 201590076

51 Int. Cl.:

**B01J 23/46** (2006.01)

**B01J 37/02** (2006.01)

**C07C 27/06** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**24.01.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**18.09.2015**

71 Solicitantes:

**ABENGOA BIOENERGÍA NUEVAS  
TECNOLOGÍAS, S.A (100.0%)  
Campus Palmas Altas, Energía Solar 1  
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**ARJONA ANTOLÍN, Ricardo;  
MARTÍNEZ FELIU, Agustín;  
BURGUETE LLORENS, Pedro Luis y  
SANZ YAGÜE, Juan Luis**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **CATALIZADOR DE RODIO PROMOVIDO PARA LA CONVERSIÓN SELECTIVA DE GAS DE SÍNTESIS EN ETANOL**

57 Resumen:

Catalizador de rodio promovido para la conversión selectiva de gas de síntesis en etanol.

La presente invención describe una composición catalítica que comprende un metal catalíticamente activo y un soporte sólido, donde dicho metal catalíticamente activo es rodio y dicho soporte sólido es CeO<sub>2</sub>, y donde dicha composición catalítica comprende además un compuesto de hierro o una combinación de compuestos metálicos seleccionada entre: a) hierro, zirconio y, opcionalmente, un lantánido; y b) hierro, vanadio y un lantánido; c) hierro, vanadio y zirconio, un procedimiento para su preparación, así como su uso para la conversión selectiva de gas de síntesis en etanol.

ES 2 546 118 A2

## DESCRIPCIÓN

Catalizador de rodio promovido para la conversión selectiva de gas de síntesis en etanol.

### CAMPO DE LA INVENCIÓN

5 La presente invención se encuadra dentro de los sistemas catalíticos que comprenden rodio como elemento metálico catalíticamente activo y ciertos compuestos metálicos que actúan como promotores del rodio, para su uso en procesos donde se obtienen, de forma ventajosa, compuestos que contienen oxígeno, particularmente etanol, a partir de gas de síntesis.

### ANTECEDENTES

10 Es bien conocido en el estado de la técnica que los catalizadores de rodio soportados y convenientemente promovidos por uno o varios óxidos metálicos muestran una elevada selectividad a etanol durante la conversión catalítica de gas de síntesis (también denominada "hidrogenación de CO") en comparación a otros sistemas catalíticos.

15 Una particularidad de los sistemas catalíticos basados en rodio es el denominado "efecto promotor" mediante el cual el rodio necesita una promoción adecuada para mostrar buena actividad y elevada selectividad a etanol en la conversión de gas de síntesis. Encontrar la combinación (y concentración relativa) óptima de promotores para el rodio es una tarea complicada ya que el "efecto promotor" depende de muchas variables, incluyendo la naturaleza química y propiedades texturales del soporte sobre el que se depositan las fases metálicas (Rh+promotores).

20 Como promotores del rodio se suelen emplear óxidos metálicos incluyendo los de metales de transición (Fe, Mn, V, Zr, etc.), óxidos de lantánidos (La, Sm, Th, Ce, etc.) o de alcalinos (por ejemplo Li).

25 En la literatura de patentes, existen numerosos documentos que hacen referencia al desarrollo de sistemas catalíticos basados en rodio promovido. Así, las patentes US 4,224,236, US 4,288,558 y US 4,351,908 describen el empleo de un catalizador de rodio promovido con sales de magnesio o complejos o compuestos de magnesio con óxidos de los elementos de los grupos 3 a 6 de la tabla periódica e iones haluros.

La patente US 4,442,228 describe un catalizador de rodio promovido por un elemento seleccionado entre Zr, Hf, La, Pt, Cr y Hg, soportado sobre SiO<sub>2</sub>.

30 Los documentos US 4,344,868 y US 4,444,909 hacen referencia a sistemas catalíticos de rodio soportado sobre una zeolita neutralizada con cationes alcalinos (Na). Por su parte, la patente US 4,415,749 describe un procedimiento para la producción selectiva de etanol y acetato de metilo a partir de gas de síntesis mediante el empleo de un catalizador de rodio promovido con hierro soportado en alúmina conteniendo un metal alcalino.

35 El documento US 6,346,555 hace referencia a un catalizador basado en rodio que contiene además otros elementos como Zr, Ir, un metal de transición (Cu, Co, Ni, Mn, Fe, Ru o Mo) y un metal alcalino o alcalino-térreo, ubicado sobre un soporte de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, zeolita o carbón activado.

40 La solicitud internacional WO2006/000733 describe un catalizador soportado sobre SiO<sub>2</sub> con fórmula Rh-Mn-Fe-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>, donde M<sub>1</sub> es Li o Na y M<sub>2</sub> es Ru o Ir. En la solicitud WO2006/000734 se especifica ese mismo soporte y una combinación de rodio con un promotor seleccionado entre Ir, Ru, Co, Fe, Mn, Ti, Zr, V, Ce, Sm, La, Li, Na, Mg y Ba.

Las patentes US 1,501,891 y US 4,235,801 describen un procedimiento para la obtención de etanol utilizando un catalizador de rodio promovido con hierro y soportado sobre sílica gel o

alúmina. En US 4,096,164 el rodio se promueve con Mo y/o W empleándose distintos tipos de soporte.

La combinación de rodio con elementos alcalinos se describe en US 4,235,798, US 4,446,251 y US 4,471,075.

- 5 La solicitud europea EP 0030110 describe un catalizador de rodio y zirconio, que puede incluir además un componente metálico seleccionado entre Fe, Mn, Mo, W, Ru, Cr, U, Th, Pd e Ir, ubicado sobre un soporte de SiO<sub>2</sub>. Estos mismos componentes metálicos son descritos en GB 2078745 en un sistema catalítico basado en una combinación de rodio y renio.

10 Por otra parte, existen también varios artículos científicos que describen el uso de distintos promotores del rodio para elaborar sistemas catalíticos útiles en la conversión de gas de síntesis en etanol. Así, los documentos *Journal of Catalysis*, 1978, 54, 120-128 y *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1992, 73, 103-110, describen el efecto promotor del óxido de hierro sobre el rodio en reacciones de conversión de gas de síntesis, por el cual la presencia de este óxido en el catalizador proporciona un aumento de la actividad catalítica y de la selectividad a etanol.

15 Por su parte, los documentos *Journal of Catalysis*, 1986, 98, 522-529, *Journal of Catalysis*, 1992, 134, 1-12 y *Topics in Catalysis*, 2001, 14(1-4), 25-33 describen también el efecto promotor del óxido de vanadio sobre sistemas catalíticos basados en rodio.

20 El uso del óxido de zirconio ha sido descrito como componente adicional de un soporte de óxido de cerio sobre el que se deposita rodio como elemento catalíticamente activo, para aumentar la conversión de monóxido de carbono y la selectividad a etanol (*Catalysis Today*, 2011, 164, 308-314).

