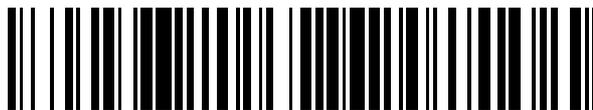


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 233**

21 Número de solicitud: 201431672

51 Int. Cl.:

**C07C 29/34** (2006.01)

**B01J 21/00** (2006.01)

**B01J 23/22** (2006.01)

**B01J 23/825** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**14.11.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**17.05.2016**

71 Solicitantes:

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

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, Avelino;  
DOMINE, Marcelo Eduardo;  
SANZ YAGÜE, Juan Luis y  
LADRÓN DE GUEVARA VIDAL, Francisco  
Antonio**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de obtención de 1-octanol**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de 1-octanol.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de 1-octanol que comprende una etapa de contacto entre etanol, n-hexanol y un catalizador, en el que dicho catalizador comprende: i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales: M1 es al menos un metal divalente seleccionado de Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca; M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y Ga; ii) un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re; y iii) opcionalmente, comprende V; con la condición de que el catalizador comprenda al menos V, Ga o cualquiera de sus combinaciones.

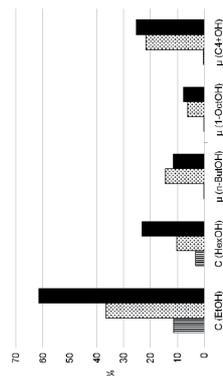


FIG. 1

**Procedimiento de obtención de 1-octanol****DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere a la preparación de 1-octanol usando un catalizador tipo óxido metálico que comprende un metal noble y vanadio y/o galio. Por tanto, la presente invención pertenece al campo de los procedimientos catalíticos para obtener alcoholes superiores.

**10 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

En los últimos años, se han publicado numerosas publicaciones científicas y patentes sobre el uso de materiales tipo hidrotalcita como catalizadores en las reacciones de condensación de alcohol, tales como la reacción de Guerbet, tanto en sistemas discontinuos como en reactores continuos de lecho fijo. La mayoría de las reacciones descritas con dicho catalizador se refieren a la obtención de n-butanol a partir de etanol. Los estudios realizados con estos óxidos mixtos de Mg-Al revelaron que la actividad catalítica de estos materiales depende de la naturaleza, densidad y resistencia de los sitios superficiales básicos que, a su vez, dependen de la composición molar de Mg/Al en el sólido [J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguia, *J. Catal.* 178 (1998) 499;

En 1932, la BRITISH INDUSTRIAL SOLVENT Ltd. reivindicó en GB381,185 que los óxidos mixtos de Mg-Al-Cu mostraban buenas actividades para la condensación de etanol a n-butanol. Más recientemente, también se ha establecido que los óxidos mixtos derivados de hidrotalcita basados en Cu/Mg/Al muestran mejores actividades catalíticas en la condensación de alcoholes que otras hidrotalcitas análogas, tales como aquellas que incluyen especies de Ni soportadas [C. Carlini, A. Macinai, M. Marchionna, M. Novello, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2003) 409; X. Jiang, Z. Du, documento CN101530802 (2009)], entre otros.

Además, la solicitud internacional WO2009026510 describe un procedimiento de síntesis de n-butanol por medio de un material derivado de la descomposición térmica de una hidrotalcita que preferentemente comprende magnesio y aluminio. Además, los

documentos WO2009097312, US20100160693 y WO2009097310 describen materiales obtenidos por la descomposición térmica de hidrotalcitas modificadas por la inclusión de carbonatos metálicos y tetraacetatos de etilendiamina, que han sido desarrollados por DU PONT como catalizadores en las reacciones de condensación de alcoholes que operan en un lecho fijo a 300 °C y presión atmosférica. Los mejores resultados bajo estas condiciones se han conseguido con un material derivado de hidrotalcita basada en Cu-Mg-Al (que contiene OH<sup>-</sup> como anión), que presenta alta conversión de etanol (≈ 44%) con selectividades moderadas (≈ 44%) a n-butanol. Cuando estos mismos materiales se ensayaron en la conversión catalítica de etanol en n-butanol en presencia de hidrógeno en el sistema de reacción, los rendimientos de n-butanol obtenidos fueron significativamente menores en todos los casos.

La síntesis de alcoholes de alto peso molecular (que contienen entre 8-16 átomos de carbono) ha sido de interés en los últimos años debido al potencial de estos compuestos oxigenados para su uso como tensioactivos y para la adición a polímeros, lubricantes, cosméticos y muchos otros usos específicos. En particular, el n-hexanol (n-HexOH), con una producción anual de 450.000 kilogramos, con un bajo valor en el mercado basado en el suministro a pequeña escala a laboratorios, podría transformarse en 1-octanol (1-OctOH) o 1-decanol (n-DeOH) más valiosos.

El 1-OctOH y el n-DeOH, con una producción mundial que supera las 400.000 toneladas al año, se usan principalmente como tensioactivos y para la adición a polímeros, lubricantes, cosméticos y muchos otros usos específicos.

Actualmente, el n-HexOH, producido como un subproducto no deseado, se usa normalmente para reducir la carga de combustible en hornos o procedimientos similares. Sin embargo, el aumentar el valor de n-HexOH por la conversión a alcoholes superiores tales como 1-OctOH y DeOH ayudaría a mejorar la economía de los procedimientos en cuestión.

El 1-octanol puede producirse naturalmente, a partir de grasa, aceites y ceras de origen animal o vegetal, además de sintéticamente, mediante productos petroquímicos tales como olefinas y parafinas.

El desarrollo de catalizadores ha sido de gran importancia en mejorar los procedimientos de síntesis de 1-octanol, permitiendo un aumento en los rendimientos y una reducción en los tiempos de reacción y, por consiguiente, reduciendo los costes de estos procedimientos industriales. Las solicitudes de patente EP2679304A1 y  
5 EP2679303A1 describen un procedimiento de obtención de un catalizador tipo óxido metálico que comprende galio y un metal noble para el procedimiento de convertir alcoholes inferiores en alcoholes superiores (específicamente metanol, etanol, propanol o isopropanol en n-butanol) que aumenta la selectividad de la reacción a n-butanol y la productividad de n-butanol. Se ha descubierto que precisamente este tipo  
10 de catalizador, cuando se pone en contacto con etanol y n-hexanol, lleva a la producción de alcoholes superiores, principalmente 1-octanol.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

15 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de 1-octanol a partir de etanol y n-hexanol en presencia de un catalizador óxido metálico derivado de una hidrotalcita, en el que el catalizador comprende Ga y/o V conjuntamente con un metal noble, preferentemente el metal noble es Pd.

20 Además, la presente invención también se refiere al procedimiento de obtención de un catalizador derivado de una hidrotalcita en el que el catalizador comprende V o V/Ga y un metal noble, preferentemente el metal noble es Pd.

La invención presenta las siguientes ventajas con respecto al estado de la materia:

25

- a una concentración dada de metal noble, preferentemente el metal noble es paladio, los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden galio y/o vanadio en su estructura proporcionan mayores rendimientos de 1-octanol que sus análogos sin galio y/o vanadio;

30

- son más estables en condiciones de reacción que sus análogos sin y/o vanadio;

- se requiere una menor temperatura para realizar el procedimiento.

- son más selectivos hacia la producción de alcoholes lineales y reducen la cantidad de alcoholes ramificados.

5 Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de 1-octanol que comprende una etapa de contacto entre etanol, n-hexanol y un catalizador, en el que dicho catalizador comprende:

i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

10 M1 es al menos un metal divalente seleccionado de Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca;  
M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y Ga;

15 ii) un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re; y  
iii) opcionalmente, comprende V;

con la condición de que el catalizador comprenda al menos V, Ga o cualquiera de sus combinaciones.

20 “Metal divalente” o “metal trivalente” se entiende que significa un catión metálico con una carga +2 o +3, respectivamente.

25 En una primera realización del primer aspecto de la presente invención, el catalizador se obtiene mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

a) descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita con la fórmula

30  $[M1_{(1-x)}M2_x(OH)_2][A^{m-}_{(x/m)} \cdot nH_2O]$ , en la que M1 y M2 se han definido previamente; A es al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II), x es un valor superior a 0 e inferior a 1; preferentemente x es un valor entre 0,1 y 0,8, m es un número entero entre 1 y 4; y n

es superior a 0, preferentemente n es un valor entre 0 y 100, y, más preferentemente, entre 0 y 20;

5 b) adición al óxido metálico obtenido en la etapa a) de al menos un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re; y opcionalmente, V;

con la condición de que el catalizador comprenda V, Ga o cualquiera de sus combinaciones.

10 n indica el número de moléculas de agua de cristalización y depende de la composición de los cationes de hidrotalcita.

15 “Hidrotalcita” se entiende que significa la familia estructural de hidróxidos mixtos laminares con la fórmula descrita anteriormente. La estructura general de las hidrotalcitas es muy conocida para los expertos en la materia.

20 El término “descomposición térmica” se entiende que significa una descomposición química o cambio estructural producido por la acción del calor. Esta descomposición puede ser total o parcial, dependiendo de si dicha descomposición se realiza de forma completa o, por el contrario, se realiza parcialmente. Esta descomposición térmica puede realizarse a temperaturas superiores a 150 °C y en presencia de un gas oxidante o no oxidante.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la hidrotalcita como se ha descrito anteriormente se obtiene por la co-precipitación de compuestos de M1 y M2.

