

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 963**

21 Número de solicitud: 201630680

51 Int. Cl.:

**C07C 31/125** (2006.01)

**B01J 23/76** (2006.01)

**B01J 23/84** (2006.01)

**B01J 23/889** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**26.05.2016**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**27.12.2017**

56 Se remite a la solicitud internacional:

**PCT/ES2017/070357**

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 dos catalizadores A y B, donde el catalizador A comprende un óxido metálico que comprende Ga y un metal noble y el catalizador B comprende un óxido metálico que comprende Cu, Ni o cualquiera de sus mezclas.

ES 2 647 963 A1

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

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de 1-octanol usando dos catalizadores A y B, el catalizador A tipo óxido metálico que comprende un metal noble y galio, y un catalizador B, tipo óxido metálico que comprende Cu, Ni o cualquiera de sus mezclas. Por tanto, la presente invención pertenece al campo de los procedimientos catalíticos para obtener alcoholes superiores.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

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. Apesteguía, *J. Catal.* 178, 499-510, 1998).

15

20

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, 409, 2003; X. Jiang, Z. Du, documento CN101530802, 2009), entre otros.

25

30

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. Asimismo, 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 mediante 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 para la mejora de 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 EP2679303A1 describen un procedimiento de obtención de un catalizador del tipo  
5 óxido metálico que comprende galio y un metal noble para el procedimiento de convertir alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 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. La solicitud WO2016075353 se refiere a un catalizador tipo óxido metálico que comprende galio o galio y vanadio para la  
10 obtención de 1-octanol.

Se ha descubierto que precisamente este tipo de catalizador usado conjuntamente con un catalizador tipo óxido metálico que comprende Ni, Cu o cualquiera de sus mezclas, lleva a la producción de alcoholes superiores, principalmente 1-octanol,  
15 cuando se pone en contacto con etanol y n-hexanol.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de 1-octanol a partir de etanol y n-hexanol en presencia de dos catalizadores A y B, dos catalizadores  
20 basados en óxido metálico donde A comprende Ga y un metal noble y donde B comprende Ni, Cu o cualquiera de sus mezclas. Asimismo, la presente invención también se refiere al uso de dichos catalizadores para la obtención de octanol.

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

- el rendimiento de alcoholes superiores es superior cuando se usan los dos catalizadores A y B, en comparación con el uso de dichos catalizadores por separado,
- 30 - son más selectivos hacia la producción de alcoholes lineales y reducen la cantidad de alcoholes ramificados;
- sólo el catalizador A requiere de metal noble, lo que supone un ahorro en la cantidad necesaria de estos metales;

- para producir la misma cantidad de alcoholes lineales será necesario menor masa de catalizador en una aplicación industrial;

5 - se obtienen elevados rendimientos a alcoholes superiores trabajando a temperaturas  $\leq 250^{\circ}\text{C}$  y presiones menores a 40 bares, incluso en ausencia de  $\text{H}_2$ .

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  
10 y dos catalizadores A y B, donde el catalizador A comprende:

i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M1 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente M1 es un metal  
15 divalente seleccionado de entre Mg, Ca y cualquiera de sus mezclas, más preferiblemente M1 es Mg.

M2 es Ga trivalente; y

ii) un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de  
20 sus mezclas;

y el catalizador B comprende un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas,  
25

M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y cualquiera de sus mezclas,

con la condición de que el catalizador B comprenda al menos Cu, Ni o cualquiera de sus combinaciones, donde el Ni comprende Ni divalente, trivalente o cualquiera de sus  
30 mezclas.

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

Los catalizadores A y B se pueden mezclar físicamente de manera previa a su contacto con el etanol y el n-hexanol.

5 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el óxido metálico del catalizador A además comprende un metal M5, donde M5 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni, preferiblemente M5 comprende Al, más preferiblemente M5 es Al.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el catalizador A se obtiene mediante un procedimiento que comprenden las siguientes etapas:

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

15  $[M1_{1-(x+y)}M2_y M5_x (OH)_2][Q_A^{m-}{}_{(x+y)/m} \cdot nH_2O]$ , donde:

M1, M2 y M5 han sido definidos anteriormente,

$Q_A$  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),

20 x es un valor entre 0 y 0,5; y es un valor entre 0,00001 y 0,49; m es un número entero entre 1 y 4; y n es mayor que 0, preferiblemente n es un valor entre 1 y 100, y más preferiblemente entre 1 y 20;

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

un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de sus mezclas.

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

30

“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.

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.

La combinación de un catalizador A y un catalizador B, proporcionan mayores rendimientos de 1-octanol en una atmósfera de nitrógeno que si se utiliza únicamente un catalizador A o un catalizador B. Es decir, existe una sinergia en el uso combinado de los dos catalizadores.

Con respecto al anión,  $Q_A$  es preferentemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$  y  $SO_4^{2-}$ ; aún más preferentemente,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$  y  $OH^-$ .

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la hidrotalcita  $HT_A$  se obtiene por la co-precipitación de compuestos de M1, M2 y M5.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M1 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Ca y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente M1 es Mg.

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, al menos un compuesto de M2 y al menos un compuesto de M5. 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 entre carbonato, bicarbonato e 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 disolución de al menos un compuesto de M1, al menos un compuesto de M2 y al menos un compuesto de M5. Por compuestos de M1, M2 y M5 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, M2 y M5 solubles pueden ser nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y, en general, oxoácidos que comprenden M1, M2 o M5; 10 preferentemente, los compuestos de M1, M2 y M5 solubles son nitratos.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el catalizador B se obtiene mediante un procedimiento que comprende una etapa de descomposición 15 térmica total o parcial de una hidrotalcita  $HT_B$  con la fórmula:

$[M_{3(1-z)}M_{4z}(OH)_2][Q_B^{p-}{}_{(z/n)} \cdot rH_2O]$ , en la que:

M3 y M4 han sido definidos anteriormente,

20  $Q_B$  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),

z es un valor superior a 0 e inferior a 1, preferiblemente z es un valor entre 0,1 y 0,8; p es un número entero entre 1 y 4; y r es superior a 0, preferiblemente r es un valor entre 1 y 100, y más preferiblemente entre 1 y 20.

25

Con respecto al anión,  $Q_B$  es preferentemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$  y  $SO_4^{2-}$ ; aún más preferentemente,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$  y  $OH^-$ .

30 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la hidrotalcita  $HT_B$  se obtiene por la co-precipitación de compuestos de M3 y M4.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Ca, Cu, Ni y cualquiera de sus mezclas,



preferiblemente M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Cu, Ni y cualquiera de sus mezclas.