25 Algunos documentos que describen el uso de óxidos de elementos lantánidos como promotores del rodio en reacciones de conversión de gas de síntesis son *Applied Catalysis*, 1986, 28, 303-319, *Applied Catalysis*, 1987, 35, 77-92, *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, 1991, 341, 387-394 y *Journal of Catalysis*, 2011, 280, 274-288.

30 Aunque muchos de estos documentos describen el efecto promotor de óxidos metálicos concretos, por lo general, la composición de la fase promotora está formada por la combinación de, al menos, dos de estos tipos de óxidos tal como se describe en *Catalysis Today*, 2009, 147(2), 139-149; *Journal of Catalysis*, 2009, 267 (2), 167-176 and WO2011/053953.

35 Por su parte, los soportes catalíticos más comúnmente empleados son de tipo óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) con gran variedad de propiedades texturales (área específica, tamaño de poro, etc.), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) y óxidos mixtos M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-M'<sub>z</sub>O<sub>w</sub>, tales como CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, entre otros. También se han empleado como soportes materiales carbonosos como carbón activo o nanotubos de carbono, aunque este último tipo de materiales son menos convenientes desde el punto de vista de una potencial aplicación a nivel industrial debido a la dificultad de regeneración o elevado coste, como es el caso de los nanotubos de carbono.

40 Existen muy pocos ejemplos en el estado de la técnica en los que se describe el empleo de óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) como componente de las fases promotoras del rodio (*Journal of Physical Chemistry*, 1990, 94, 5941-5947) o como propio soporte de las fases metálicas (*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 165, 219-230; *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*, 1992, 88(9), 1311-1319; *Sekiyu Gakkaishi*, 1999, 42(3), 178-179; *Reac. Kinetics and Catalysis Letters*, 2002, 76(1), 141-150).

45 Sin embargo, a pesar de las numerosas composiciones catalíticas basadas en rodio descritas en el estado de la técnica, la actividad mostrada en la producción de etanol a partir de gas de

síntesis no es del todo satisfactoria, por lo se hace necesario el desarrollo de catalizadores de rodio mejorados que permitan la obtención de etanol con una mayor actividad y/o selectividad.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5 Los autores de la presente invención han encontrado, sorprendentemente, que el empleo de un compuesto de hierro como promotor del rodio, o una combinación adecuada de promotores que comprende un compuesto de hierro, junto con la utilización de  $\text{CeO}_2$  como soporte, proporciona catalizadores de rodio promovidos con propiedades catalíticas (actividad y/o selectividad y/o productividad a etanol) mejoradas para la conversión selectiva de gas de síntesis a etanol respecto a sistemas equivalentes cuyos soportes están basados en otro tipo de óxidos más comúnmente empleados, como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y óxidos mixtos  $\text{M}_x\text{O}_y\text{-M}'_z\text{O}_w$ , como se pone de manifiesto en el ejemplo 2.2.3 del presente documento.

15 De los estudios realizados empleando  $\text{CeO}_2$  como soporte se ha podido demostrar que, además del hierro, las combinaciones de promotores del rodio más adecuadas que conducen a catalizadores con una elevada actividad y/o selectividad a etanol y, por tanto, a una elevada productividad de etanol, comprenden los siguientes elementos:

- hierro + zirconio y, opcionalmente, un lantánido
- hierro + un lantánido
- hierro + zirconio + vanadio y, opcionalmente, un lantánido
- hierro + vanadio + un lantánido.

20 Otro aspecto diferenciador y ventajoso de estos catalizadores respecto a los basados en los soportes convencionales, según se deriva de las composiciones típicas descritas en la literatura, es que los catalizadores soportados en  $\text{CeO}_2$  no requieren de la adición de un elemento alcalino (siendo Li y Na los más comúnmente empleados) o alcalino-térreo (por ejemplo Mg) para alcanzar elevadas selectividades a etanol (ver ejemplo comparativo en el apartado 2.1 del ejemplo 2).

25 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se dirige a una composición catalítica que comprende:

- un compuesto de rodio; y
- un promotor del compuesto de rodio, donde dicho promotor comprende un compuesto de hierro,

30 donde el compuesto de rodio y el promotor del compuesto de rodio se encuentran depositados sobre un soporte de óxido de cerio.

En una realización particular, el promotor del compuesto de rodio comprende una combinación de compuestos metálicos seleccionada entre:

- 35 - hierro + zirconio y, opcionalmente, un elemento lantánido;
- hierro + un elemento lantánido;
- hierro + zirconio + vanadio y, opcionalmente, un elemento lantánido; y
- hierro + vanadio + un elemento lantánido.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición catalítica como se ha definido previamente, donde dicho procedimiento comprende:

- a) impregnar el soporte de óxido de cerio con un precursor del compuesto de rodio y con un precursor o precursores del promotor del compuesto de rodio;
- b) someter el soporte impregnado a una etapa de secado;
- c) someter el soporte impregnado y seco a una etapa de calcinación, y
- 5 d) someter el sólido calcinado obtenido en la etapa c) a un proceso de reducción.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición catalítica obtenible según el procedimiento anteriormente descrito.

10 Un aspecto adicional de la invención se dirige a un procedimiento para la preparación de compuestos oxigenados de dos o más átomos de carbono, donde dicho procedimiento comprende hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno con la composición catalítica descrita previamente.

En una realización particular, el compuesto oxigenado es etanol.

15 Finalmente, en otro aspecto la invención se dirige a un procedimiento para la preparación de hidrocarburos de dos o más átomos de carbono, donde dicho procedimiento comprende hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno con la composición catalítica descrita previamente.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

20 El primer aspecto de la presente invención lo constituye una composición catalítica que comprende un compuesto de rodio como principal ingrediente catalítico, y un promotor del compuesto de rodio, donde dicho promotor comprende un compuesto de hierro. Tanto el compuesto de rodio, como el promotor del mismo, se encuentran depositados sobre un soporte de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ).

En el contexto de la presente invención, el término "compuesto de rodio" puede incluir rodio en estado metálico o una mezcla de rodio metálico y rodio en un estado de oxidación mayor que 0.

25 El término "promotor" hace referencia a uno o varios ingredientes catalíticos activos, en particular uno o varios compuestos metálicos, que tienen la capacidad de aumentar de manera sinérgica la actividad catalítica y/o selectividad a etanol del compuesto de rodio que es el principal ingrediente catalítico .

30 En una realización particular, el promotor del compuesto de rodio comprende una combinación de compuestos metálicos seleccionada entre:

- a) hierro + zirconio y, opcionalmente, un elemento lantánido;
- b) hierro + un elemento lantánido;
- c) hierro + zirconio + vanadio y, opcionalmente, un elemento lantánido
- d) hierro + vanadio + un elemento lantánido,

35 donde el compuesto de rodio y la combinación precursora del mismo se encuentran depositados sobre un soporte de óxido de cerio.