30 Preferentemente, la co-precipitación se realiza en fase acuosa. La co-precipitación de los compuestos puede realizarse preferentemente tras la adición de una disolución de al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II) a una disolución de al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de M2. Este anión puede introducirse

entre las láminas de la hidrotalcita resultante. Con el fin de obtener disoluciones del anión, pueden usarse sales de sodio y/o potasio del mismo. Preferentemente, el al menos un anión está seleccionado de carbonato, bicarbonato y hidróxido. Se obtienen los mejores resultados cuando la co-precipitación se realiza a un pH superior a 7,  
5 preferentemente entre 10 y 14. Además, con el fin de regular el pH, preferentemente se usan hidróxido sódico y/o potásico.

Preferentemente, antes de la precipitación de dichos compuestos, hay disolución de al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de M2. Compuestos de M1 y  
10 M2 solubles se entiende que significan cualquier sal que, cuando se pone en contacto con un disolvente, se disocia, preferentemente en un disolvente polar, más preferentemente agua. Ejemplos de compuestos de M1 y M2 solubles pueden ser nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y, en general, oxoácidos que comprenden M1 o M2; preferentemente, los compuestos de M1 y M2 solubles son nitratos.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M1 comprende Mg, preferentemente, M1 es Mg.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M2 comprende Al, Ga  
20 o cualquiera de sus combinaciones. En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M2 comprende Al. En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M2 comprende Al y Ga.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M1 comprende Mg,  
25 M2 comprende Al y la relación molar de Mg/Al está entre 3 y 4.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M1 es Mg, M2 es Al y Ga y el catalizador comprende V.

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M1 es Mg, M2 es Al y el catalizador comprende V.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M1 es Mg, M2 comprende Ga y el catalizador no comprende V.

Con respecto al anión, A es preferentemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; aún más preferentemente,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{OH}^-$ .

5

Los geles resultantes de la co-precipitación como se ha descrito anteriormente se filtran, se lavan con agua y se secan adecuadamente. La presencia de una estructura tipo hidrotalcita puede corroborarse por medio de análisis de difracción de rayos X (XRD), mientras que la composición (cantidad y tipo de constituyente) de la hidrotalcita o el óxido mixto correspondiente obtenido por la descomposición térmica de la hidrotalcita anteriormente mencionada puede determinarse por medio de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y análisis químico, entre otros.

10

15

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la descomposición térmica de la hidrotalcita se realiza por medio de calcinación bajo atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquier mezcla de los mismos a una temperatura que oscila entre 250 °C y 650 °C, preferentemente entre 350 °C y 550 °C. La descomposición térmica de la hidrotalcita se realiza preferentemente durante un intervalo de 0,5 a 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas. Este procedimiento puede realizarse calentando la hidrotalcita en una atmósfera gaseosa y puede realizarse en un horno estático o un reactor de calcinación con un flujo de gas controlado, siendo el último el sistema preferido. El gas pueden ser un gas oxidante o un gas no oxidante. Ejemplos de gases oxidantes pueden incluir aire y oxígeno. Ejemplos de gases no oxidantes pueden ser gases inertes, tales como nitrógeno, argón, helio y gases reductores, tales como, por ejemplo, dióxido de carbono, hidrógeno y amoníaco. Preferentemente, la calcinación se realiza en presencia de oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos, e, incluso más preferentemente, en presencia de oxígeno y nitrógeno.

20

25

30

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el V y/o el metal noble se añade al óxido metálico por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, preferentemente el V y el metal noble se añaden al óxido metálico por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, más preferentemente por impregnación a volumen incipiente.

El procedimiento de impregnación a volumen incipiente, también llamado procedimiento de impregnación a humedad incipiente, se basa en el uso de una cantidad mínima de líquido para la impregnación, solo aquella que es necesaria para alcanzar la máxima saturación del sólido correspondiente.

5

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el metal noble comprende Pd, preferentemente el metal noble es Pd. Los mejores rendimientos para 1-octanol se han obtenido cuando las hidrotalcitas calcinadas que contienen Ga y/o V se impregnan con Pd.

10

A una concentración dada de metal noble, preferentemente el metal noble es paladio, los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden galio y/o vanadio en su estructura proporcionan mayores rendimientos de 1-octanol en una atmósfera de nitrógeno que sus análogos sin galio/vanadio.

15

Otra realización del primer aspecto de la presente invención es el procedimiento como se ha descrito anteriormente, en el que la concentración del metal noble en el catalizador oscila entre el 0,001 % y el 10 % en peso con respecto al catalizador total, preferentemente entre el 0,01 % y el 5 %.

20

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la concentración de vanadio oscila entre el 0,001 % y el 10 % en peso con respecto al catalizador total, preferentemente entre el 0,01 % y el 5 %.

25

Otra realización del primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de 1-octanol que comprende una etapa de contacto entre etanol, n-hexanol y un catalizador, en el que dicho catalizador comprende:

i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

30

M1 es al menos un metal divalente seleccionado de Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca;

M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y Ga;

- ii) un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re; y
- iii) opcionalmente, comprende V;

5 con la condición de que el catalizador comprenda al menos V, Ga o cualquiera de sus combinaciones;

en el que la concentración de vanadio oscila entre el 0,001 % y el 10 % en peso con respecto al catalizador total, preferentemente entre el 0,01 % y el 5 %.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, tras la adición del metal noble, hay una etapa de calcinación. Esta calcinación es preferentemente calcinación en una atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquier mezcla de los mismos. Esta calcinación se realiza preferentemente a una temperatura que oscila entre 250 °C y 650 °C, e, incluso más preferentemente, entre 350 °C y 550 °C. Esta calcinación se  
15 realiza preferentemente durante un intervalo que oscila entre 0,5 y 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas, e, incluso más preferentemente, entre 1 y 6 horas. Este procedimiento puede realizarse calentando el material derivado de hidrotalcita en una atmósfera gaseosa y puede realizarse en un horno estático o un reactor de calcinación con un flujo de gas controlado, siendo el último el sistema preferido. El gas  
20 puede ser un gas oxidante o un gas no oxidante. Ejemplos de gases oxidantes pueden incluir aire y oxígeno. Ejemplos de gases no oxidantes pueden ser gases inertes, tales como nitrógeno, argón, helio y gases reductores, tales como, por ejemplo, dióxido de carbono, hidrógeno y amoníaco. Preferentemente, la calcinación se realiza en presencia de oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos, e, incluso más  
25 preferentemente, en presencia de oxígeno y nitrógeno.

En una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento de la invención como se ha descrito anteriormente comprende además una etapa de reducción tras la calcinación después de la adición del metal noble.

30 Durante la reducción, el metal noble, que actúa como uno de los principales sitios activos en el procedimiento, se reduce. Esta etapa de reducción se realiza preferentemente en una atmósfera de H<sub>2</sub> y, preferentemente, a una temperatura que oscila entre 200 °C y 500 °C, más preferentemente entre 250 °C y 450 °C. Esta reducción se realiza preferentemente durante un intervalo de entre 0,5 y 48 horas,

preferentemente entre 1 y 24 horas, e, incluso más preferentemente, entre 1 y 6 horas. Preferentemente, la reducción tiene lugar inmediatamente antes de la etapa de contacto con el reactivo.

5 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, tras la adición del metal noble, hay una etapa de calcinación y una etapa de reducción posterior a dicha calcinación.

10 En otra realización preferida del primer aspecto de la invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y el catalizador se realiza en un reactor seleccionado de la lista que comprende reactor discontinuo, reactor de tanque agitado continuo, reactor continuo de lecho fijo y reactor continuo de lecho fluidizado, preferentemente un reactor discontinuo.

15 En la realización particular del primer aspecto de la invención, el reactor es un reactor discontinuo, el contacto entre el reactivo y el catalizador se realiza a una temperatura que oscila entre 50 °C y 450 °C, preferentemente entre 130 °C y 330 °C. En este procedimiento, la relación en peso entre el reactivo y el catalizador es preferentemente entre 2 y 200, preferentemente entre 5 y 100. Además, se realiza durante un intervalo  
20 de tiempo que oscila entre 2 minutos y 200 horas, preferentemente entre 1 hora y 100 horas.

25 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y el catalizador se realiza a una presión de hasta 120 bar, preferentemente entre 20 y 80 bar.

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y el catalizador se realiza bajo atmósfera de nitrógeno, argón, hidrógeno o cualquier mezcla de los mismos, preferentemente en una atmósfera de nitrógeno y de hidrógeno. Normalmente, se obtienen mayores selectividades a 1-octanol en presencia de hidrógeno.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador, que comprende las siguientes etapas:

a) descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita con la fórmula

$[M1_{(1-x)} M2_x (OH)_2][A^{m-}_{(x/m)}.nH_2O]$ , para obtener un óxido metálico, en la que M1 es al menos un metal divalente seleccionado de Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca; M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y Ga; y A es al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II),

x es un valor superior a 0 e inferior a 1, preferentemente x es un valor entre 0,1 y 0,8; m es un número entero entre 1 y 4; y n es superior a 0, preferentemente n es un valor entre 0 y 100, e, incluso más preferentemente, entre 0 y 20;

b) adición de V y de al menos un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re al sólido obtenido en la etapa previa.

n indica el número de moléculas de agua de cristalización y depende de la composición de los cationes de hidrotalcita.

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el procedimiento de obtención de un catalizador como se ha descrito anteriormente comprende además una etapa (a') antes de la etapa (a), en la que la hidrotalcita se sintetiza por la co-precipitación de compuestos de M1 y M2.