5 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, Ni y cualquiera de sus mezclas. Más preferiblemente M4 es Al.

10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el catalizador B comprende Cu y Ni. El Ni puede ser tanto divalente como trivalente, preferiblemente el Ni es divalente. Preferiblemente el catalizador B comprende Mg, Al, Cu y Ni.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, si el catalizador B sólo tiene Ni, la concentración de Ni es de entre 0,1% a 10% en peso respecto al total del catalizador B. En otra realización del primer aspecto de la presente invención, si el catalizador sólo tiene Cu, la concentración de Cu es de entre 0,1% a 10% en peso con respecto al peso total del catalizador B. En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la suma de las concentraciones de Cu y Ni es de entre 0,2% a 10% en peso respecto al total del catalizador B. Estos porcentajes se refieren según a peso de Cu y/o Ni no en peso de óxidos equivalentes.

20 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la relación molar  $(Mg+Cu+Ni/Al)$  es de entre 1 y 6, preferiblemente de entre 2 y 5.

25 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 M3 y al menos un compuesto de M4. 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 entre carbonato, bicarbonato e 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 disolución de al menos un compuesto de M3 y al menos un compuesto de M4. Por compuestos de M3 y M4 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 M3 y M4 solubles pueden ser nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y, en general, oxoácidos que comprenden M3 o 10 M4; preferentemente, los compuestos de M3 y M4 solubles son nitratos.

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 15 (XRD), mientras que la composición (cantidad y tipo de constituyente) de las hidrotalcitas o los óxidos mixtos correspondientes obtenidos por la descomposición térmica de las hidrotalcitas anteriormente mencionadas puede determinarse por medio de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) y análisis químico, entre otros.

20

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la relación en peso de los catalizadores A y B es de entre 1:10 a 10:1, preferiblemente es de 1:5 a 5:1, y más preferiblemente es 1:1.

25

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la descomposición térmica de las hidrotalcitas HT<sub>A</sub> y HT<sub>B</sub> 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 las hidrotalcitas se realiza preferentemente durante un 30 intervalo de 0,5 a 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas. Este procedimiento puede realizarse calentando las hidrotalcitas 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 primer aspecto de la presente invención, el metal noble del catalizador A se añade al óxido metálico por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, preferentemente 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.

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

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

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el catalizador A se obtiene mediante un procedimiento que comprenden las siguientes etapas:

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

$[M1_{1-(x+y)}M2_y M5_x (OH)_2][Q_A^{m-}{}_{(x+y)/m} \cdot nH_2O]$ , donde:

M1, M2 y M5 han sido definidos anteriormente, preferiblemente M1 es Mg, M5 es Al;  $Q_A$  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), preferentemente,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{OH}^-$ ; x es un valor entre 0 y 0,5; y es un valor entre 0,00001 y 0,49; m es un número entero entre 1 y 4; y n es mayor que 0, preferiblemente n es un valor entre 1 y 100, y más preferiblemente entre 1 y 20;

b) adición al óxido metálico obtenido en la etapa a) de:  
un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente Pd;

10 y

el catalizador B se obtiene mediante un procedimiento que comprende una etapa de descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita  $\text{HT}_B$  con la fórmula:

$[\text{M}_3(1-z)\text{M}_4z(\text{OH})_2][\text{Q}_B^{p-} (z/n) \cdot r\text{H}_2\text{O}]$ , en la que:

15 M3 y M4 han sido definidos anteriormente, preferiblemente M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Cu, Ni y cualquiera de sus mezclas, M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, Ni y cualquiera de sus mezclas;

20  $\text{Q}_B$  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), preferentemente,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{O}_2^-$  y  $\text{OH}^-$ ; z es un valor superior a 0 e inferior a 1, preferiblemente z es un valor entre 0,1 y 0,8; p es un número entero entre 1 y 4; y r es superior a 0, preferiblemente r es un valor entre 1 y 100, y más preferiblemente entre 1 y 20.

25

Con respecto al anión,  $\text{Q}_B$  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  $\text{OH}^-$ .

30

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, tras la adición del metal noble del catalizador A, 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 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 HT<sub>A</sub> 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 amoniaco. 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 primer aspecto de la presente invención, tras la adición del metal noble del catalizador A, hay una etapa de calcinación y una etapa de reducción posterior a dicha calcinación.

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 del catalizador A.

En otra realización preferida del primer aspecto de la presente invención, tras la adición de metal noble del catalizador A, hay una etapa de calcinación de los catalizadores A y B, y una etapa de reducción tras la calcinación de los catalizadores A y B.

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 puede realizarse en una etapa previa a la

introducción del catalizador en el reactor catalítico o puede tener lugar inmediatamente antes de la etapa de contacto con el reactivo, es decir con el etanol y hexanol, dentro del mismo reactor.

5 En otra realización preferida del primer aspecto de la invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B 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.

10

En la realización particular del primer aspecto de la invención, el reactor es un reactor discontinuo, el contacto entre el reactivo y los catalizadores A y B se realiza a una temperatura que oscila entre 50 °C y 450 °C, preferentemente entre 130 °C y 350 °C. En este procedimiento, la relación en peso entre el reactivo y los catalizadores es preferentemente entre 2 y 200, preferentemente entre 5 y 100. Además, se realiza durante un intervalo de tiempo que oscila entre 2 minutos y 200 horas, preferentemente entre 1 hora y 100 horas.

15

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

20

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B 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.

25

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso de los catalizadores A y B, donde el catalizador A comprende:

30

i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M1 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas,

M2 es Ga trivalente; y

ii) un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de sus mezclas;

5

y el catalizador B comprende un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas,

10

M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y cualquiera de sus mezclas,

con la condición de que el catalizador B comprenda al menos Cu, Ni o cualquiera de sus combinaciones;

15

para obtener 1-octanol.

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, el óxido metálico del catalizador A además comprende un metal M5, donde M5 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni, preferiblemente M5 comprende Al, más preferiblemente M5 es Al.

20

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el catalizador A se obtiene mediante un procedimiento que comprenden las siguientes etapas:

25

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

$[M1_{1-(x+y)}M2_y M5_x (OH)_2][Q_A^{m-}{}_{(x+y)/m} \cdot nH_2O]$ , donde:

30

M1, M2 y M5 han sido definidos anteriormente,

$Q_A$  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 entre 0 y 0,5; y es un valor entre 0,00001 y 0,49; m es un número entero entre 1 y 4; y n es mayor que 0, preferiblemente n es un valor entre 1 y 100, y más preferiblemente entre 1 y 20.

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

5 un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de sus mezclas.