40 Por "compuestos metálicos" debe entenderse compuestos que incluyen en su composición los elementos metálicos definidos anteriormente, ya sea, por ejemplo, el propio elemento en estado metálico, en forma de óxido metálico, en forma de carburo metálico, o una combinación de los mismos, entre otros. De igual forma, cuando el compuesto de hierro actúa como único

promotor, éste puede encontrarse en estado metálico, en forma de óxido, en forma de carburo, entre otros.

5 En una realización particular, la composición catalítica de la invención contiene rodio en una proporción que oscila entre 0.1 y 20% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica, preferiblemente entre 0.5 y 10% en peso, más preferiblemente entre 1 y 5% en peso.

En una realización particular, la relación atómica entre el compuesto de rodio y el total de los compuestos precursores varía entre 1/10 y 10/1, preferiblemente entre 1/5 y 5/1, más preferiblemente entre 1/3 y 3/1.

10 En otra realización particular, cuando el promotor del compuesto de rodio es hierro, la relación atómica rodio/hierro oscila entre 2/1 y 1/2. Ejemplos concretos de relaciones atómicas para la combinación rodio/ hierro son 1/0.5, 1/1 y 1/2.

15 En otra realización particular, cuando la combinación de compuestos metálicos comprende hierro y zirconio, la relación atómica rodio/ hierro/ zirconio oscila entre 1/0.2/0.2 y 1/3/3, preferiblemente entre 1/0.5/0.5 y 1/1.5/1.5. Ejemplos concretos de relaciones atómicas para la combinación rodio/ hierro/ zirconio son 1/1/1, 1/1.5/1, 1/1/0.5, 1/0.5/1.5, 1/1/1.5, 1/0.5/1, 1/1.5/1.5 y 1/1.5/0.5.

En otra realización particular, la combinación de hierro y zirconio comprende además un lantánido.

20 Por lantánido se entiende un elemento seleccionado entre lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio. En una realización preferente, el elemento lantánido se selecciona entre lantano, praseodimio y samario.

25 En una realización particular, la relación atómica rodio/lantánido oscila entre 1:0.3 y 1: 3, más preferiblemente entre 1/0.5 y 1/1.5. Ejemplos concretos de relaciones atómicas para la combinación rodio/ hierro/ zirconio/ lantánido son 1/1/1/1; 1/0.5/1/1; 1/1.5/1/1; 1/0.5/0.5/1; 1/0.5/1.5/1; 1/1.5/0.5/1; 1/1/1/1.5; 1/1/1/0.5 y 1/1.5/1.5/1.

En otra realización particular, cuando la combinación de compuestos metálicos comprende hierro y un elemento lantánido, la relación atómica rodio/hierro/elemento lantánido oscila entre 1/0.5/0.5 y 1/2/2. De forma preferente, la relación atómica es 1/1/1.

30 En otra realización particular, cuando la combinación de compuestos metálicos comprende hierro, zirconio y vanadio, la relación atómica rodio/hierro/zirconio/vanadio oscila entre 1/0.5/0.5/0.5 y 1/2/2/2. Ejemplos concretos de relaciones atómicas para la combinación rodio/hierro/zirconio/vanadio son 1/1/1/1; 1/1/1/0.5 y 1/1/0.5/1.

35 En otra realización particular, cuando la combinación de compuestos metálicos comprende hierro, vanadio y un elemento lantánido, la proporción molar rodio/ hierro/ vanadio/ elemento lantánido oscila entre 1/0.2/0.2/0.2 y 1/3/3/3, preferiblemente entre 1/0.5/0.5/0.5 y 1/1.5/1.5/1.5. Ejemplos concretos de relaciones molares para la combinación rodio/hierro/vanadio/elemento lantánido son 1/1/1/1; 1/0.25/1/1; 1/0.5/1/1; 1/0.5/1.5/1; 1/1/1/1.5; 1/1/1/0.5; 1/1/1/2.5 y 1/1.5/0.5/1.

40 En una realización preferente, la combinación de compuestos metálicos comprende hierro y zirconio. La composición catalítica que comprende esta combinación de compuestos metálicos combina una elevada actividad catalítica con una alta selectividad a etanol tal como ponen de manifiesto los ejemplos aportados.

45 No obstante, cuando se requiere fundamentalmente una elevada selectividad a etanol, la combinación de compuestos metálicos comprende hierro, zirconio y un compuesto lantánido.

En otra realización particular, la composición catalítica de la invención carece de un metal alcalino y/o alcalino-térreo.

5 En una realización particular, el soporte de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) donde se deposita el compuesto de rodio y el compuesto de hierro o la combinación de compuestos metálicos tiene una superficie específica de al menos  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente entre  $10$  y  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , más preferiblemente entre  $25$  y  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En otra realización particular, el soporte de óxido de cerio tiene un volumen de poro de entre  $0.05$  y  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente entre  $0.1$  y  $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

10 En otra realización particular, el soporte de óxido de cerio tiene un diámetro medio de poro entre  $1$  y  $50 \text{ nm}$ , preferiblemente entre  $5$  y  $25 \text{ nm}$ .

Dicho soporte puede estar en forma de polvo, gránulos, pellets o aglomerados de formas irregulares. Para su obtención, puede llevarse a cabo cualquier procedimiento conocido por un experto en la materia, tal como por ejemplo, un procedimiento de precipitación, en el que un precursor soluble y/o coloidal del óxido de cerio es tratado para producir el óxido sólido. No obstante, dicho soporte se encuentra también disponible comercialmente.

15 El procedimiento para depositar el compuesto de rodio y el promotor sobre el soporte de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) puede llevarse a cabo mediante cualquier procedimiento convencional de deposición de catalizadores metálicos sobre soportes sólidos conocido por un experto en la materia. Dichos procedimientos incluyen el método de impregnación, ya sea co-impregnación o impregnación secuencial, el método de inmersión, el método de intercambio iónico o el método de co-precipitación.

En una forma de realización preferida, el procedimiento para depositar el compuesto de rodio y el promotor del mismo sobre el soporte de óxido de cerio se realiza mediante impregnación.

25 Así, un aspecto adicional de la presente invención lo constituye un procedimiento para la obtención de una composición catalítica como se ha definido previamente que comprende:

- a) impregnar el soporte de óxido de cerio con un precursor del compuesto de rodio y con un precursor o precursores del promotor del compuesto de rodio;
- b) someter el soporte impregnado a una etapa de secado;
- c) someter el soporte impregnado y seco a una etapa de calcinación; y
- 30 d) someter el sólido calcinado obtenido en la etapa c) a un proceso de reducción.

35 El precursor del compuesto de rodio es generalmente una sal de rodio o un complejo de rodio. Ejemplos específicos de sales de rodio incluyen sales inorgánicas de rodio tales como cloruro, bromuro, yoduro, nitrato y carbonato de rodio, así como sales orgánicas de rodio tales como acetato u oxalato. Como complejos de rodio pueden emplearse complejos que incluyen, junto con rodio y un haluro, ligandos formadores de complejos, por ejemplo complejos de etilendiamina ( $\text{Rh}(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3$ ), complejos de piridina ( $\text{Rh}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_4\text{Cl}_3$ ), acetilacetonato, complejos ciclooctadieno, complejos ciclopentadienilo, complejos  $\pi$ -alilo, complejos aleno de rodio, complejos de trialkilfosfina y triarilfosfina.