Preferentemente, la co-precipitación se realiza en fase acuosa. La co-precipitación de los compuestos puede realizarse preferentemente tras la adición de una disolución de al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II) a una disolución de al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de M2. Este anión puede introducirse entre las láminas de la hidrotalcita resultante. Con el fin de obtener disoluciones del anión, pueden usarse sales de sodio y/o potasio de los mismos. Preferentemente, al menos un anión está seleccionado de entre carbonato, bicarbonato y hidróxido. Se

obtienen los mejores resultados cuando la co-precipitación se realiza a un pH superior a 7, preferentemente entre 10 y 14. Además, con el fin de regular el pH, preferentemente se usan hidróxido sódico y/o potásico.

5 Preferentemente, antes de la precipitación de dichos compuestos, hay una disolución de al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de M2. Compuestos de M1 y M2 solubles se entiende que significa cualquier sal que, cuando se pone en contacto con un disolvente, se disocia, preferentemente un disolvente polar, más preferentemente agua. Ejemplos de compuestos de M1 y M2 solubles pueden ser  
10 nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y, en general, oxoácidos que comprenden M1 o M2; preferentemente, los compuestos de M1 y M2 solubles son nitratos.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M1 comprende Mg, preferentemente, M1 es Mg.

15

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M2 comprende Al, Ga o cualquiera de sus combinaciones. En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M2 comprende Al. En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M2 comprende Al y Ga.

20

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M1 comprende Mg, M2 comprende Al y la relación molar de Mg/Al está entre 3 y 4.

25

Con respecto al anión, A es preferentemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$  y  $\text{SO}_4^{2-}$ ; incluso más preferentemente,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{OH}^-$ .

30

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la descomposición térmica de la etapa (a) es la calcinación en una atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquier mezcla de los mismos a una temperatura que oscila entre 250 °C y 650 °C, preferentemente entre 350 °C y 550 °C. La descomposición térmica de hidrotalcita se realiza preferentemente durante un intervalo de 0,5 a 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas. Este procedimiento puede realizarse calentando la hidrotalcita en una atmósfera gaseosa y puede realizarse en un horno estático o un reactor de calcinación

con un flujo de gas controlado, siendo el último el sistema preferido. El gas puede ser un gas oxidante o un gas no oxidante. Ejemplos de gases oxidantes pueden incluir aire y oxígeno. Ejemplos de gases no oxidantes pueden ser gases inertes, tales como nitrógeno, argón, helio y gases reductores, tales como, por ejemplo, dióxido de carbono, hidrógeno y amoníaco. Preferentemente, la calcinación se realiza en presencia de oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos, e, incluso más preferentemente, en presencia de oxígeno y nitrógeno.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la adición de V y/o la adición del metal noble de la etapa (b) se realiza por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, preferentemente el V y el metal noble se añaden al óxido metálico por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, más preferentemente por impregnación a volumen incipiente. En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal noble que se añade en la etapa (b) comprende Pd, preferentemente el metal noble es Pd. Los mejores rendimientos para 1-octanol se han obtenido cuando las hidrotalcitas calcinadas que contienen V se impregnan con Pd.

A una concentración dada de paladio, los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden vanadio o vanadio y galio en su estructura proporcionan mayores rendimientos de 1-octanol en una atmósfera de nitrógeno que sus análogos sin vanadio.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la concentración del metal noble en el catalizador oscila entre el 0,001 % y el 10 % en peso con respecto al catalizador total, preferentemente entre el 0,01 % y el 5 %.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la concentración de vanadio oscila entre el 0,001 % y el 10 % en peso con respecto al catalizador total, preferentemente entre el 0,01 % y el 5 %.

Otra realización del segundo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador, que comprende las siguientes etapas:

a) descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita con la fórmula

$[M1_{(1-x)} M2_x (OH)_2][A^{m-}_{(x/m)}.nH_2O]$ , para obtener un óxido metálico, en la que M1 es al menos un metal divalente seleccionado de Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca; M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y Ga; y A es al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II),

x es un valor superior a 0 e inferior a 1, preferentemente x es un valor entre 0,1 y 0,8;

m es un número entero entre 1 y 4; y n es superior a 0, preferentemente n es un valor entre 0 y 100, e, incluso más preferentemente, entre 0 y 20;

b) adición de V y de al menos un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re al sólido obtenido en la etapa previa;

en el que la concentración de vanadio oscila entre el 0,001 % y el 10 % en peso con respecto al catalizador total, preferentemente entre el 0,01 % y el 5 %.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el procedimiento de obtención del catalizador como se ha descrito anteriormente comprende además una etapa (c), posterior a la (b), en la que el producto obtenido en la etapa (b) se calcina, preferentemente comprende además una etapa de reducción (d), posterior a (c).

Esta calcinación es preferentemente calcinación en una atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquier mezcla de los mismos. Esta calcinación se realiza preferentemente a una temperatura que oscila entre 250 °C y 650 °C, e, incluso más preferentemente, entre 350 °C y 550 °C. Esta calcinación se realiza preferentemente durante un intervalo que oscila entre 0,5 y 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas, e, incluso más preferentemente, entre 1 y 6 horas. Este procedimiento puede realizarse calentando el material derivado de hidrotalcita en una atmósfera gaseosa y puede realizarse en un horno estático o un reactor de calcinación con un flujo de gas controlado, siendo el último el sistema preferido. El gas puede ser un gas oxidante o un gas no oxidante. Ejemplos de gases oxidantes pueden incluir aire y oxígeno. Ejemplos de gases no oxidantes pueden ser gases inertes, tales como nitrógeno,

argón, helio y gases reductores, tales como, por ejemplo, dióxido de carbono, hidrógeno y amoníaco. Preferentemente, la calcinación se realiza en presencia de oxígeno, nitrógeno o mezclas de los mismos, e, incluso más preferentemente, en presencia de oxígeno y nitrógeno.

5

Durante la reducción, el metal noble, que actúa como uno de los principales sitios activos en el procedimiento, se reduce. Esta etapa de reducción se realiza preferentemente en una atmósfera de H<sub>2</sub> y, preferentemente, a una temperatura que oscila entre 200 °C y 500 °C, más preferentemente entre 250 °C y 450 °C. Esta reducción se realiza preferentemente durante un intervalo de entre 0,5 y 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas, e, incluso más preferentemente, entre 1 y 6 horas. Preferentemente, la reducción tiene lugar inmediatamente antes de la etapa de contacto con el reactivo.

10

15

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador obtenido por medio del procedimiento para la obtención de un catalizador como se ha descrito anteriormente.

20

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso del catalizador como se ha descrito anteriormente para obtener 1-octanol.

25

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que comúnmente es entendido por un experto habitual en la materia a la que pertenece la presente invención. Pueden usarse procedimientos y materiales similares o equivalentes a aquellos descritos en el presente documento en la práctica de la presente invención. Durante toda la descripción y reivindicaciones, la palabra "comprenden" y sus variaciones no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para aquellos expertos en la materia tras el examen de la descripción o pueden aprenderse por la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos, dibujos, se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden ser limitantes de la presente invención.

30

## **DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

**Fig. 1.** Muestra una gráfica comparativa de las actividades catalíticas (conversiones de EtOH y HexOH y rendimientos en n-ButOH, 1-OctOH y C<sub>4+</sub>OH) de catalizadores basados en un material de HT-1 (Ejemplos 1, 4 y 7) en una atmósfera de N<sub>2</sub>. %: porcentaje de conversión o rendimiento, como se indica en el eje x; C(EtOH): conversión de etanol, C(HexOH): conversión de n-hexanol,  $\mu$ (n-ButOH): rendimiento a n-ButOH;  $\mu$ (1-OctOH): rendimiento en 1-octanol;  $\mu$ (C<sub>4+</sub>OH): rendimiento en alcoholes C<sub>4+</sub>; Clave de la gráfica: líneas: Ejemplo 1 (HT-1); puntos: Ejemplo 4 (0,70% Pd/HT-1); negro: Ejemplo 7 (0,77%Pd/0,20%V/HT-1).

10

**Fig. 2.** Muestra una gráfica comparativa de las actividades catalíticas (conversiones de EtOH y n-HexOH y rendimientos a n-ButOH, 1-OctOH y C<sub>4+</sub>OH) de catalizadores basados en un material de HT-3 (Ejemplos 2, 5 y 8) en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Clave de la gráfica: líneas: Ejemplo 2 (HT-3); puntos: Ejemplo 5 (0,78%Pd/HT-3); negro: Ejemplo 8 (0,75%Pd/0,24%V/HT-3).

15

**Fig. 3.** Muestra una gráfica comparativa de las actividades catalíticas (conversiones de EtOH y n-HexOH y rendimientos a n-ButOH, 1-OctOH y C<sub>4+</sub>OH) de catalizadores basados en un material de HT-4 (Ejemplos 3, 6 y 9) en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Clave de la gráfica: líneas: Ejemplo 3 (HT-4); puntos: Ejemplo 6 (0,77%Pd/HT-4); negro: Ejemplo 98 (0,97%Pd/1,0%V/HT-4).

20

**Fig. 4.** Muestra una gráfica comparativa de las actividades catalíticas (conversiones de EtOH y n-HexOH y rendimientos a n-ButOH, 1-OctOH y C<sub>4+</sub>OH) de catalizadores basados en un material de HT-4 con Ga (Ejemplos 10, 11 y 12) en una atmósfera de N<sub>2</sub>. Clave de la gráfica: líneas: Ejemplo 10 (0,29%Ga-HT-4); puntos: Ejemplo 11 (0,87%Pd/0,29%Ga-HT-4); negro: Ejemplo 12 (0,97%Pd/0,29% V/0,29%Ga-/HT-4).

25

### Ejemplos

30

A continuación, los presentes inventores ilustrarán la invención por medio de ensayos realizados por los inventores, que demuestran la eficacia de los catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden galio y/o vanadio en su estructura en la obtención de 1-octanol.