Con respecto al anión,  $Q_A$  es preferentemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $C_6H_5COO^-$  y  $SO_4^{2-}$ ; aún más preferentemente,  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$  y  $OH^-$ .

10

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la hidrotalcita  $HT_A$  se obtiene por la co-precipitación de compuestos de M1, M2 y M5.

15

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M1 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Ca y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente M1 es Mg.

20

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, al menos un compuesto de M2 y al menos un compuesto de M5.

25

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 entre carbonato, bicarbonato e 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.

30

Preferentemente, antes de la precipitación de dichos compuestos, hay disolución de al menos un compuesto de M1, al menos un compuesto de M2 y al menos un compuesto de M5. Por compuestos de M1, M2 y M5 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, M2 y M5 solubles pueden ser nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y, en general, oxoácidos que comprenden M1, M2 o M5; 5 preferentemente, los compuestos de M1, M2 y M5 solubles son nitratos.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el catalizador B se obtiene mediante un procedimiento que comprenden una etapa de descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita HT<sub>B</sub> con la fórmula:

10  $[M3_{(1-z)}M4_z(OH)_2][Q_B^{p-}{}_{(z/n)} \cdot rH_2O]$ , en la que:

M3 y M4 han sido definidos anteriormente,

Q<sub>B</sub> 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, 15 hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II),

z es un valor superior a 0 e inferior a 1, preferiblemente z es un valor entre 0,1 y 0,8; p es un número entero entre 1 y 4; y r es superior a 0, preferiblemente r es un valor entre 1 y 100, y más preferiblemente entre 1 y 20.

20 Con respecto al anión, Q<sub>B</sub> es preferentemente al menos un anión seleccionado de la lista que comprende CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; aún más preferentemente, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> y OH<sup>-</sup>.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la hidrotalcita HT<sub>B</sub> 25 se obtiene por la co-precipitación de compuestos de M3 y M4.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Ca, Cu, Ni y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Cu, Ni y 30 cualquiera de sus mezclas.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, Ni y cualquiera de sus mezclas. Más preferiblemente M4 es Al.

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el catalizador B comprende Cu y Ni. El Ni puede ser tanto divalente como trivalente, preferiblemente el Ni es divalente. Preferiblemente el catalizador B comprende Mg, Al, Cu y Ni.

5

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, si el catalizador B sólo tiene Ni, la concentración de Ni es de entre 0,1% a 10% en peso respecto al total del catalizador B. En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, si el catalizador sólo tiene Cu, la concentración de Cu es de entre 0,1% a 10% en peso con respecto al peso total del catalizador B. En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la suma de las concentraciones de Cu y Ni es de entre 0,2% a 10% en peso respecto al total del catalizador B. Estos porcentajes se refieren según a peso de Cu y/o Ni no en peso de óxidos equivalentes.

10

15

En una realización del segundo aspecto de la presente invención, la relación molar (Mg+Cu+Ni/Al) es de entre 1 y 6, preferiblemente de entre 2 y 5.

20

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 M3 y al menos un compuesto de M4. 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 entre carbonato, bicarbonato e 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.

25

30

Preferentemente, antes de la precipitación de dichos compuestos, hay disolución de al menos un compuesto de M3 y al menos un compuesto de M4. Por compuestos de M3 y M4 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 M3 y M4 solubles pueden ser nitratos, haluros, sulfatos, carboxilatos y, en general, oxoácidos que comprenden M3 o M4; preferentemente, los compuestos de M3 y M4 solubles son nitratos.

5

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la relación en peso de los catalizadores A y B es de entre 1:10 a 10:1, preferiblemente es de 1:5 a 5:1, y más preferiblemente es 1:1.

10

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, la descomposición térmica de las hidrotalcitas HT<sub>A</sub> y HT<sub>B</sub> 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 las hidrotalcitas se realiza preferentemente durante un

15

intervalo de 0,5 a 48 horas, preferentemente entre 1 y 24 horas. Este procedimiento puede realizarse calentando las hidrotalcitas 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.

20

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.

25

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el metal noble del catalizador A se añade al óxido metálico por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación, preferentemente 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.

30

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

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

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, tras la adición del metal noble del catalizador A, 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 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 HT<sub>A</sub> 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 una realización preferida del segundo 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 del catalizador A. 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, es decir con el etanol y hexanol.

5

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

10

En otra realización preferida del segundo aspecto de la invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B 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 segundo aspecto de la invención, el reactor es un reactor discontinuo, el contacto entre el reactivo y los catalizadores A y B se realiza a una temperatura que oscila entre 50 °C y 450 °C, preferentemente entre 130 °C y 350 °C. En este procedimiento, la relación en peso entre el reactivo y los catalizadores es preferentemente entre 2 y 200, preferentemente entre 5 y 100. Además, se realiza durante un intervalo de tiempo que oscila entre 2 minutos y 200 horas, preferentemente entre 1 hora y 100 horas.

20

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B se realiza a una presión de hasta 120 bar, preferentemente entre 20 y 80 bar.

25

En otra realización del segundo aspecto de la presente invención, el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B 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.

30

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.

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

**Fig. 1.** Muestra una gráfica comparativa de las actividades catalíticas (conversiones de EtOH y HexOH y rendimientos a n-ButOH, 1-OctOH y a la suma de C<sub>4+</sub>OH) de catalizadores basados en distintos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas (Ejemplos 3 a 7) en una atmósfera de N<sub>2</sub>. %: porcentaje de conversión o rendimiento, como se indica en el eje x; C<sub>EtOH</sub>: conversión de etanol, C<sub>HexOH</sub>: conversión de n-hexanol, r<sub>ButOH</sub>: rendimiento a n-ButOH; r<sub>OctOH</sub>: rendimiento a 1-octanol; r<sub>C4+OH</sub>: rendimiento a alcoholes C<sub>4+</sub>; E3, ejemplo 3 (0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1); E4, ejemplo 4 (0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4); E5, ejemplo 5 (2,5%Cu/HT-4); E6, ejemplo 6 (2,5%Ni-HT-4); E7, ejemplo 7 (0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4).

**Fig. 2.** Muestra una gráfica comparativa de las actividades catalíticas (conversiones de EtOH y HexOH y rendimientos a n-ButOH, 1-OctOH y a la suma de C<sub>4+</sub>OH) de mezclas físicas de catalizadores basados en distintos óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas (Ejemplos 3+7, 4+7, 4+5 y 4+6) en una atmósfera de N<sub>2</sub>. %: porcentaje de conversión o rendimiento, como se indica en el eje x; C<sub>EtOH</sub>: conversión de etanol, C<sub>HexOH</sub>: conversión de n-hexanol, r<sub>ButOH</sub>: rendimiento a n-ButOH; r<sub>OctOH</sub>: rendimiento a 1-octanol; r<sub>C4+OH</sub>: rendimiento a alcoholes C<sub>4+</sub>; E3, ejemplo 3 (0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1); E4, ejemplo 4 (0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4); E5, ejemplo 5 (2,5%Cu/HT-4); E6, ejemplo 6 (2,5%Ni-HT-4); E7, ejemplo 7 (0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4).