40 En una forma de realización preferida, el precursor del compuesto de rodio es una sal soluble en agua, en particular, una sal inorgánica de rodio seleccionada entre cloruro, nitrato y carbonato de rodio, siendo aún más preferido el empleo de cloruro de rodio trihidratado ( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

La impregnación del soporte con el precursor del compuesto de rodio se puede efectuar disolviendo previamente el precursor de rodio en un disolvente adecuado, tal como por

ejemplo, agua, un alcohol (metanol o etanol), un éter (tetrahidrofurano o dioxano) o un hidrocarburo (hexano). De forma preferente, el disolvente empleado es agua siempre que el precursor del rodio sea una sal inorgánica como las descritas anteriormente.

5 Una vez impregnado el soporte con esta disolución, éste es sometido a un proceso de secado para eliminar el disolvente. Este proceso de secado se puede efectuar sometiendo el soporte impregnado a una temperatura próxima al punto de ebullición del disolvente empleado. En el caso particular de emplear agua como disolvente, el soporte impregnado se puede someter a un proceso de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 100°C durante al menos un 12 horas. Alternativamente, la etapa de secado se puede llevar a cabo a una temperatura menor que el punto de ebullición del disolvente, por ejemplo, en condiciones de presión reducida (inferior a la atmosférica).

15 Los precursores de los compuestos metálicos que actúan como promotor del compuesto de rodio también son sales de elementos metálicos. Ejemplos de estas sales incluyen sales orgánicas o inorgánicas tales como cloruros, carbonatos, hidróxidos, acetatos, formatos, oxalatos, sales de silil éter, acetilacetatos, polihidroxiestearatos, alcóxidos, complejos diciclopentadienilo, complejos  $\pi$ -alilo, complejos bencilo y complejos aleno de hierro, zirconio, vanadio y de elementos lantánidos.

20 En una realización particular, el precursor del compuesto de hierro se selecciona entre tricloruro de hierro ( $\text{FeCl}_3$ ), nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), nitrato ferroso ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ), hidróxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), carbonato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ ), formato férrico ( $\text{Fe}(\text{HCOO})_3$ ), oxalato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), clorato férrico ( $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ), metóxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_3$ ), etóxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ), propóxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ), butóxido férrico ( $\text{Fe}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ) y metil carbonato férrico ( $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{OCOO})_3$ ).

25 En otra realización particular, el precursor del compuesto de zirconio se selecciona entre oxinitrato de zirconio ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), nitrato de zirconio ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), oxiacetato de zirconio ( $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ), oxiclorigenato de zirconio ( $\text{ZrOCl}_2$ ), tetracloruro de zirconio ( $\text{ZrCl}_4$ ), acetato de zirconio ( $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), etóxido de zirconio ( $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), isopropóxido de zirconio ( $\text{Zr}(\text{O-isoC}_3\text{H}_7)_4$ ), butóxido de zirconio ( $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ), cloruro de diciclopentadienil zirconio ( $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{ZrCl}_2$ ), dicarbonil diciclopentadienil zirconio ( $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CO})_2$ ), acetilacetato de zirconio ( $\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$ ) y complejo de bencil zirconio ( $\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ). De forma preferente, el precursor del compuesto de zirconio se selecciona entre oxinitrato de zirconio ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y nitrato de zirconio ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

35 En otra realización particular, el precursor del compuesto de vanadio se selecciona entre tetracloruro de vanadio ( $\text{VCl}_4$ ), metavanadato amónico ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), etóxido de vanadio ( $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ), butóxido de vanadio ( $\text{VO}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ), metóxido de vanadio ( $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ ), etoxiclorigenato de vanadio ( $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ), acetilacetato de vanadio ( $\text{VO}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ), vanadoceno ( $\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ ) y complejo  $\pi$ -alilo de carbonil vanadio ( $(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{V}(\text{CO})_2$ ). En una realización preferente, el precursor del compuesto de vanadio es el metavanadato amónico.

40 En otra realización particular, el compuesto del elemento lantánido se selecciona entre un haluro, una sal de un ácido inorgánico, un hidróxido, una sal de un ácido orgánico, un metal alcóxido o similares. Ejemplos de estos precursores son cloruros, nitratos, oxalatos, acetatos, acetilacetatos y carbonatos del elemento lantánido..

45 La impregnación del soporte con los precursores de los compuestos metálicos que actúan como promotor del compuesto de rodio se puede efectuar disolviendo previamente éstos en un disolvente adecuado, tal como por ejemplo, agua, un alcohol (metanol o etanol), un éter (tetrahidrofurano o dioxano) o un hidrocarburo (hexano). De forma preferente, el disolvente empleado es agua siempre que los precursores de los compuestos metálicos sean sales inorgánicas como las descritas anteriormente.

Una vez impregnado el soporte con esta disolución, éste es sometido a un proceso de secado para eliminar el disolvente. Este proceso de secado se puede efectuar sometiendo el soporte impregnado a una temperatura próxima al punto de ebullición del disolvente empleado. En el caso particular de emplear agua como disolvente, el soporte impregnado se somete a un proceso de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 100°C durante al menos un 5 12 horas. Alternativamente, la etapa de secado se puede llevar a cabo a una temperatura menor que el punto de ebullición del disolvente, por ejemplo, en condiciones de presión reducida (inferior a la atmosférica).

La impregnación del precursor del rodio y de los precursores de los compuestos metálicos que actúan como promotor del compuesto de rodio puede llevarse a cabo de forma secuencial en cualquier orden, o bien puede efectuarse de forma simultánea.

En una realización preferente, la impregnación se efectúa disolviendo simultáneamente en el mismo disolvente el precursor del rodio y los precursores de los compuestos metálicos, adicionando posteriormente esta disolución sobre el soporte de óxido de cerio.

Por tanto, en una realización preferente, el procedimiento de la invención comprende:

- a) co-impregnar el soporte de óxido de cerio con una disolución que comprende un precursor del compuesto de rodio y un precursor o precursores del promotor del compuesto de rodio;
- b) someter el soporte impregnado a una etapa de secado para eliminar el disolvente de la disolución empleada en la etapa a);
- c) someter el soporte impregnado y seco a una etapa de calcinación; y
- d) someter el sólido calcinado obtenido en la etapa c) a un proceso de reducción.

No obstante, debido a la baja solubilidad de algunos de los precursores de los compuestos de zirconio y vanadio, la incorporación de los mismos al soporte se puede realizar mediante impregnación del soporte con una disolución que comprende el precursor del compuesto de zirconio y/o de vanadio y posterior secado del soporte impregnado, en una etapa previa a la co-impregnación del precursor de rodio y de los precursores del resto de compuestos metálicos.