**Ejemplo 1. Síntesis del catalizador HT-1 (relación molar Mg/Al  $\approx$  1)**

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 17,79 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 26,05 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 48,72 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de Al + Mg de 1,5. La segunda disolución contuvo 13,95 g de NaOH y 9,86 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 68,85 g de agua Milli-Q, y se usó para producir la precipitación adecuada de las especies de Al y Mg, y para fijar el pH de la mezcla total a  $\approx$  13. Se añadieron ambas disoluciones, a una velocidad de flujo total de 20 ml/h durante aprox. 4 h, a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h; después se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no se detectó en el líquido filtrado (a pH  $\approx$  7). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a 60 °C durante 18 h. La hidrotalcita obtenida se calcinó en aire a 450 °C y se obtuvo un óxido mixto llamado HT-1, con una relación molar Mg/Al  $\approx$  1,54 y un área superficial (método BET) de 310,37 m<sup>2</sup>/g. El método BET se refiere al procedimiento isoterma de Brunauer-Emmett-Teller.

**Ejemplo 2. Síntesis del catalizador HT-3 (relación molar Mg/Al  $\approx$  3)**

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 27,99 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 13,65 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 55,31 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de Al + Mg de 1,5. La segunda disolución contuvo 13,13 g de NaOH y 10,23 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 73,61 g de agua Milli-Q, y se usó para producir la precipitación adecuada de las especies de Al y Mg, y para fijar el pH de la mezcla total a  $\approx$  13. Se añadieron ambas disoluciones, a una velocidad de flujo total de 20 ml/h durante aprox. 4 h, a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h; después se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no se detectó en el líquido filtrado (a pH  $\approx$  7). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a 60 °C durante 18 h. La hidrotalcita obtenida se calcinó en aire a 450 °C y se obtuvo un óxido mixto llamado HT-3, con una relación molar Mg/Al  $\approx$  3,10 y un área superficial (método BET) de 254,03 m<sup>2</sup>/g.

**Ejemplo 3. Síntesis del catalizador HT-4 (relación molar Mg/Al  $\approx$  4)**

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 36,45 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 13,60 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 67,79 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de Al + Mg de 1,5. La segunda disolución contuvo 12,53 g de NaOH y 16,16 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 89,63 g de agua Milli-Q, y se usó para producir la precipitación adecuada de las especies de Al y Mg, y para fijar el pH de la mezcla total a  $\approx 13$ . Se añadieron ambas disoluciones, a una velocidad de flujo total de 20 ml/h durante aprox. 4 h, a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h; después se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no se detectó en el líquido filtrado (a  $\text{pH} \approx 7$ ). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 18 h. La hidrotalcita obtenida se calcinó en aire a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  y se obtuvo un óxido mixto llamado HT-4, con una relación molar Mg/Al  $\approx 3,80$  y un área superficial (método BET) de  $257\text{ m}^2/\text{g}$ .

15

#### **Ejemplo 4. Síntesis del catalizador 0,70%Pd/HT-1**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) en el material HT-1 (Mg/Al  $\approx 1$ ) se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando, en este caso, 0,0360 g de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 2 ml de agua Milli-Q, para impregnar 1,4086 g de HT-1. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h; después se calcinó en aire a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h y, posteriormente, se redujo a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{H}_2$  durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/HT-1 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo  $\approx 0,70\%$  en peso de Pd.

20

25

#### **Ejemplo 5. Síntesis del catalizador 0,78%Pd/HT-3**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 2, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) en el material HT-3 (Mg/Al  $\approx 3$ ) se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando, en este caso, 0,0308 g de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 2 ml de agua Milli-Q, para impregnar 1,4030 g de HT-3. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un

30

horno a 100 °C durante 12 h; después se calcinó en aire a 450 °C durante 6 h y, posteriormente, se redujo a 450 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/HT-3 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo ≈ 0,78 % en peso de Pd.

5

#### **Ejemplo 6. Síntesis del catalizador 0,77%Pd/HT-4**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 3, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) en el material HT-4 (Mg/Al ≈ 1) se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando, en este caso, 0,030 g de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O disueltos en 2.000 g de agua Milli-Q, para impregnar 1,014 g de HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 14-16 h; después se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h y, posteriormente, se redujo a 350 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/HT-1 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo ≈ 0,77 % en peso de Pd.

10  
15

#### **Ejemplo 7. Síntesis del catalizador 0,77%Pd/0,20%V/HT-1**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 1, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) y de V (0,2 % en peso, teórico) en el material HT-1 (Mg/Al ≈ 1) se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente en dos etapas sucesivas. En la primera etapa, 0,0353 g de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O disueltos en 2 ml de agua Milli-Q se usaron para impregnar 1,4037 g de HT-1. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 12 h. La incorporación de V (0,2 %, teórico) al sólido obtenido también se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando 0,0098 g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> disueltos en 1 ml de agua Milli-Q y 1 ml de ácido oxálico 0,2 M para impregnar el sólido obtenido en la primera etapa. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 12 h; después se calcinó en aire a 450 °C durante 6 h y, posteriormente, se redujo a 350 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/V/HT-1 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo ≈ 0,77 % en peso de Pd y 0,2 % en peso de V.

20

25

30

**Ejemplo 8. Síntesis del catalizador 0,75%Pd/0,24%V/HT-3**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 2, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) y de V (0,2 % en peso, teórico) en el material HT-3 (Mg/Al  $\approx$  3) se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente en dos etapas sucesivas. En la primera etapa, 0,0300 g de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O disueltos en 2 ml de agua Milli-Q se usaron para impregnar 1,2094 g de HT-3. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 12 h. La incorporación de V (0,2 %, teórico) al sólido obtenido también se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando 0,0084 g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> disueltos en 0,5 ml de agua Milli-Q y 1 ml de ácido oxálico 0,2 M para impregnar el sólido obtenido en la primera etapa. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 12 h; después se calcinó en aire a 450 °C durante 6 h y, posteriormente, se redujo a 450 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/V/HT-3 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo  $\approx$  0,75 % en peso de Pd y 0,24 % en peso de V.

**Ejemplo 9. Síntesis del catalizador 0,97%Pd/1,00%V/HT-4**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 3, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) y de V (2,00 % en peso, teórico) en el material HT-4 (Mg/Al  $\approx$  4) se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente en dos etapas sucesivas. En la primera etapa, 0,0270 g de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O disueltos en 2.000 g de agua Milli-Q se usaron para impregnar 1.0000 g de HT-4. La incorporación de V (2,0 %, teórico) al sólido obtenido también se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando 0,0460 g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> disueltos en 2.000 g de agua Milli-Q para impregnar el sólido obtenido en la primera etapa. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 14-16 h; después se calcinó en aire a 450 °C durante 6 h y, posteriormente, se redujo a 350 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/V/HT-4 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo  $\approx$  0,97 % en peso de

Pd y 1,0 % en peso de V.

#### **Ejemplo 10. Síntesis del catalizador 0,29%Ga-HT-4**

5 Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 29,89 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10,90 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 0,06 g de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 55,18 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de (Al + Mg + Ga) de 1,5. La segunda disolución contuvo 12,52 g de NaOH y 10,52 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 72,60 g de agua Milli-Q, y se usó para  
10 producir la precipitación adecuada de las especies de Mg, Al y Ga, y para fijar el pH de la mezcla total a  $\approx 13$ . Se añadieron ambas disoluciones, a una velocidad de flujo total de 30 ml/h durante aproximadamente 4 h, a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h; después se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no se  
15 detectó en el líquido filtrado (a  $\text{pH} \approx 7$ ). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a  $60^\circ\text{C}$  durante 14-16 h. La hidrotalcita (Ga-HT-4) obtenida se calcinó en aire a  $450^\circ\text{C}$  durante 3-4 h, para obtener un óxido mixto con una relación molar de Mg/Al  $\approx 3,8$ , un contenido de Ga del 0,29 % en peso (medido por análisis químico e ICP-MS) y un área superficial (método BET) de  $262\text{ m}^2/\text{g}$ .

20

#### **Ejemplo 11. Síntesis del catalizador 0,87%Pd/0,29%Ga-HT-4**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 10, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) en el material Ga-HT-4 se realizó  
25 por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando, en este caso, 0,030 g de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 1,700 g de agua Milli-Q, para impregnar 1,100 g de 0,29 % de Ga-HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a  $100^\circ\text{C}$  durante 14-16 h; después se calcinó en aire a  $450^\circ\text{C}$  durante 3-4 h, y, posteriormente, se redujo a  $350^\circ\text{C}$  en una atmósfera de  $\text{H}_2$  durante 3  
30 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/0,29%Ga-HT-4 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo  $\approx 0,87\%$  en peso de Pd.

#### **Ejemplo 12. Síntesis del catalizador 0,97%Pd/0,29%V/0,29%Ga-HT-4**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 10, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) y V (0,2 % en peso, teórico) en el material Ga-HT-4 se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente en dos etapas sucesivas. En la primera etapa, 0,0355 g de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O disueltos en 2 ml de agua Milli-Q se usaron para impregnar 1,4072 g de 0,29 % de Ga-HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 14-16 h. La incorporación de V (0,2 %, teórico) al sólido obtenido también se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando 0,0096 g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> disueltos en 1 ml de agua Milli-Q y 1 ml de ácido oxálico 0,2 M para impregnar el sólido obtenido en la primera etapa. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 1-2 h; después se calcinó en aire a 450 °C durante 6 h y, posteriormente, se redujo a 350 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/V/0,29%Ga-HT-4 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo ≈ 0,97 % en peso de Pd y 0,29 % de V.