**Fig. 3.** Muestra una gráfica comparativa de las actividades catalíticas (rendimientos a 1-OctOH y a la suma de C<sub>4</sub>+OH) de mezclas físicas en distintas proporciones o relaciones de los catalizadores de los Ejemplos 3 y 7 en una atmósfera de N<sub>2</sub>. %: porcentaje de rendimiento; r(OctOH): rendimiento en 1-octanol; r( $\Sigma$ C<sub>4</sub>+OH): rendimiento a la suma de C<sub>4</sub>+OH (en puntos); g cat; cantidad en gramos de catalizador del Ejemplo 3 (0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1) + cantidad en gramos de catalizador del Ejemplo 7 (0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4).

### Ejemplos

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 en su estructura utilizados conjuntamente con catalizadores derivados de hidrotalcita que comprenden Cu, Ni o cualquiera de sus mezclas en la obtención de 1-octanol.

15

#### **Ejemplo 1. Síntesis del catalizador 0,16%Ga-HT-1**

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 18,50 g de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 26,75 g de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 0,06 g de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, disueltos en 50,61 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de (Al + Mg + Ga) de 1,5. La segunda disolución contuvo 14,40 g de NaOH y 10,40 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en 70,83 g de agua Milli-Q, y se usó para 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 detectó en el líquido filtrado (a pH  $\approx$  7). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a 60 °C durante 14-16 h. La hidrotalcita (Ga-HT-1) obtenida se calcinó en aire a 450°C durante 3-4 h, para obtener un óxido mixto con una relación molar de Mg/Al  $\approx$  1,48, un contenido de Ga del 0,16 % en peso (medido por análisis químico e ICP-MS) y un área superficial (método BET) de 319 m<sup>2</sup>/g.

20  
25  
30

#### **Ejemplo 2. Síntesis del catalizador 0,29%Ga-HT-4**

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 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 detectó en el líquido filtrado (a  $\text{pH} \approx 7$ ). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a 60 °C durante 14-16 h. La hidrotalcita (Ga-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 Ga del 0,29 % en peso (medido por análisis químico e ICP-MS) y un área superficial (método BET) de 262 m<sup>2</sup>/g.

### **Ejemplo 3. Síntesis del catalizador 0,63%Pd/0,16%Ga-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 Ga-HT-1 se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando, en este caso, 0,025 g de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 2,000 g de agua Milli-Q, para impregnar 1,003 g de 0,16 % de Ga-HT-1. 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  $\text{H}_2$  durante 3 h antes de la aplicación catalítica del mismo. El material Pd/0,16%Ga-HT-1 resultante, caracterizado por análisis químico e ICP-MS, contuvo  $\approx 0,63$  % en peso de Pd.

### **Ejemplo 4. Síntesis del catalizador 0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4**

Se preparó a partir del material preparado como se ha descrito en el Ejemplo 2, en el que la incorporación de Pd (0,3 % en peso, teórico) en el material Ga-HT-4 se realizó por medio del procedimiento de impregnación a humedad incipiente, usando, en este



caso, 0,008 g de  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  disuelto en 1,800 g de agua Milli-Q, para impregnar 1,011 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; después se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h, y, posteriormente, se redujo a 350 °C en una atmósfera de  $\text{H}_2$  durante 3 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  $\approx 0,24$  % en peso de Pd.

#### **Ejemplo 5. Síntesis del catalizador 2,5%Cu-HT-4**

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 30,01 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10,16 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 0,58 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 57,01 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de (Al + Mg + Cu) de 1,5. La segunda disolución contuvo 12,80 g de NaOH y 10,37 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 74,58 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  $\approx 13$ . 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  $\approx 3,88$ , un contenido de Cu del 2,5 % en peso, caracterizado por análisis químico e ICP-MS y un área superficial (método BET) de 191  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### **Ejemplo 6. Síntesis del catalizador 2,5%Ni-HT-4**

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 29,29 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10,94 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 0,78 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 56,29 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de (Al + Mg + Cu) de 1,5. La segunda disolución contuvo 12,88 g de NaOH y 10,38 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 74,12 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  $\approx 13$ . 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  $\text{pH} \approx 7$ ). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a 60 °C durante 18 h. La hidrotalcita (Ni-HT-4) obtenida se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h, para obtener un óxido mixto con una relación molar de  $\text{Mg/Al} \approx 3,58$ , un contenido de Ni del 2,5 % en peso, caracterizado por análisis químico e ICP-MS y un área superficial (método BET) de 190  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### 10 **Ejemplo 7. Síntesis del catalizador 0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4**

Se preparó por medio de un procedimiento de co-precipitación estándar usando dos disoluciones. La primera disolución contuvo 29,25 g de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 10,86 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0,28 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  y 0,39 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , disueltos en 55,69 g de agua Milli-Q, con una concentración molar de (Al + Mg + Cu) de 1,5. La segunda disolución contuvo 12,82 g de NaOH y 10,31 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en 72,70 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  $\approx 13$ . 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  $\text{pH} \approx 7$ ). Posteriormente, el sólido se secó en un horno a 60 °C durante 18 h. La hidrotalcita (Cu-Ni-HT-4) obtenida se calcinó en aire a 450 °C durante 3-4 h, para obtener un óxido mixto con una relación molar de  $\text{Mg/Al} \approx 3,99$ , contenidos de Cu y Ni del 0,77 y 0,92 % en peso, respectivamente, caracterizado por análisis químico e ICP-MS y un área superficial (método BET) de 208  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### 30 **Ejemplo 8. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de los Ejemplos 3 a 7 bajo atmósfera de $\text{N}_2$**

Se introdujeron 1750 mg de etanol, 1790 mg de n-hexanol y 350 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 3 a 7 (o mezclas físicas de los mismos) 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 (≈ 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

El rendimiento total de alcoholes C<sub>4+</sub> lineales, en porcentaje molar (Rendimiento de

C<sub>4+</sub>OH lineales), que incluyen n-butanol y 1-octanol, por supuesto, se calculó como:

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

- 5 El rendimiento total de alcoholes C<sub>4+</sub> 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