Por tanto, en otra realización particular, cuando la composición catalítica comprende un compuesto de zirconio y/o un compuesto de vanadio, el procedimiento de la invención comprende:

- a) impregnar el soporte de óxido de cerio con una disolución que comprende un precursor del compuesto de zirconio y/o un precursor del compuesto de vanadio;
- b) someter el soporte impregnado a una etapa de secado para eliminar el disolvente de la disolución empleada en la etapa a);
- c) co-impregnar el sólido obtenido en la etapa b) con una disolución que comprende un precursor del compuesto de rodio y un precursor o precursores del resto de compuestos metálicos que actúan como promotor del compuesto de rodio no incluidos en la disolución de la etapa a);
- d) someter el soporte impregnado obtenido en la etapa c) a una etapa de secado para eliminar el disolvente de la disolución empleada en la etapa c);
- e) someter el soporte impregnado y seco obtenido en la etapa d) a una etapa de calcinación; y
- f) someter el sólido calcinado obtenido en la etapa e) a un proceso de reducción.

En una forma de realización particular, la etapa de calcinación se realiza sometiendo el soporte impregnado y seco a un calentamiento de entre 250 y 600°C, preferentemente entre 300 y 500°C, aplicando una rampa de calentamiento de entre 1 y 10°C/min. De forma preferente, el tiempo en el que permanece a esta temperatura es de al menos una hora.

- 5 En una forma de realización preferente, la calcinación se efectúa bajo una atmósfera que comprende un gas que contiene oxígeno, tal como por ejemplo aire, de manera que las sales metálicas o precursores de los compuestos metálicos se conviertan en los correspondientes óxidos metálicos.

- 10 Tras la etapa de calcinación, el precursor de rodio empleado en la impregnación ya no está prácticamente presente, sino que la mayor parte del rodio está como óxido. Para que el sólido que se obtiene tras la etapa de calcinación pueda emplearse como composición catalítica en la reacción de conversión del gas de síntesis a hidrocarburos oxigenados, éste debe ser activado mediante un proceso de reducción.

- 15 Dicha etapa de reducción puede llevarse a cabo aplicando sobre la composición catalítica una temperatura de entre 275 y 500°C, preferiblemente entre 300 y 400°C y haciendo pasar un gas que contiene un agente reductor. Ejemplos de agentes reductores incluyen hidrógeno, el propio gas de síntesis, monóxido de carbono, hidracina, hidruro de boro o hidruro de aluminio. En una realización preferente, el agente reductor es hidrógeno, gas de síntesis o una mezcla de ambos.

- 20 Dicha etapa de reducción puede llevarse a cabo en el mismo reactor en donde se efectúa la conversión de gas de síntesis o en un reactor independiente.

- 25 Un aspecto adicional de la invención lo constituye un procedimiento para la preparación de compuestos oxigenados de dos átomos de carbono, donde dicho procedimiento comprende hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno con la composición catalítica descrita previamente.

En el contexto de la presente invención, el término “compuestos oxigenados de dos átomos de carbono” se refiere a compuestos que tienen dos átomos de carbono y uno o más átomos de oxígeno, además de hidrógeno, tales como etanol, acetaldehído, o ácido acético.

- 30 El procedimiento de preparación de los compuestos oxigenados se realiza haciendo pasar la mezcla gaseosa inicial sobre la composición catalítica de la invención. Dicho procedimiento puede ser llevado a cabo alimentando la mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno en un reactor catalítico adecuado, tal como un reactor de circulación cerrado, un reactor del tipo de lecho fijo adaptado para la circulación de una mezcla gaseosa inicial a presión atmosférica o presión elevada, un reactor a presión discontinuo o un reactor a presión con agitación de tipo discontinuo, y poniendo la mezcla gaseosa inicial en contacto con la composición catalítica.

En una realización particular, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 450°C, más preferiblemente entre 100 y 350°C,

- 40 La presión a la que se realiza el procedimiento puede oscilar entre aproximadamente 0.5 y aproximadamente 350 bares, preferiblemente entre 10 y 300 bares.

En una realización particular, la relación molar entre el monóxido de carbono y el hidrógeno en la mezcla gaseosa se encuentra comprendida entre 10:1 y 1:10, preferiblemente entre 5:1 y 1:5, más preferiblemente entre 2:1 y 1:2.

- 45 En una realización preferente, la mezcla gaseosa empleada en el procedimiento es gas de síntesis. Por “gas de síntesis” se debe entender una mezcla gaseosa constituida en su

totalidad, o predominantemente, por monóxido de carbono e hidrógeno. En algunos casos, dicha mezcla puede contener otros componentes como nitrógeno, argón, dióxido de carbono y/o metano.

5 El gas de síntesis puede prepararse a partir de una gran variedad de sustancias, tales como gas natural, hidrocarburos líquidos, carbón o biomasa siguiendo métodos conocidos por un experto en la materia.

10 Siguiendo el procedimiento de la invención se obtienen compuestos oxigenados con dos átomos de carbono, particularmente etanol, con una elevada selectividad y/o productividad. El término "selectividad" denota el porcentaje de dicho compuesto (en base carbono) en los productos de reacción, incluyendo CO<sub>2</sub>, hidrocarburos y otros compuestos oxigenados. Por "productividad" se entiende la cantidad de compuesto oxigenado producido por masa de catalizador y unidad de tiempo.

15 El etanol, obtenido como ingrediente principal dentro de la fracción de compuestos oxigenados, puede separarse fácilmente del resto de compuestos oxigenados por técnicas convencionales conocidas por un experto en la materia.

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que no pretenden ser limitativos de su alcance.

### Ejemplos

20 Ejemplo 1. Procedimiento general de preparación del catalizador de Rh promovido soportado en CeO<sub>2</sub> y condiciones típicas empleadas en los ensayos catalíticos de conversión de gas de síntesis

#### 1.1. Procedimiento general de preparación del catalizador

25 El soporte CeO<sub>2</sub> empleado en las preparaciones de los catalizadores estudiados es de origen comercial (Aldrich) y posee las siguientes propiedades texturales: superficie específica (BET)= 62.7 m<sup>2</sup>/g, volumen de poro= 0.20 cm<sup>3</sup>/g, y diámetro medio de poro= 13.1 nm.

30 Los catalizadores se prepararon mediante co-impregnación a volumen de poro (*wetness impregnation*) del soporte CeO<sub>2</sub> con una disolución acuosa que contiene los precursores metálicos de Rh (RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) y los precursores de los promotores en las concentraciones adecuadas para conseguir un 2.5% en peso de Rh y las relaciones atómicas promotor(es)/Rh deseadas en el catalizador calcinado (antes de reducir). Cuando se emplearon compuestos de V y Zr como promotores del Rh, la incorporación de los mismos al soporte se realizó mediante impregnación del soporte a volumen de poro y posterior secado a 100°C durante aprox. 2-3 horas en una etapa previa a la co-impregnación de los precursores de Rh y resto de promotores metálicos. Una vez incorporados todos los precursores metálicos al soporte, el material se secó en estufa a 100°C durante aprox. 12 horas y posteriormente se calcinó en flujo de aire a 400°C durante 4 horas, empleando una rampa de calentamiento de 2°C/min.