### **Ejemplo 13. Síntesis del catalizador 4,9%Cu-HT-4**

Este catalizador se sintetizó para ilustrar catalizadores tipo hidrotalcita que contienen Cu, tales como aquellos citados en la solicitud WO2009026523. Se sintetizaron diversos catalizadores con diferentes concentraciones de Cu, y el catalizador que proporcionó los mejores resultados, en términos de selectividad y conversión se seleccionó con el fin de ser comparado con los catalizadores de la invención.

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 30,0795 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10,4441 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 1,1720 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, disueltos en 57,6217 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de (Al + Mg + Cu) de 1,5. La segunda disolución contuvo 13,0492 g de NaOH y 10,5207 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 74,7069 g de agua Milli-Q, y se usó para producir la precipitación adecuada de las especies de Mg, Al y Cu, y para fijar el pH de la mezcla total a ≈ 13. Se añadieron ambas disoluciones (velocidad de flujo total = 30 ml/h durante aproximadamente 4 h) a un recipiente bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente. El gel formado se envejeció a temperatura ambiente durante 1-2 h; después se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el carbonato no

se detectó en el líquido filtrado (a pH  $\approx$  7). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a 60 °C durante 18 h. La hidrotalcita (Cu-HT-4) obtenida se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h, para obtener un óxido mixto con una relación molar de Mg/Al  $\approx$  3,8, un contenido de Cu del 4,9 % en peso, caracterizado por análisis químico e ICP-MS y un área superficial (método BET) de 190,08 m<sup>2</sup>/g.

#### **Ejemplo 14. Síntesis del catalizador 0,98%Pd/0,20%V/4,9%Cu-HT-4**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 12, en el que la incorporación de Pd (1,0 % en peso, teórico) y V (0,2 % en peso, teórico) en el 4,9 % de material Cu-HT-4 (Mg+Cu/Al  $\approx$  4) se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente en dos etapas sucesivas. En la primera etapa, 0,0350 g de Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O disueltos en 2 ml de agua Milli-Q se usaron para impregnar 1,4000 g de 4,9 % de Cu-HT-4. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 12 h. La incorporación de V (0,2 %, teórico) al sólido obtenido también se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando 0,0090 g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> disueltos en 1 ml de agua Milli-Q y 1 ml de ácido oxálico 0,2 M para impregnar el sólido obtenido en la primera etapa. Una vez impregnado, el sólido obtenido se secó en un horno a 100 °C durante 12 h; después se calcinó en aire a 450 °C durante 6 h y, posteriormente, se redujo a 350 °C en una atmósfera de H<sub>2</sub> durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/V/0,29%Ga-HT-4 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo  $\approx$  0,98 % en peso de Pd y 0,20 % de V.

#### **Ejemplo 15. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de los Ejemplos 1 a 13 bajo atmósfera de N<sub>2</sub>**

Se introdujeron 1750 mg de etanol, 1790 mg de n-hexanol y 350 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 1-13 en un reactor de autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con un interior reforzado revestido de PEEK (poliéter-etil-cetona) y un agitador magnético. El reactor se cerró herméticamente, contando el sistema con un conector a un medidor de presión (manómetro), otro conector para la carga de gases y una tercera salida que hizo posible tomar muestras en diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presurizó inicialmente con 24 bar de N<sub>2</sub>, y se calentó a 250 °C

bajo agitación continua, hasta que la presión total del sistema alcanzó aprox. 35-40 bar (tiempo de reacción = 0). Se tomaron muestras de líquido ( $\approx 50-100 \mu\text{l}$ ) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2 % en peso de clorobenceno en acetonitrilo, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-3900 Varian equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m.

La conversión de etanol, en porcentaje molar (Conv. de EtOH), se calculó a partir de la composición de la mezcla obtenida:

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

La conversión de n-hexanol, en porcentaje molar (Conv. de n-HexOH), se calculó a partir de la composición de la mezcla obtenida:

$$(\text{moles iniciales de n-hexanol} - \text{moles finales de n-hexanol}) / (\text{moles iniciales de n-hexanol} * 100)$$

El rendimiento total de n-butanol, en porcentaje molar (Rendimiento de n-ButOH), se calculó como:

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

El rendimiento total de 1-octanol, en porcentaje molar (Rendimiento de 1-OctOH) se calculó como:

$$(\text{moles de 1-octanol} / \text{moles de productos totales}) * \text{Conv. de EtOH}/100$$

El rendimiento total de alcoholes  $C_{4+}$  lineales, en porcentaje molar (Rendimiento de  $C_{4+}$ OH lineales), que incluyen n-butanol y 1-octanol, por supuesto, se calculó como:

$$(\text{moles de } C_{4+} \text{ lineales} / \text{moles de productos totales}) * \text{Conv. de EtOH}/100$$

El rendimiento total de alcoholes  $C_{4+}$  ramificados, en porcentaje molar (Rendimiento de

C<sub>4+</sub>OH ramificados), se calculó como:

(moles de C<sub>4+</sub> ramificados / moles de productos totales) \* Conv. de EtOH/100

5 De este modo, se obtuvieron los siguientes resultados:

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. de EtOH	Conv. de n- HexOH	Rendimient o de n- ButOH	Rendimient o de 1-OctOH	Rendimiento de C <sub>4+</sub> OH	
							Lineales	Ramificado s
1	HT-1	5	11,4	3,3	0,25	0,18	0,4	0,0
2	HT-3	5	11,2	2,8	1,50	1,08	2,5	0,0
3	HT-4	5	22,3	3,4	10,56	3,95	14,9	0,4
4	0,70 % de Pd/HT-1	5	36,6	10,3	14,50	6,20	21,7	0,9
5	0,78 % de Pd/HT-3	5	34,7	8,7	9,44	4,24	14,4	1,3
6	0,77 % de Pd/HT-4	5	34,5	8,6	13,21	6,42	21,3	1,0
7	<b>0,77 % de Pd/0,20 % de V/HT-1</b>	5	<b>61,6</b>	<b>23,2</b>	<b>11,61</b>	<b>7,82</b>	<b>25,4</b>	<b>1,4</b>
8	<b>0,75 % de Pd/0,24 % de V/HT-3</b>	5	<b>76,2</b>	<b>18,0</b>	<b>17,57</b>	<b>19,55</b>	<b>42,2</b>	<b>2,4</b>
9	<b>0,97 % de Pd/1,0 % de V/HT-4</b>	5	<b>37,4</b>	<b>11,1</b>	<b>15,46</b>	<b>8,55</b>	<b>23,0</b>	<b>1,0</b>
10	0,29 % de Ga-HT-4	5	26,4	4,6	8,77	3,78	12,6	0,4
11	0,87 % de Pd/0,29 % de Ga-HT-4	5	42,6	21,3	16,52	5,69	19,0	1,1
12	<b>0,97 % de Pd/0,29 % de V/0,29 % de Ga-HT-4</b>	5	<b>40,9</b>	<b>10,7</b>	<b>14,93</b>	<b>8,30</b>	<b>25,6</b>	<b>1,1</b>
13	4,9 % de Cu-HT-4	5	22,4	8,0	4,03	4,99	9,6	0,8
14	0,98 % de Pd/0,20 % de V/4,9 % de Cu-HT-4	5	36,1	7,9	7,28	3,87	13,1	0,4

Tabla 1. Actividad catalítica de diferentes óxidos metálicos mixtos en la transformación

de etanol + n-hexanol bajo atmósfera de nitrógeno.

Estos resultados muestran que la incorporación de vanadio en catalizadores derivados de hidrotalcita con diferente relación de Mg/Al en su estructura alcanzan mayores rendimientos tanto en n-butanol como en 1-octanol y, en general, mayor rendimiento en alcoholes  $C_{4+}$  que su catalizador análogo sin vanadio. No solo eso, sino que el catalizador también muestra una actividad catalítica mejorada (conversión de etanol y n-hexanol), incluso con concentraciones de V por debajo del 1 % como puede observarse en las Figuras 1, 2 y 3.

10

La comparación de los resultados de los Ejemplos 3, 6, 9 y 10-12 muestra que la incorporación de vanadio en catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden Ga en su estructura resulta en mayores rendimientos en 1-octanol y, en general, mayor rendimiento en alcoholes  $C_{4+}$  que su catalizador análogo sin vanadio. Este efecto se produce incluso con concentraciones de V inferiores al 0,3 %, como puede observarse en la Figura 4. Esto indica la mayor estabilidad del catalizador de la invención en condiciones de reacción.

15

20

Si los presentes inventores comparan los Ejemplos 6, 8, 9, 11, 13 y 14, los resultados muestran que la incorporación de vanadio en catalizadores derivados de hidrotalcita con diferentes relaciones de Mg/Al da mayores rendimientos en 1-octanol y, en general, mayor rendimiento en alcoholes  $C_{4+}$  que su catalizador análogo sin vanadio. Sin embargo, la producción de  $C_{4+}OH$  disminuye sustancialmente cuando el catalizador comprende Cu en su estructura, incluso en presencia de Pd y V. Esto indica la mayor estabilidad del catalizador de la invención en condiciones de reacción.