- 10 De este modo, se obtuvieron los siguientes resultados:

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. EtOH	Conv. n- HexOH	Rdto. n- ButOH	Rdto. 1-OctOH	Rdto. C <sub>4+</sub> OH	
							Lin.	Ram.
3	0,63%Pd/0,16% Ga-HT-1	5	52,3	15,6	22,1	7,60	30,3	2,6
4	0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4	5	41,1	20,2	22,0	6,90	30,0	2,6
5	2,5%Cu/HT-4	5	49,8	19,2	22,5	6,64	29,1	0,9
6	2,5%Ni-HT-4	5	42,1	16,3	9,1	4,30	13,7	0,4
7	0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4	5	51,4	16,2	26,8	8,00	36,8	2,9
3+ 7	0,63%Pd/0,16% Ga-HT-1 (0,25 g) + 0,77%Cu- 0,92%Ni-HT-4 (0,10 g)	5	49,2	17,3	26,3	10,82	39,0	3,6
4+ 5	0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4 (0,20 g) + 2,5%Cu-HT-4 (0,15 g)	5	29,5	9,4	15,0	7,71	24,0	1,9
4+ 6	0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4 (0,20 g) + 2,5%Ni-HT-4 (0,15 g)	5	28,4	13,4	18,0	5,33	23,3	0,7
4+ 7	0,24%Pd/0,29%Ga-HT-4 (0,20 g) + 0,77%Cu- 0,92%Ni-HT-4 (0,15 g)	5	39,7	10,1	23,0	8,56	31,6	2,1

Tabla 1. Actividad catalítica de diferentes óxidos metálicos mixtos y de mezclas físicas de los mismos en la transformación de etanol + n-hexanol bajo atmósfera de nitrógeno.

15

La comparación de los resultados de las mezclas físicas de los catalizadores de los

Ejemplos 3+7, 4+5, 4+6, y 4+7 muestran que los mejores resultados se obtienen con las mezclas de los Ejemplos 3+7 y 4+7. Más aún, estas mezclas de catalizadores muestran resultados superiores a los obtenidos con los catalizadores individuales, lo cual implica que existe un efecto sinérgico y no sólo aditivo con el uso de las mezclas físicas de los catalizadores. En particular, destaca la combinación del catalizador que comprende Ga (Ejemplo 3) con el catalizador del Ejemplo 7 (Cu-Ni-HT-4), que resulta en mayores rendimientos en 1-octanol y, en general, mayor rendimiento en alcoholes C<sub>4+</sub> que los respectivos catalizadores utilizados de forma individual, tal y como se observa en las Figuras 1 y 2.

### **Ejemplo 9. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de los Ejemplos 3 y 7 y de mezclas físicas de los mismos 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 3 y 7 y de mezclas físicas de distintas proporciones de los mismos (sumando siempre un total de 350 mg) en un reactor 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 20 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 (≈ 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.

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:

$$5 \quad (\text{moles iniciales de n-hexanol} - \text{moles finales de n-hexanol}) / (\text{moles iniciales de n-hexanol} * 100)$$

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

$$10 \quad (\text{moles de n-butanol} / \text{moles de productos totales}) * \text{Conv. de EtOH}/100$$

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

$$15 \quad (\text{moles de 1-octanol} / \text{moles de productos totales}) * \text{Conv. de EtOH}/100$$

El rendimiento total de alcoholes C<sub>4+</sub> lineales, en porcentaje molar (Rdto. de C<sub>4+</sub>OH lineales), que incluyen n-butanol y 1-octanol, por supuesto, se calculó como:

$$20 \quad (\text{moles de C}_{4+} \text{ lineales} / \text{moles de productos totales}) * \text{Conv. de EtOH}/100$$

El rendimiento total de alcoholes C<sub>4+</sub> ramificados, en porcentaje molar (Rdto. de C<sub>4+</sub>OH ramificados), se calculó como:

$$25 \quad (\text{moles de C}_{4+} \text{ ramificados} / \text{moles de productos totales}) * \text{Conv. de EtOH}/100$$

De este modo, se obtuvieron los siguientes resultados:

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. EtOH	Conv. n-HexOH	Rdto. n-ButOH	Rdto. 1-OctOH	Rdto. C <sub>4+</sub> OH	
							Lin.	Ram.
3	0,63%Pd/0,16% Ga-HT-1	5	52,3	15,6	22,1	7,60	30,3	2,6
3+7	0,63%Pd/0,16% Ga-HT-1 (0,25 g) + 0,77%Cu- 0,92%Ni-HT-4 (0,10 g)	5	49,2	17,3	26,3	10,82	39,0	3,6

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. EtOH	Conv. n- HexOH	Rdto. n- ButOH	Rdto. 1-OctOH	Rdto. C <sub>4+</sub> OH	
							Lin.	Ram.
3+7	0,63%Pd/0,16% Ga-HT-1 (0,20 g) + 0,77%Cu- 0,92%Ni-HT-4 (0,15 g)	5	58,0	19,9	26,0	13,5	42,3	3,5
3+7	0,63%Pd/0,16% Ga-HT-1 (0,10 g) + 0,77%Cu- 0,92%Ni-HT-4 (0,25 g)	5	51,7	14,6	25,2	11,17	38,5	3,5
7	0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4	5	51,4	16,2	26,8	8,00	36,8	2,9

Tabla 2. Actividad catalítica de los catalizadores 0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1 y 0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4 y de mezclas físicas de distintas proporciones de los mismos en la transformación de etanol + n-hexanol bajo atmósfera de nitrógeno.

5

Si se comparan las mezclas físicas en distintas proporciones de los catalizadores de los Ejemplos 3 y 7, los resultados muestran que se observa un efecto sinérgico y no meramente aditivo con el uso de la mezcla de catalizadores, y que además existe un óptimo en las proporciones de cada uno de los catalizadores. Así, los mayores rendimientos en 1-octanol y, en general, mayor rendimiento en alcoholes C<sub>4+</sub> se observan con la relación en la mezcla de 200 mg del catalizador del Ejemplo 3 (Pd/Ga-HT-1) y 150 mg del catalizador del Ejemplo 7 (Cu-Ni-HT-4), tal y como se observa en la Figura 3. Esto demuestra no sólo el efecto sinérgico de la mezcla de catalizadores respecto a los respectivos catalizadores individuales, si no también que tanto el tipo de catalizador como sus proporciones no son triviales, ni pueden ser calculadas o pre-establecidas de antemano tomando como base los datos obtenidos con cada catalizador individual.