#### 1.2. Nomenclatura general de los catalizadores

40 La nomenclatura que se emplea para los catalizadores es Rh-xP1-yP2-zP3/CeO<sub>2</sub>, donde P1, P2 y P3 son los metales de los correspondientes promotores (en el caso, por ejemplo, de catalizadores tri-promovidos) siendo x, y, z las relaciones atómicas entre los promotores P1, P2 y P3, respectivamente, y el Rh. Como se ha mencionado anteriormente, todos los catalizadores poseen un contenido nominal de Rh del 2.5% en peso (en el material calcinado).

#### 1.3. Ejemplo de preparación de un catalizador de composición Rh-Fe-Zr/CeO<sub>2</sub>

45 De acuerdo a la nomenclatura establecida, este catalizador contiene un 2.5% en peso de Rh y unas relaciones atómicas Fe/Rh=1 y Zr/Rh= 1. Para su preparación, se impregnaron a volumen

de poro 94 gramos de  $\text{CeO}_2$  con  $93.5 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa en la que previamente se habían disuelto 8.87 gramos de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (disolución incolora transparente). Una vez completada la adición (llenado de los poros del soporte), el sólido se secó en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 2-3 horas. A continuación el soporte  $\text{CeO}_2$  impregnado con el precursor de Zr y seco se impregnó de nuevo a volumen de poro con  $93.5 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa en la que previamente se habían disuelto 10.46 gramos de  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y 6.57 gramos de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Tras la impregnación el sólido se secó de nuevo en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante aprox. 12 horas, y finalmente se calcinó en flujo de aire a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

#### 1.4. Condiciones de los ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo empleando un reactor catalítico de lecho fijo de 9.7 mm de diámetro interno y una longitud de 335 mm. La cantidad de catalizador (en su forma calcinada) utilizada en los ensayos fue de aproximadamente 1 g. En todos los casos, el reactor se cargó con catalizador previamente prensado y tamizado con una granulometría de 0.25-0.45 mm y diluido con SiC (granulometría 0.6-0.8 mm) hasta conseguir un volumen total de lecho catalítico de  $6.5 \text{ cm}^3$ .

Antes de introducir la mezcla de gases reactantes en el reactor, el catalizador se sometió a una etapa de reducción *in situ* en flujo de  $\text{H}_2$  ( $100 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ ) a  $300^\circ\text{C}$  durante 6 horas (rampa de calentamiento de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Posteriormente, el reactor se enfrió hasta  $100^\circ\text{C}$  en flujo de  $\text{H}_2$ , éste se substituyó por gas de síntesis con la composición volumétrica 45% $\text{H}_2$ /45% $\text{CO}$ /10% $\text{Ar}$  (relación  $\text{H}_2/\text{CO}=1$ ,  $\text{Ar}$  empleado como patrón interno para los análisis cromatográficos) con el caudal deseado y el reactor se presurizó a 50 bar. Una vez presurizado, la temperatura del reactor se incrementó hasta  $280^\circ\text{C}$  utilizando una rampa de calentamiento de  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ . El inicio de la reacción (TOS=0) se considera cuando se alcanza la temperatura de reacción ( $280^\circ\text{C}$ ). La velocidad espacial se ajustó en cada catalizador con el objeto de conseguir una conversión constante de CO de aprox. un 10% y poder comparar así selectividades en condiciones de iso-conversión.

Los productos de reacción se separaron y cuantificaron mediante un cromatógrafo de gases (modelo Varian CP-3800) acoplado *en línea* a la salida del reactor tras la despresurización de la corriente de salida. Durante la reacción se realizaron análisis consecutivos a intervalos de aprox. 1 hora. Generalmente el catalizador se ensayó durante un tiempo total de aprox. 8 horas, para el cual ya se observa un comportamiento *pseudo*-estacionario (poca variación de la actividad y selectividad con el tiempo). Los datos de actividad y selectividad que se presentan corresponden a los valores obtenidos en el estado *pseudo*-estacionario.

### 35 Ejemplo 2. Resultados de los ensayos catalíticos para la conversión de gas de síntesis a etanol

#### 2.1. Resultados obtenidos empleando catalizadores de la invención

En la Tabla 1 se muestran ejemplos de composiciones catalíticas representativas de la invención, obtenidas según el procedimiento general de preparación descrito en el ejemplo 1, ejemplificado en el apartado 1.3 para el caso concreto de un catalizador de composición Rh-Fe-Zr/ $\text{CeO}_2$  de acuerdo a la nomenclatura establecida (apartado 1.2). El contenido nominal de rodio en todos los catalizadores es del 2.5% en peso.

Tabla 1. Composición química de catalizadores representativos de la invención.

Catalizador	Soporte	Composición de la fase metálica
I-1	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe
I-2	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-Pr
I-3	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-Zr
I-4	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-0.5Zr
I-5	CeO <sub>2</sub>	Rh-1.5Fe-0.5Zr
I-6	CeO <sub>2</sub>	Rh-1.5Fe-Zr
I-7	CeO <sub>2</sub>	Rh-1.5Fe-1.5Zr
I-8	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-Zr-Pr
I-9	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-Zr-Sm
I-10	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-Zr-0,5Sm
I-11	CeO <sub>2</sub>	Rh-1.5Fe-1.5Zr-Sm
I-12	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-Zr-La
I-13	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-V-Pr
I-14	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-V-La
I-15	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-V-Sm
I-16	CeO <sub>2</sub>	Rh-1.5Fe-0.5V-Sm
I-17	CeO <sub>2</sub>	Rh-Fe-Zr-V

5 Estos catalizadores fueron ensayados en la conversión catalítica de gas de síntesis en las condiciones detalladas en el apartado 1.4 (T= 280°C, P= 50 bar). Los resultados de actividad (dada como milimoles de CO convertido por gramo de catalizador y hora), selectividad a los principales productos de reacción (a una conversión de CO constante de aprox. 10%), y de productividad a etanol (dada como gramos de EtOH obtenidos por kg de catalizador y hora) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados obtenidos en la conversión de gas de síntesis con los catalizadores de la invención mencionados en la Tabla 1.