25

**Ejemplo 16. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de los Ejemplos 6, 9 y 11 bajo atmósfera de  $N_2$  con etanol solo (sin n-hexanol)**

30

Se introdujeron 3500 mg de etanol y 200 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 6, 9 y 11 en un reactor de autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con un interior reforzado revestido de PEEK (poliéter-etil-cetona) y un agitador magnético. El reactor se cerró herméticamente, contando el sistema con un conector a un medidor de presión (manómetro), otro conector para la carga de gases y una tercera salida que

hizo posible tomar muestras en diferentes intervalos de tiempo El reactor se presurizó inicialmente con 24 bar de N<sub>2</sub>, y se calentó a 200 °C bajo agitación continua, hasta que la presión total del sistema alcanzó aprox. 30 bar (tiempo de reacción = 0). Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 μl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2 % en peso de clorobenceno en acetonitrilo, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-3900 Varian equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m.

10 Se obtuvieron los siguientes resultados:

Ej	Catalizador	T (h)	Conv. de EtOH	Rendimiento de n-ButOH	Rendimiento de n-HexOH	Rendimiento de 1-OctOH	Rendimiento de C <sub>4+</sub> OH	
							Lineales	Ramificados
6	0,77 % de Pd/HT-4	5	15,5	11,9	1,9	0,4	14,6	0,2
9	0,97 % de Pd/1,0 % de V/HT-4	5	14,0	9,4	1,8	0,2	11,6	0,1
11	0,87 % de Pd/0,29 % de Ga-HT-4	5	15,8	12,1	1,9	0,3	14,4	0,3

Tabla 2. Actividad catalítica de diferentes óxidos metálicos mixtos en la transformación de etanol bajo atmósfera de nitrógeno.

15

El resto de los productos hasta el 100 % comprenden principalmente aldehídos (etanal, butanal, hexanal, etilacetato y dietoxietano).

20

Estos resultados muestran que el catalizador de la invención con etanol como reactivo no produce 1-octanol en un alto porcentaje. Por tanto, se muestra que se requieren n-hexanol y etanol para obtener altos rendimientos de 1-octanol.

Además, el porcentaje de productos ramificados obtenido es mayor si no se usa n-hexanol.

**Ejemplo 17. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de los Ejemplos 6, 9, 11 y 12 bajo atmósfera de N<sub>2</sub> con n-butanol como materia prima (ni etanol ni n-hexanol)**

Se introdujeron 3500 mg de n-butanol y 350 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 6, 9, 11 y 12 en un reactor de autoclave de acero inoxidable de 12 ml, con un interior reforzado revestido de PEEK (poliéter-etil-cetona) y un agitador magnético. El reactor se cerró herméticamente, contando el sistema con un conector a un medidor de presión (manómetro), otro conector para la carga de gases y una tercera salida que hizo posible tomar muestras en diferentes intervalos de tiempo. El reactor se presurizó inicialmente con 24 bar de N<sub>2</sub>, y se calentó a 250 °C bajo agitación continua, hasta que la presión total del sistema alcanzó aprox. 40 bar (tiempo de reacción = 0). Se tomaron muestras de líquido (≈ 50-100 μl) en diferentes intervalos de tiempo hasta las 17 horas de reacción. Las muestras se filtraron y se diluyeron en una disolución patrón de 2 % en peso de clorobenceno en acetonitrilo, y se analizaron por medio de cromatografía de gases en un GC-3900 Varian equipado con un detector de FID y una columna capilar TRB-624 de 60 m.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Ej	Catalizador	T (h)	Conv. de n-ButOH	Rendimiento de butanal	Rendimiento de aldehídos	Rendimiento de 1-OctOH	Rendimiento de C <sub>4+</sub> OH	
							Lineales	Ramificados
6	0,77 % de Pd/HT-4	5	17,1	2,9	0,6	0,1	6,4	5,3
9	0,97 % de Pd/1,0 % de V/HT-4	5	35,5	1,4	0,6	0,6	22,5	6,4

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. de n-ButOH	Rendimiento de butanal	Rendimiento de aldehídos	Rendimiento de 1-OctOH	Rendimiento de C <sub>4+</sub> OH	
							Lineales	Ramificados
11	0,87 % de Pd/0,29 % de Ga-HT-4	5	32,9	1,7	0,6	0,2	21,1	6,8
12	0,97 % de Pd/0,29 % de V/0,29 % de Ga-HT-4	5	25,9	1,9	0,5	0,2	14,8	6,5

Tabla 3. Actividad catalítica de diferentes óxidos metálicos mixtos en la transformación de n-butanol bajo atmósfera de nitrógeno.

- 5 El resto de los productos hasta el 100 % comprenden principalmente 3-metil-2-butanona, butanoato de butilo, éter n-butílico, 4-metil-2-hexanona, 1,1-dibutoxibutano.

10 Estos resultados muestran que el catalizador de la invención con n-butanol como reactivo no produce 1-octanol en un alto porcentaje. Por tanto, se muestra que se requieren n-hexanol y etanol para obtener altos rendimientos de 1-octanol.

Además, el porcentaje de productos ramificados obtenido es mayor si ni se usa n-hexanol ni etanol.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de obtención de 1-octanol que comprende una etapa de contacto entre etanol, n-hexanol y un catalizador, en el que dicho catalizador  
5 comprende:

i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M1 es al menos un metal divalente seleccionado de Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca;  
10

M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y Ga;

ii) un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re; y

15 iii) opcionalmente, comprende V;

con la condición de que el catalizador comprenda al menos V, Ga o cualquiera de sus combinaciones.

20 2. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde el catalizador se obtiene mediante un procedimiento que comprenden las siguientes etapas:

a) descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita con la fórmula

25  $[M1_{(1-x)}M2_x(OH)_2][A^{m-}_{(x/m)} \cdot nH_2O]$ , en la que:

M1 y M2 se definen en la reivindicación 1,

A es al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-  
30 toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II),

x es un valor superior a 0 e inferior a 1; m es un número entero entre 1 y 4; y n es superior a 0;

b) adición al óxido metálico obtenido en la etapa a) de:

al menos un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re; y  
opcionalmente, V;

5 con la condición de que el catalizador comprenda V, Ga o cualquiera de sus  
combinaciones.

3. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la hidrotalcita se  
obtiene por la co-precipitación de compuestos de M1 y M2.

10 4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
donde M1 es Mg.

15 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
donde M2 comprende Al, Ga o cualquiera de sus combinaciones, preferentemente M2  
comprende Al o Al y Ga.

6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
donde el catalizador comprende V.

20 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, donde la  
descomposición térmica de hidrotalcita se realiza por medio de calcinación bajo  
atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquier mezcla de los mismos a un rango de  
temperatura de entre 250 °C y 650 °C, preferentemente entre 350 °C y 550 °C.

25 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, donde A  
es al menos un anión seleccionado de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{OH}^-$ .

30 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores,  
donde el V y/o el metal noble se añaden al óxido metálico por impregnación húmeda,  
impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación.

10. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde tras la adición del  
metal noble, se produce una etapa de calcinación y una etapa de reducción posterior a  
dicha calcinación.

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contacto entre el etanol, el n-hexanol y el catalizador se realiza a una presión de hasta 120 bar, preferentemente entre 20 y 80 bar.

5

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contacto entre el etanol, el n-hexanol y el catalizador se realiza bajo atmósfera de nitrógeno, argón, hidrógeno o cualquier mezcla de los mismos, preferentemente en una atmósfera de nitrógeno y de hidrógeno.

10

13. Procedimiento de obtención de un catalizador, que comprende las siguientes etapas:

a) descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita con la fórmula

15  $[M1_{(1-x)} M2_x (OH)_2][A^{m-}_{(x/m)} \cdot nH_2O]$ , para obtener un óxido metálico, en la que:

M1 es al menos un metal divalente seleccionado de Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca;

M2 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y Ga; y

A es al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-  
20 toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II),

x es un valor superior a 0 e inferior a 1; m es un número entero entre 1 y 4; y n es superior a 0,

25

b) adición de V y de al menos un metal noble seleccionado de Pd, Pt, Ru, Rh y Re al sólido obtenido en la etapa previa.

14. El procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque comprende además una etapa (a') antes de la etapa (a), en la que la hidrotalcita se  
30 sintetiza por la co-precipitación de compuestos de M1 y M2.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, donde la descomposición térmica de la etapa (a) es calcinación en una atmósfera de oxígeno, nitrógeno o cualquier mezcla de los mismos a una temperatura que oscila entre 250 °C

y 650 °C, preferentemente entre 350 °C y 550 °C.

- 5 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, donde la adición de V y/o la adición del metal noble de la etapa (b) se realiza por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación.
17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde M1 es Mg.
- 10 18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, donde M2 comprende Al, Ga o cualquiera de sus combinaciones, preferentemente M2 comprende Al y Ga.
- 15 19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, donde A es al menos un anión seleccionado de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{OH}^-$ .
- 20 20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19, donde el metal noble que se añade en la etapa (b) es Pd.
- 20 21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 20, que además comprende una etapa (c), posterior a (b), en la que el producto obtenido en la etapa (b) se calcina.
- 25 22. El procedimiento según la reivindicación anterior, que además comprende una etapa de reducción (d), posterior a (c).
23. Un catalizador obtenido mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 22.
- 30 24. Uso del catalizador según la reivindicación anterior, para obtener 1-octanol.