10

15

20

**Ejemplo 10. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de los Ejemplos 3, 5-7 y la mezcla física de los catalizadores de los Ejemplos 3 y 7 bajo atmósfera de H<sub>2</sub> (o N<sub>2</sub>) con etanol solo (sin n-hexanol)**

25

Se introdujeron 3500 mg de etanol y 350 mg de uno de los materiales catalíticos de los Ejemplos 3 y 5 a 7, así como de la mezcla de los Ejemplos 3 (200 mg) y 7 (150 mg) 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 10 bar de H<sub>2</sub> y posteriormente se llevó hasta 24 bar con adición 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.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. EtOH	Rdto. n-ButOH	Rdto. n-HexOH	Rdto. 1-OctOH	Rdto. C <sub>4+</sub> OH	
							Lin.	Ram.
3	0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1	5	11,2	8,8	0,0	0,0	8,8	0,0
5	2,5%Cu/HT-4	5	7,7	5,7	0,8	0,0	6,5	0,0
5	2,5%Cu/HT-4 (Sin H <sub>2</sub> )	5	9,4	4,7	1,5	0,0	6,2	0,0
6	2,5%Ni-HT-4	5	6,9	4,8	0,7	0,0	5,5	0,0
6	2,5%Ni-HT-4 (Sin H <sub>2</sub> )	5	7,8	2,5	1,0	0,0	3,5	0,0
7	0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4	5	10,7	8,4	0,2	0,0	8,6	0,0
3+7	0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1 (0,25 g) + 0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4 (0,10 g)	5	13,2	4,9	7,5	0,33	12,7	0,1

Tabla 3. Actividad catalítica de los catalizadores de los Ejemplos 3, 5-7 y la mezcla de los catalizadores de los Ejemplos 3 y 7 en la transformación de etanol bajo atmósfera de hidrógeno (o nitrógeno).

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



Los resultados obtenidos con la mezcla física de los catalizadores de los Ejemplos 3 y 7 muestran claramente que es posible obtener rendimientos elevados a 1-hexanol (y a la suma de 1-butanol + 1-hexanol) utilizando sólo etanol como reactivo de partida. Sin embargo, estos resultados también muestran que tanto los catalizadores individuales como la mezcla física de los mismos objeto de la presente invención cuando reaccionan con etanol como reactivo no producen 1-octanol en un alto porcentaje. Por tanto, se muestra que se requieren n-hexanol y etanol para obtener altos rendimientos de 1-octanol.

10 **Ejemplo 11. Actividad catalítica comparativa de los catalizadores de los Ejemplos 3, 5, 7 y de la mezcla física de los catalizadores de los Ejemplos 3 y 7 bajo atmósfera de H<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 3, 5 y 7, así como de la mezcla de los Ejemplos 3 (200 mg) y 7 (150 mg) 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 10 bar de H<sub>2</sub> y posteriormente se llevó hasta 24 bar con adición 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.

30 Se obtuvieron los siguientes resultados:

Ej.	Catalizador	T (h)	Conv. n- ButOH	Rdto. butanal	Rdto. aldehídos	Rdto.1- OctOH	Rdto. C <sub>4+</sub> OH	
							Lin	Ram
3	0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1	5	22,2	2,5	1,2	1,1	11,9	3,3
7	0,77%Cu-0,92%Ni-HT-4	5	23,1	4,1	2,1	0,5	10,2	3,5
3+7	0,63%Pd/0,16%Ga-HT-1 (0,25 g) + 0,77%Cu- 0,92%Ni-HT-4 (0,10 g)	5	27,9	2,8	1,8	1,9	13,2	5,4

Tabla 4. Actividad catalítica de los catalizadores de los Ejemplos 3, 7 y de mezclas físicas de los Ejemplos 3 y 7 en la transformación de n-butanol bajo atmósfera de hidrógeno.

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 tanto los catalizadores individuales como la mezcla física de catalizadores objeto de la presente invención cuando reaccionan con n-butanol como reactivo no producen 1-octanol en un alto porcentaje. Por tanto, se muestra que se requieren n-hexanol y etanol para obtener altos rendimientos de 1-octanol.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de 1-octanol que comprende una etapa de contacto entre etanol, n-hexanol y dos catalizadores A y B, donde el catalizador A comprende:

5

i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M1 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas,

M2 es Ga trivalente; y

10

ii) un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de sus mezclas;

y el catalizador B comprende un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

15

M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas,

M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y cualquiera de sus mezclas,

20

con la condición de que el catalizador B comprenda al menos Cu, Ni o cualquiera de sus combinaciones, donde el Ni comprende Ni divalente, trivalente o cualquiera de sus mezclas.

25

2.- Procedimiento de obtención según la reivindicación anterior, donde el óxido metálico del catalizador A además comprende un metal M5, donde M5 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni.

30

3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador A se obtiene mediante un procedimiento que comprenden las siguientes etapas:

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

$[M1_{1-(x+y)}M2_y M5_x (OH)_2][Q_A^{m-} (x+y)/m \cdot nH_2O]$ , donde:

M1 y M2 se definen en la reivindicación 1,

M5 está definido en la reivindicación 2,

5  $Q_A$  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),

10 x es un valor entre 0 y 0,5; y es un valor entre 0,00001 y 0,49; m es un número entero entre 1 y 4; y n es mayor que 0.

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

un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de sus mezclas.

15 4. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la hidrotalcita  $HT_A$  se obtiene por la co-precipitación de compuestos de M1, M2 y M5.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M1 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Ca y cualquiera de sus mezclas.

20 6. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde M1 es Mg.

7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M5 comprende Al.

25 8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador B se obtiene mediante un procedimiento que comprenden una etapa de descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita  $HT_B$  con la fórmula:

$[M3_{(1-z)}M4_z (OH)_2][Q_B^{p-} (z/n) \cdot rH_2O]$ , en la que:

M3 y M4 se definen en la reivindicación 1,

30  $Q_B$  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),

z es un valor superior a 0 e inferior a 1; p es un número entero entre 1 y 4; y r es

superior a 0.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Ca, Cu, Ni y cualquiera de sus mezclas.

5

10. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Cu, Ni y cualquiera de sus mezclas.

10

11. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, Ni y cualquiera de sus mezclas.

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde M4 es Al.

15

13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador B comprende Cu y Ni.

20

14. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la suma de las concentraciones de Cu y Ni es de entre 0,2% a 10% en peso respecto al total del catalizador B.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar  $(Mg+Cu+Ni/Al)$  es de entre 1 y 6.

25

16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación en peso de los catalizadores A y B es de entre 1:10 a 10:1.

17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la proporción de los catalizadores A y B es 1:1.