Catalizador	Actividad (mmol/gh)	Selectividad (%C) <sup>a</sup>				Productividad a EtOH (g/kg <sub>cat</sub> h)
		HC's	Oxig.	CO <sub>2</sub>	EtOH	
I-1	13.5	41.0	40.2	18.8	24.9	77.3
I-2	12.4	42.6	40.9	16.5	24.4	69.6
I-3	10.6	41.2	47.3	11.5	31.5	76.8
I-4	11.0	35.3	49.6	15.1	27.6	69.8
I-5	13.5	49.4	37.7	12.9	24.1	74.8
I-6	11.6	37.9	44.1	18.0	27.6	73.6
I-7	11.4	40.6	46.5	12.9	30.6	80.2
I-8	10.7	49.5	42.0	8.5	27.1	66.7
I-9	8.8	40.6	47.3	12.1	31.3	63.4
I-10	8.7	38.0	47.4	14.6	30.3	60.6
I-11	10.2	42.1	46.0	11.9	29.6	69.4
I-12	8.1	40.3	45.7	14.0	29.2	54.4
I-13	7.8	45.3	42.9	11.8	29.1	52.2
I-14	10.5	40.1	42.9	17.0	26.8	64.7
I-15	7.6	40.0	44.4	15.6	29.3	51.2
I-16	11.8	42.4	41.3	16.3	25.6	69.5
I-17	6.9	48.3	45.0	6.7	28.5	45.2

<sup>a</sup> HC's= hidrocarburos; Oxig.= oxigenados totales.

5 Todos los catalizadores incluidos en la Tabla 2 se caracterizan por su elevada actividad y/o selectividad a etanol en las condiciones de los ensayos. Hay que tener en cuenta que los ensayos se realizaron en unas condiciones de temperatura y presión fijas (280°C y 50 bar, respectivamente) y a una velocidad espacial tal que se obtuviese una conversión de CO

próxima al 10%, y que por tanto, los valores de productividad obtenidos no son los óptimos en cada caso. No obstante, las condiciones de estos ensayos sí son apropiadas para establecer comparativas entre diferentes sistemas catalíticos.

5 De entre los catalizadores seleccionados destaca el I-7 (composición metálica: Rh-1.5Fe-1.5Zr) ya que combina una elevada actividad catalítica con una alta selectividad a etanol (30.6%), dando lugar a la mayor productividad a este alcohol (80.2 g/kg<sub>cat</sub>h) de entre todos los catalizadores soportados en CeO<sub>2</sub>.

10 También cabe destacar que cuando se emplea CeO<sub>2</sub> como soporte, la gran mayoría de composiciones metálicas que dan lugar a los mejores catalizadores contienen combinaciones de Fe y Zr en diferentes proporciones (catalizadores I-3 a I-7).

15 Por otra parte, a diferencia de lo que ocurre en la mayoría de catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>, la adición de un alcalino (generalmente Li) como co-promotor tiene un efecto negativo sobre el comportamiento de los catalizadores de la invención soportados en CeO<sub>2</sub>, tal como se muestra en la Tabla 3, a modo de ejemplo, para los catalizadores I-8 (Rh-Fe-Zr-Pr) e I-9 (Rh-Fe-Zr-Sm). Claramente se observa que la adición de Li (relación atómica Li/Rh= 0.5) a estos sistemas catalíticos aumenta significativamente la selectividad a CO<sub>2</sub>, reduciendo la selectividad a oxigenados en general y a etanol en particular.

Tabla 3. Efecto de la adición de Li en catalizadores representativos de la invención.

Catalizador	Conversión de CO (%)	Actividad (mmol/gh)	Selectividad (%C)				Productividad a EtOH (g/kg <sub>cat</sub> h)
			HC's	Oxig.	CO <sub>2</sub>	EtOH	
I-8 + Li <sup>a</sup>	11.5	10.1	35.4	28.0	36.6	17.6	40.9
I-9 + Li <sup>a</sup>	10.8	12.2	29.8	27.1	43.1	15.5	43.5

<sup>a</sup> Relación atómica Li/Rh= 0.5.

20 2.2. Ejemplos comparativos empleando soportes representativos del estado del arte

### 2.2.1. Catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub>

25 En la Tabla 4 se presentan las propiedades texturales de diferentes tipos de sílice de origen comercial empleadas como soportes representativos del estado del arte. En la Tabla 5 se muestran ejemplos de catalizadores de Rh promovido soportados en los diferentes tipos de SiO<sub>2</sub> comerciales. Los catalizadores fueron preparados siguiendo la misma metodología general descrita en el apartado 2.2.1 para los soportados en CeO<sub>2</sub>.

Tabla 4. Propiedades de diferentes tipos de sílice comerciales (Aldrich) empleadas en la preparación de catalizadores representativos del estado del arte.

Sílices comerciales	Nombre abreviado	Propiedades texturales		
		S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro poro (nm)
Silica gel Spherical	SiO <sub>2</sub> -Spher.	430-530	0.7-1	6-8
Silica gel (Davisil) grade 12	SiO <sub>2</sub> -G12	800	0.43	2.2
Silica gel (Davisil) grade 635	SiO <sub>2</sub> -G635	480	0.75	6.0
Silica gel (Davisil) grade 643	SiO <sub>2</sub> -G643	300	1.15	15

5 Tabla 5. Composición de catalizadores de Rh promovido soportados en materiales tipo sílice de origen comercial.

Catalizador	Soporte	Composición de la fase metálica
C-1	SiO <sub>2</sub> -Spher.	Rh-Fe-V-Pr
C-2	SiO <sub>2</sub> -G12	Rh-Fe-V-Pr
C-3	SiO <sub>2</sub> -G643	Rh-Fe-V-Pr
C-4	SiO <sub>2</sub> -G635	Rh-Fe-V-Pr

10 Estos catalizadores se ensayaron en el proceso de conversión de gas de síntesis en las mismas condiciones de reacción empleadas para los catalizadores de la invención (soportados en CeO<sub>2</sub>), tal como se describe en el apartado 1.4. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados obtenidos en la conversión de gas de síntesis con los catalizadores soportados en SiO<sub>2</sub> (Tabla 5) representativos del estado del arte.

Catalizador	Conversión de CO (%)	Actividad (mmol/gh)	Selectividad (%C)				Productividad a EtOH (g/kg <sub>cat</sub> h)
			HC's	Oxig.	CO <sub>2</sub>	EtOH	
C-1	9.9	6.6	59.9	34.2	5.9	20.6	31.3
C-2	7.9	3.9	45.5	46.7	7.8	22.3	20.0
C-3	8.8	4.4	58.3	36.7	5.0	23.1	23.4
C-4	10.3	5.0	45.5	47.8	6.7	28.5	32.8

### 2.2.2. Catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>

- 5 En la Tablas 7 y 8 se recogen las composiciones y resultados catalíticos de catalizadores preparados empleando óxido de titanio comercial (P25, Degussa) como soporte.

Tabla 7. Catalizadores de Rh promovido soportados sobre TiO<sub>2</sub> comercial.

Catalizador <sup>a</sup>	Soporte	Composición de la fase metálica
C-5	TiO <sub>2</sub> (P25, Degussa)	Rh-Fe-Zr-Pr
C-6	TiO <sub>2</sub> (P25, Degussa)	Rh-Fe-V-Pr

- 10 Tabla 8. Resultados obtenidos en la conversión de gas de síntesis con los catalizadores soportados en TiO<sub>2</sub>.