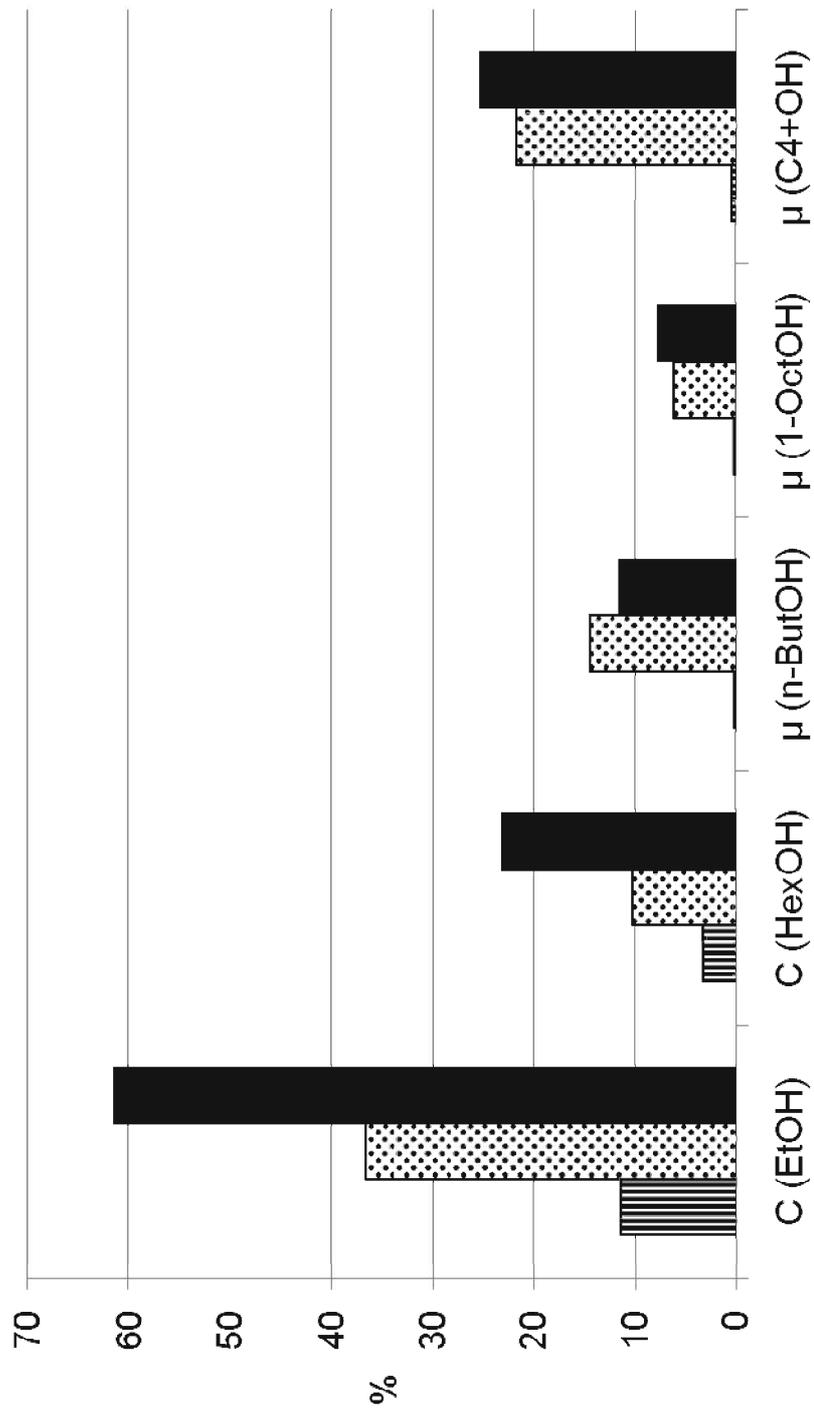


FIG. 1

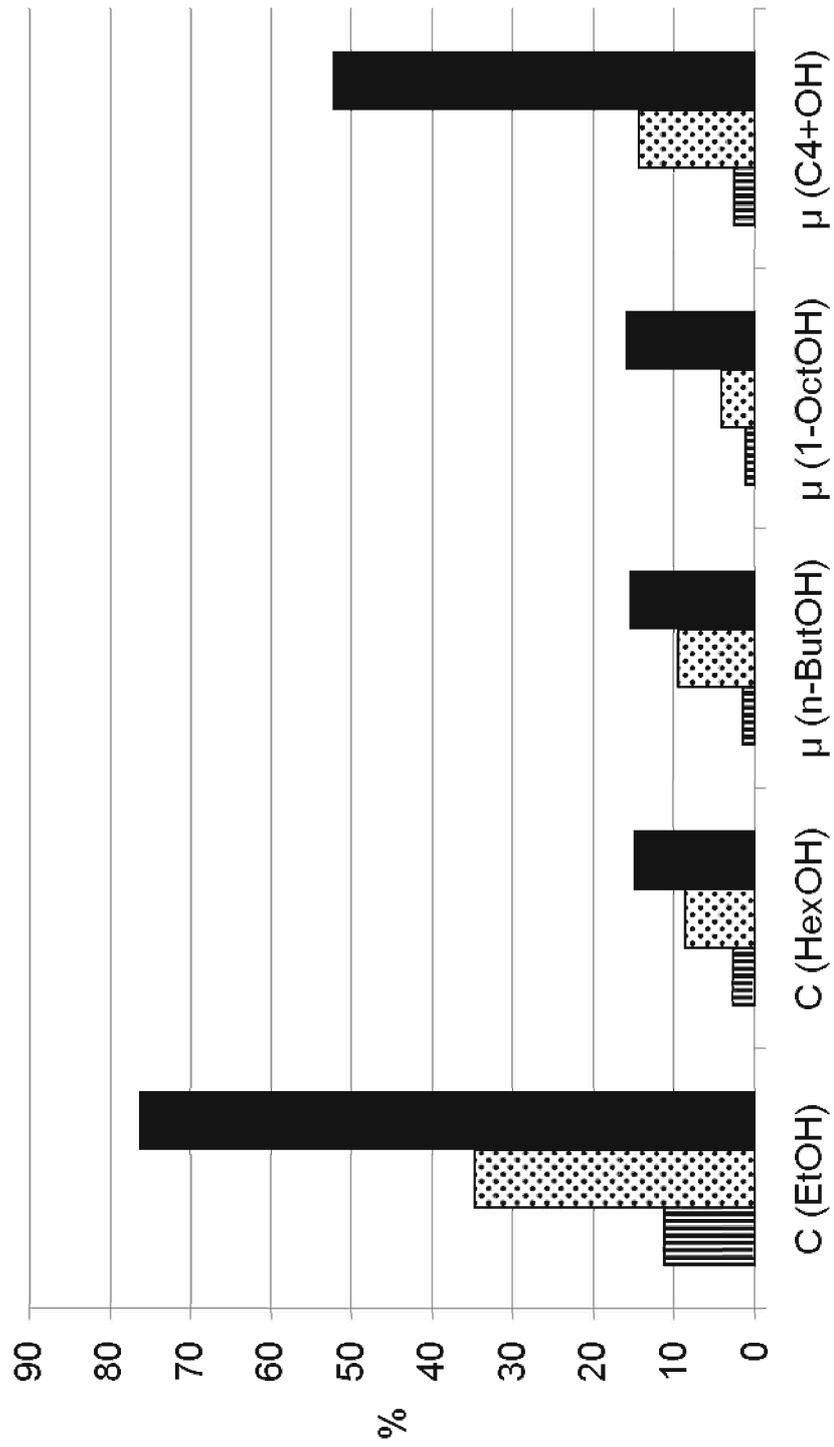


FIG. 2

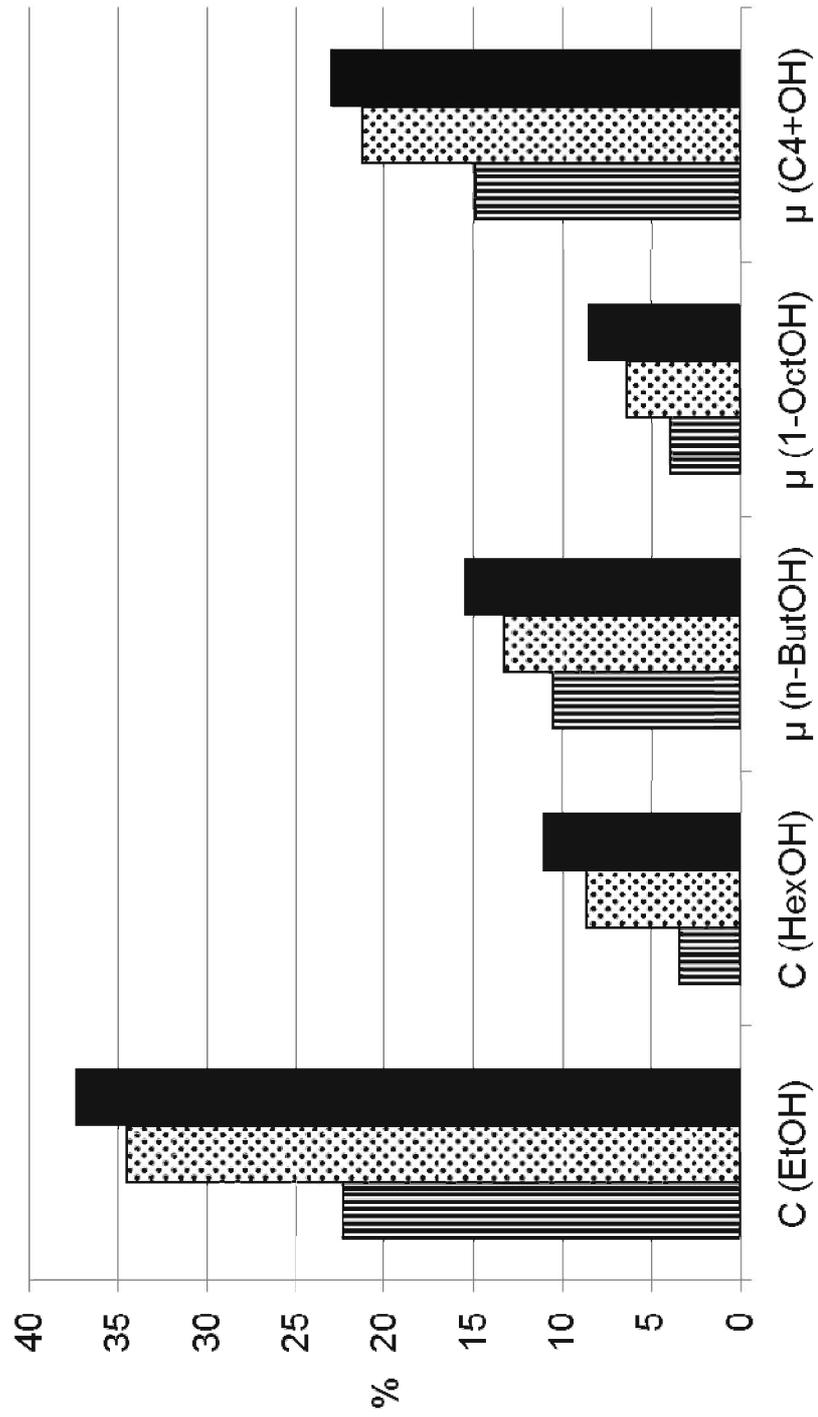


FIG. 3

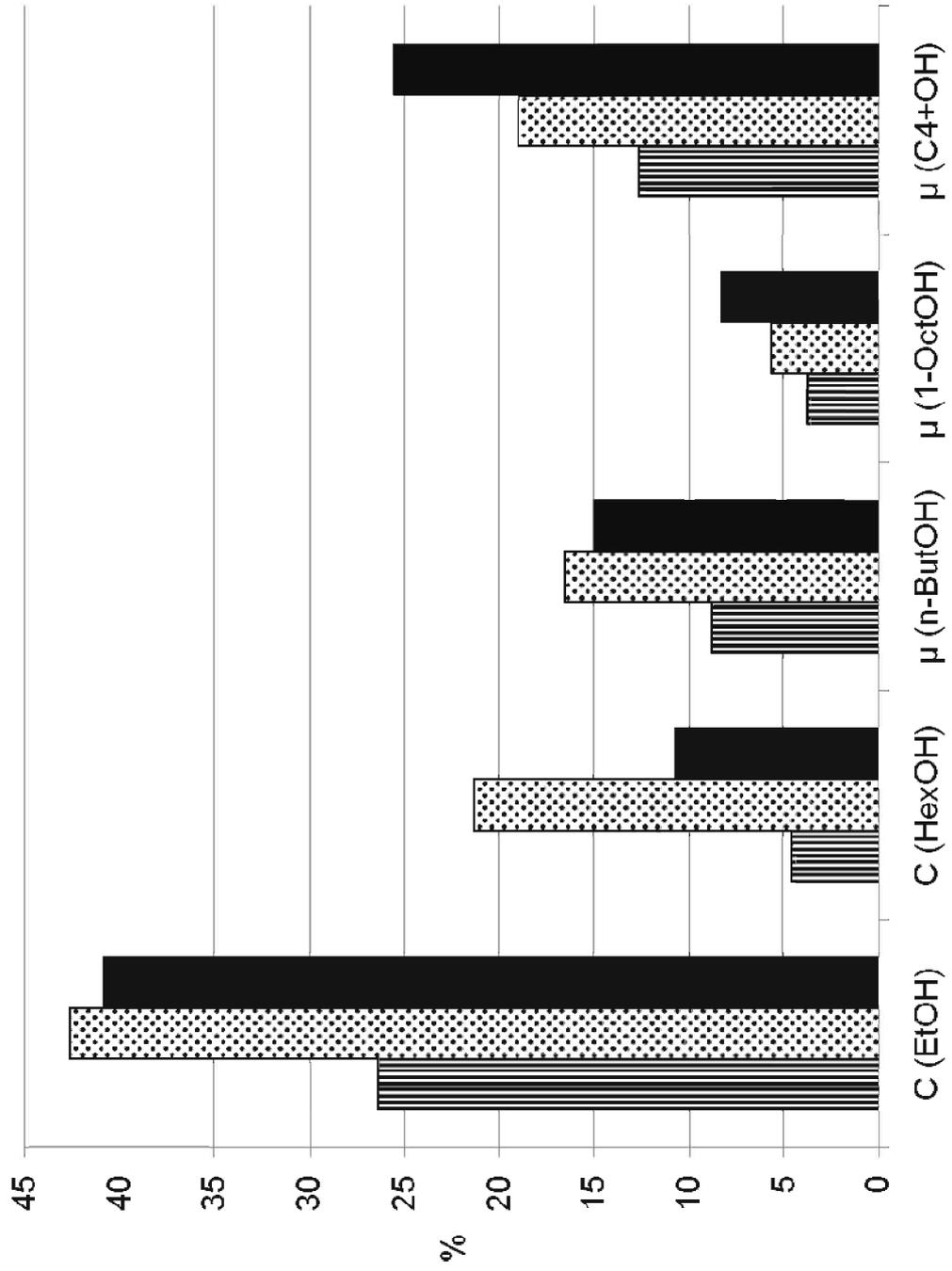


FIG. 4



②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201431672

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 14.11.2014

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 2679303 A1 (ABENGOA BIOENERGIA NUEVAS TECNOLOGIAS S A) 01.01.2014, párrafos [0010-0017]; ejemplos 6-12.	1-5
X	EP 2679304 A1 (ABENGOA BIOENERGIA NUEVAS TECNOLOGIAS S A) 01.01.2014, ejemplos 6-12.	1-5
A	WEGRZYN, Agnieszka, et al. Nanostructured V-containing hydrotalcite-like materials obtained by non-stoichiometric anion exchange as precursors of catalysts for oxidative dehydrogenation of n-butane. Catalysis today, 2006, vol. 116, no 1, p. 74-81; apartado Experimental.	1-24
A	KRASNOBAEVA, O. N., et al. Gallium-containing catalysts for oxidative dehydrogenation of organic compounds. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013, vol. 58, no 6, p. 644-649; apartado RESULTS AND DISCUSSION.	1-24
A	US 2014235901 A1 (GADEWAR SAGAR B et al.) 21.08.2014	1-24

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
17.04.2015

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C29/34** (2006.01)

**B01J21/00** (2006.01)

**B01J23/22** (2006.01)

**B01J23/825** (2006.01)

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

C07C, B01J

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.04.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 6-24	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 6-24	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-5	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 2679303 A1 (ABENGOA BIOENERGIA NUEVAS TECNOLOGIAS S A)	01.01.2014
D02	EP 2679304 A1 (ABENGOA BIOENERGIA NUEVAS TECNOLOGIAS S A)	01.01.2014

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la presente invención es un procedimiento de obtención de 1-octanol basado en el uso de un catalizador de fórmula  $[M1_{(1-x)}M2_x(OH)_2][A_{m-(x/m)}nH_2O]$ , el procedimiento de obtención de dicho catalizador y el uso del catalizador para la obtención de 1-octanol.