30

18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 17, donde la descomposición térmica de hidrotalcita  $HT_A$  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.

19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 18, donde la descomposición térmica de hidrotalcita  $HT_B$  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.
20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 19, donde  $Q_A$  es al menos un anión seleccionado de  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$  y  $OH^-$ .
21. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 20, donde  $Q_B$  es al menos un anión seleccionado de  $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $O_2^-$  y  $OH^-$ .
22. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, el metal noble se añaden al óxido metálico del catalizador A por impregnación húmeda, impregnación a volumen incipiente o deposición-precipitación.
23. 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.
24. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B se realiza a una presión de hasta 120 bar, preferentemente entre 20 y 80 bar.
25. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B se realiza a una temperatura que oscila entre 50°C y 450°C.
26. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contacto entre el etanol, el n-hexanol y los catalizadores A y B se realiza bajo atmósfera de nitrógeno, argón, hidrógeno o cualquier mezcla de los mismos, preferentemente en una atmósfera de nitrógeno y de hidrógeno.
27. Uso de los catalizadores A y B, donde el catalizador A comprende:

i) un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M1 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas,

5 M2 es Ga trivalente; y

ii) un metal noble seleccionado de entre Pd, Pt, Ru, Rh, Re y cualquiera de sus mezclas;

10 y el catalizador B comprende un óxido metálico que comprende los siguientes metales:

M3 es un metal divalente seleccionado de entre Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni, Ca y cualquiera de sus mezclas,

15 M4 es un metal trivalente seleccionado de entre Al, La, Fe, Cr, Mn, Co, Ni y cualquiera de sus mezclas,

con la condición de que el catalizador B comprenda al menos Cu, Ni o cualquiera de sus combinaciones;

20 para obtener 1-octanol.

28. Uso según la reivindicación anterior donde el óxido metálico del catalizador A además comprende un metal M5, donde M5 es al menos un metal trivalente seleccionado de Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni.

25

29. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 27 o 28, donde la proporción de los catalizadores A y B es de entre 1:10 a 10:1.

30. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la proporción de los catalizadores A y B es 1:1.