Catalizador	Conversión de CO (%)	Actividad (mmol/gh)	Selectividad (%C)				Productividad a EtOH (g/kg <sub>cat</sub> h)
			HC's	Oxig.	CO <sub>2</sub>	EtOH	
C-5	10.2	8.2	56.1	38.2	5.7	27.1	51.1
C-6	10.2	6.8	54.4	39.9	6.0	23.9	37.4

### 2.2.3. Catalizadores soportados en óxidos mixtos

- 15 En la Tabla 9 se muestran catalizadores de Rh con composiciones metálicas de las fases promotoras similares a los anteriores, pero soportados sobre dos óxidos mixtos, CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Los resultados catalíticos obtenidos con estos catalizadores se recogen en la Tabla 10.

Tabla 9. Catalizadores de Rh promovido soportados sobre óxidos mixtos.

Catalizador <sup>a</sup>	Soporte	Composición de la fase metálica
C-7	CeO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> (rel. atómica Ce/Si= 4)	Rh-Fe-V-Pr
C-8	CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (rel. atómica Ce/Zr= 4)	Rh-Fe-V-Pr

5 Tabla 10. Resultados obtenidos en la conversión de gas de síntesis con los catalizadores soportados en óxidos mixtos.

Catalizador	Conversión de CO (%)	Actividad (mmol/gh)	Selectividad (%C)				Productividad a EtOH (g/kg/h)
			HC's	Oxig.	CO <sub>2</sub>	EtOH	
C-7	8.3	3.3	64.2	29.8	6.0	17.1	13.0
C-8	9.9	6.7	47.9	41.5	10.6	27.2	41.9

10 Los resultados de los ejemplos comparativos presentados anteriormente demuestran que, para composiciones de la fase metálica promotora equivalentes, los catalizadores de la invención soportados en CeO<sub>2</sub> son más productivos a etanol en las mismas condiciones de operación.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición catalítica que comprende:
  - un compuesto de rodio;
  - un promotor del compuesto de rodio, donde dicho promotor comprende un compuesto de hierro,

5 donde el compuesto de rodio y el promotor del mismo se encuentran depositados sobre un soporte de óxido de cerio.
2. Composición catalítica según reivindicación 1, donde el promotor del compuesto de rodio comprende una combinación de compuestos metálicos seleccionada entre:
  - 10                   hierro + zirconio y, opcionalmente, un lantánido;
  - hierro + un lantánido;
  - hierro + zirconio + vanadio y, opcionalmente, un lantánido; y
  - hierro + vanadio + un lantánido.
3. Composición catalítica según reivindicación 1 ó 2, donde el compuesto de rodio se encuentra en una proporción que oscila entre 0.1 y 20% en peso con respecto al peso total de la composición catalítica.
 

15
4. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación molar entre el compuesto de rodio y el promotor del mismo oscila entre 1:10 y 10:1.
5. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el compuesto lantánido se selecciona entre lantano, praseodimio y samario.
 

20
6. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la combinación de compuestos metálicos comprende hierro y zirconio.
7. Composición catalítica según reivindicación 6, donde la combinación de compuestos metálicos comprende además un lantánido.
8. Composición catalítica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque carece de un metal alcalino.
 

25
9. Un procedimiento para la preparación de una composición catalítica como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde dicho procedimiento comprende:
  - 30                   a) impregnar el soporte de óxido de cerio con un precursor del compuesto de rodio y con un precursor o precursores del promotor del compuesto de rodio;
  - b) someter el soporte impregnado a una etapa de secado;
  - c) someter el soporte impregnado y seco a una etapa de calcinación; y
  - d) someter el sólido calcinado obtenido en la etapa c) a un proceso de reducción.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el precursor del compuesto de rodio es una sal inorgánica seleccionada entre cloruro, bromuro, yoduro, nitrato y carbonato de rodio; una sal orgánica seleccionada entre acetato y oxalato de rodio; o un complejo de rodio seleccionado entre complejos de etilendiamina, complejos de piridina, complejos ciclooctadieno, complejos ciclopentadienilo, complejos  $\pi$ -alilo, complejos aleno de rodio y complejos de trialkilfosfina y triarilfosfina.
 

35

- 5 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, donde los precursores del promotor del compuesto de rodio son sales inorgánicas seleccionadas entre cloruros, nitratos, carbonatos e hidróxidos; sales orgánicas seleccionadas entre acetatos, formatos, oxalatos, sales de silil éter, acetilacetatos, polihidroxiestearatos y alcóxidos; o complejos dicilopentadienilo, complejos  $\pi$ -alilo, complejos bencilo y complejos aleno de hierro, zirconio, vanadio y de elementos lantánidos.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde la impregnación del precursor del compuesto de rodio y de los precursores del promotor del compuesto de rodio se lleva a cabo de forma secuencial en cualquier orden, o de forma simultánea.
- 10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde la impregnación del precursor del compuesto de rodio y de los precursores del promotor del compuesto de rodio se lleva a cabo de forma simultánea, y comprende:
- 15 a) co-impregnar el soporte de óxido de cerio con una disolución que comprende un precursor del compuesto de rodio y el precursor o precursores del promotor del compuesto de rodio;
- b) someter el soporte impregnado a una etapa de secado;
- c) someter el soporte impregnado y seco a una etapa de calcinación; y
- d) someter el sólido calcinado obtenido en la etapa c) a un proceso de reducción.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, que comprende:
- 20 a) impregnar el soporte de óxido de cerio con una disolución que comprende un precursor del compuesto de zirconio o un precursor del compuesto de vanadio;
- b) someter el soporte impregnado a una etapa de secado para eliminar el disolvente de la disolución empleada en la etapa a);
- 25 c) co-impregnar el soporte obtenido en la etapa b) con una disolución que comprende un precursor del compuesto de rodio metálico y precursores del resto de compuestos metálicos que actúan como promotor del compuesto de rodio no incluidos en la disolución de la etapa a);
- d) someter el soporte impregnado obtenido en la etapa c) a una etapa de secado para eliminar el disolvente de la disolución empleada en la etapa c).
- 30 e) someter el soporte impregnado y seco obtenido en la etapa d) a una etapa de calcinación; y
- f) someter el sólido calcinado obtenido en la etapa e) a un proceso de reducción.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, donde la etapa de calcinación se realiza sometiendo el soporte impregnado y seco a un calentamiento de entre 250 y 600°C, aplicando una rampa de calentamiento de entre 1 y 10°C/min.
- 35 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, donde la etapa de reducción se lleva a cabo aplicando sobre el sólido calcinado una temperatura de entre 275 y 500°C, y haciendo pasar un gas que contiene un agente reductor.
- 40 17. Una composición catalítica obtenible según un procedimiento como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16.

18. Un procedimiento para la preparación de compuestos oxigenados de dos átomos de carbono, donde dicho procedimiento comprende hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno con la composición catalítica definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y 17.
- 5 19. Procedimiento según reivindicación 18, donde el compuesto oxigenado es etanol.
20. Un procedimiento para la preparación de hidrocarburos de dos átomos de carbono, donde dicho procedimiento comprende hacer reaccionar una mezcla gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno con la composición catalítica definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y 17.