El documento D01 describe a un catalizador óxido metálico para la obtención de alcoholes superiores, derivado de una hidrotalcita, que comprende Ga con fórmula  $[M1_{(1-x)}M2_x(OH)_2][A_{m-(x/m)}nH_2O]$  donde M1 es Mg, M2 es Al y A es al menos un anión seleccionado de hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfato, p-toluensulfato, fenóxido, alcóxido, carbonato, sulfato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II), x es un valor superior a 0 e inferior a 1; m es un número entero entre 1-4 y n es superior a 0.

A su vez, el procedimiento de obtención del mismo que comprende la descomposición térmica total o parcial de la hidrotalcita de fórmula  $[M1_{(1-x)}M2_x(OH)_2][A_{m-(x/m)}nH_2O]$  y la adición de un metal noble seleccionado entre Pd, Pt, Ru, Rh y Re (párrafos [0010]-[0017], ejemplos 6-12).

El documento D02, relativo a un procedimiento de obtención de alcoholes superiores en presencia de un catalizador óxido metálico derivado de hidrotalcita que contiene Ga y un metal noble, describe la preparación de varios catalizadores derivados de la hidrotalcita (HT-4 donde la relación Mg/Al molar es igual a 4).

En concreto, dicha preparación comprende un proceso de coprecipitación estándar utilizando dos soluciones. Una de las cuales contiene 29.89 g de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 10.90 g de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y 0.06 g de  $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  disueltos en 55.18 g de agua con una concentración molar de (Al+M+Ga) de 1.5. La segunda solución contiene 12.52 g de NaOH y 10.52 g de  $Na_2CO_3$  en 72.6 g de agua y se utiliza para conseguir la adecuada precipitación de las especies Mg, Al y Ga aun pH fijo (pH=13). EL gel resultante se envejece a temperatura ambiente, se filtra, se lava y se seca a 60°C y se calcina a 450°C. Finalmente la incorporación del metal noble (Pd o Pt) se realiza por el método de impregnación húmeda a volumen incipiente (Ejemplos 6-12).

Así por tanto, el objeto de las reivindicaciones 1-5 es conocido de los documentos D01-D02.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.

Ninguno de los documentos D01-D02 ni cualquier combinación relevante de los mismos divulga un catalizador derivado de una hidrotalcita con fórmula  $[M1_{(1-x)}M2_x(OH)_2][A_{m-(x/m)}nH_2O]$  que comprenda un metal noble y una combinación de Ga y V. Así como tampoco, divulga el uso del mismo en procesos de obtención de n-octanol.

Además, dicho catalizador no sería obvio para un experto en la materia a partir de los documentos citados.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 6-24 es nuevo e implica actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.)