30

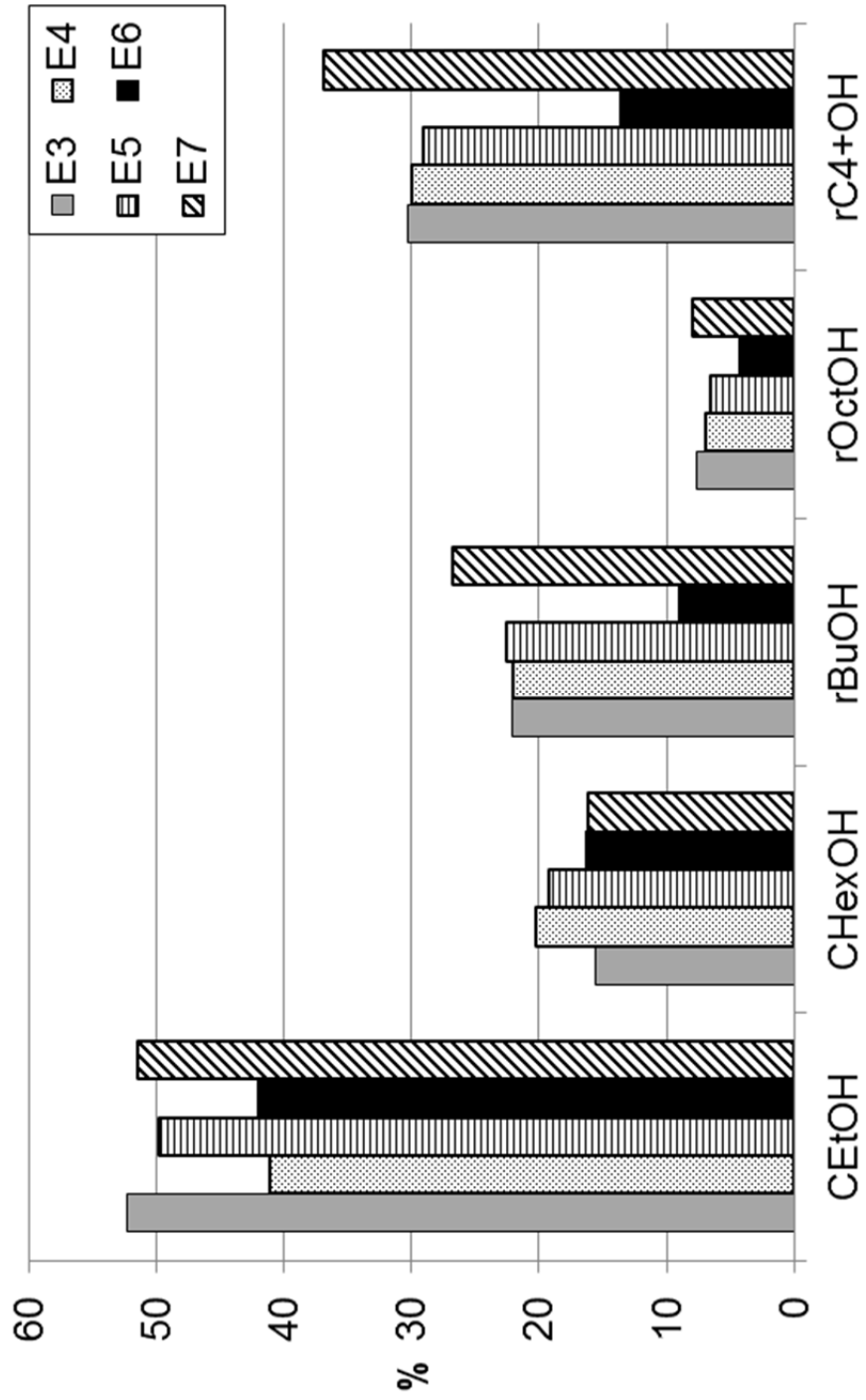


FIG. 1



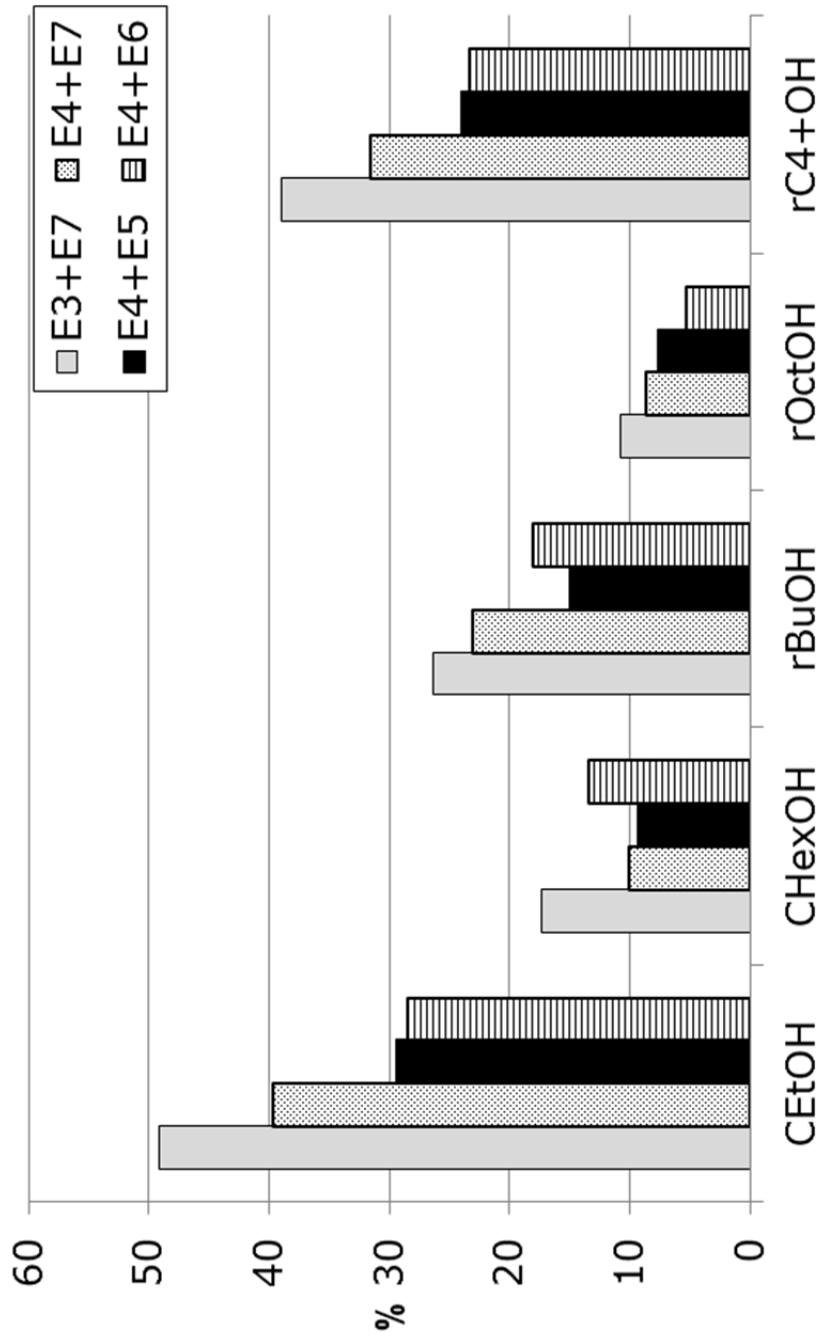


FIG. 2

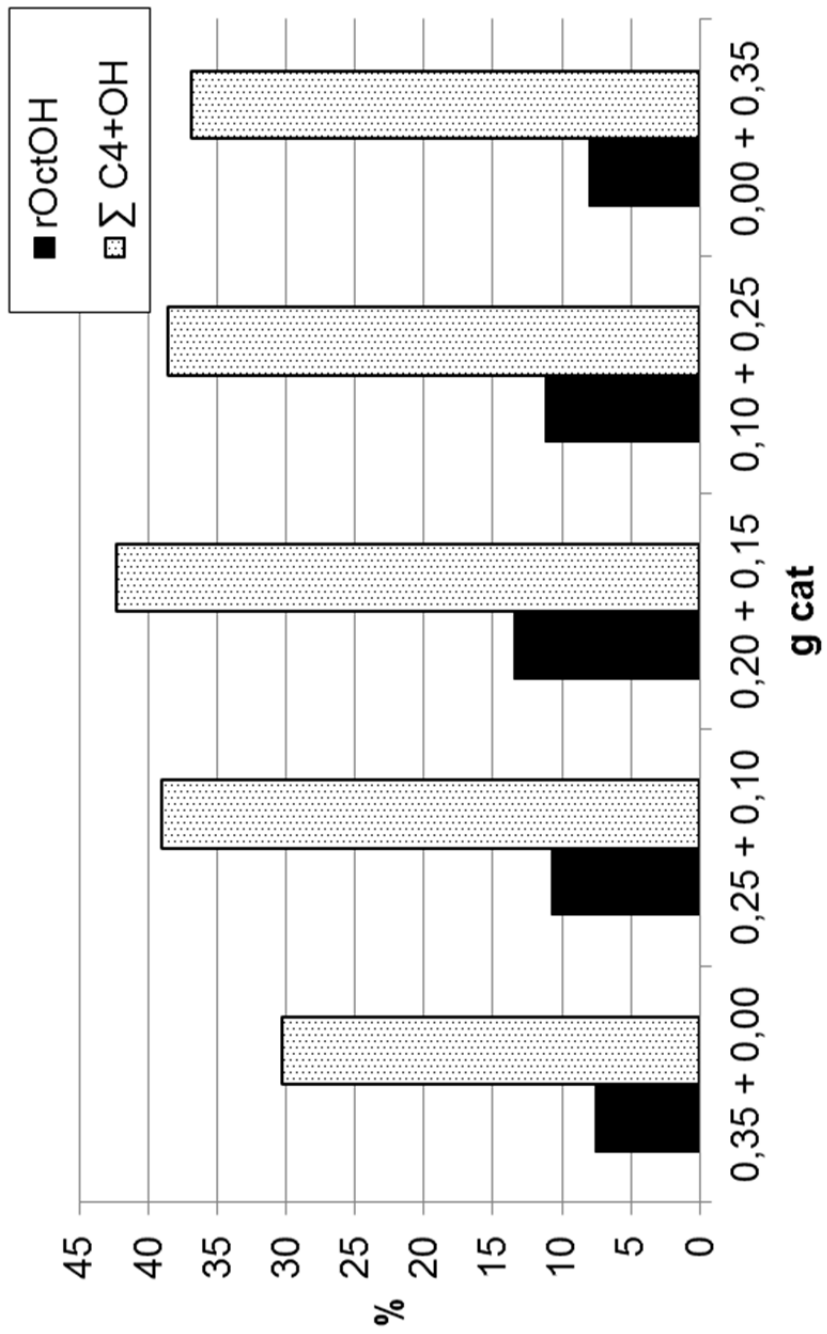


FIG. 3