

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 073**

51 Int. Cl.:

B01J 23/89 (2006.01)
C07C 11/167 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)
B01J 21/14 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2015** **E 15001396 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.07.2018** **EP 3090801**

54 Título: **Catalizador para la producción de 1,3 butadieno a partir de etanol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.11.2018

73 Titular/es:

**THE SIAM CEMENT PUBLIC COMPANY LIMITED
(100.0%)
1 Siam Cement Rd., Bangsue
10800 Bangkok, TH**

72 Inventor/es:

**SAE-KHOW, ORNTHIDA;
BUSSAYAJARN, NARISSARA;
TOTONG, SANSANEE;
LAOSIRIPOJANA, NAVADOL y
TRIPATHI, ANAMOL**

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 690 073 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador para la producción de 1,3-butadieno a partir de etanol

5 La presente invención se refiere a catalizadores para la conversión de etanol a 1,3-butadieno que comprende, como mínimo, dos elementos de metales de transición.

10 El 1,3-butadieno es un material de partida importante para la industria química, especialmente la industria de los polímeros. Aproximadamente el 60% de la producción mundial de 1,3-butadieno se utiliza en la preparación de caucho sintético. Otros polímeros comercialmente importantes fabricados a partir de 1,3-butadieno son cauchos de estireno-butadieno, polibutadieno, látex de estireno-butadieno y polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno. La explotación relativamente reciente de gas de esquisto ("shale gas") ha dado lugar a la escasez de 1,3-butadieno, ya que la materia prima química del gas natural tiene menos hidrocarburos C₄ que la materia prima del petróleo utilizada en la producción petroquímica.

15 El crecimiento de la demanda de neumáticos y polímeros de las economías emergentes y la volatilidad del mercado del caucho natural seguirán impulsando los esfuerzos por butadieno renovable. De este modo, actualmente, se presta mucha atención a la utilización de dichos recursos alternativos y renovables para combustibles y productos químicos. Debido al desarrollo sostenible, que se basa en materia prima no derivada del petróleo, el etanol es una de las fuentes potenciales más relevantes de "bio"-carbono de hoy en día.

20 La conversión catalítica de etanol en 1,3-butadieno es una antigua ruta industrialmente probada. Desde 1920 hasta principios de la década de 1960, el etanol se convirtió en 1,3-butadieno, hidrógeno y agua a una temperatura de 400°C a 450°C en un procedimiento de una sola etapa con rendimientos de hasta el 72% molar. El mecanismo de la transformación de etanol a 1,3-butadieno es extremadamente complicado y sigue siendo objeto de debate. Sin embargo, de la manera más probable, las siguientes cinco etapas están implicadas:

- (i) transformación del etanol en acetaldehído e hidrógeno;
- 30 (ii) condensación aldólica de acetaldehído que produce acetaldol;
- (iii) deshidratación de acetaldol que produce crotonaldehído;
- (iv) reacción entre crotonaldehído y etanol que produce alcohol crofílico y acetaldehído (Meerwein-Ponndorf-Verley);
- 35 (v) deshidratación de alcohol crofílico que produce 1,3-butadieno.

40 La síntesis en fase gaseosa de butadieno a partir de etanol o una mezcla de etanol y acetaldehído en presencia de catalizadores es conocida en la técnica anterior (véase, por ejemplo, el documento WO 2012/015 340 A1). Sin embargo, estos catalizadores comprenden un metal seleccionado del grupo de plata, oro o cobre, y un óxido metálico seleccionado del grupo de óxidos de magnesio, titanio, zirconio, tántalo o niobio.

45 El documento WO 2012/015 340 A1 da a conocer un procedimiento que utiliza un proceso de condensación en las condiciones de reactor de lecho fijo de flujo continuo. El catalizador fue diseñado para alcanzar un rendimiento y selectividad elevados con respecto al 1,3-butadieno y un alto nivel de conversión de la alimentación. Las desventajas de estos catalizadores son que muestran sólo una estabilidad media en la reacción y el alto precio de los metales utilizados.

50 El documento de la técnica anterior KR 2014/050 531 A da a conocer un procedimiento para la producción de un catalizador para la conversión de etanol en 1,3-butadieno. En este procedimiento, un óxido metálico de transición elegido de óxidos del grupo III, grupo IV y grupo V, de manera preferente, óxido de hafnio, óxido de circonio, óxido de tántalo, óxido de zinc y óxido de niobio, está soportado sobre sílice mesoporosa. Estos catalizadores, incluso si están reforzados por la mayor superficie de la sílice, presentan desventajas similares, tales como las descritas en el documento WO 2012/015 340 A1.

55 La conversión catalítica de etanol en 1,3-butadieno se ha estudiado en 'Makshina, W. Janssens, B.F. Sels, P.A. Jacobs, (2012) "Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene", Catalysis Today, 198, 338-344'. En este estudio, se han utilizado catalizadores que comprenden un soporte de magnesia-sílice dopado con un óxido u óxidos de un único metal de transición.

60 En vista de la importancia general de la conversión de etanol en 1,3-butadieno, tal como se ha descrito anteriormente, existe todavía la necesidad de mejorar la estabilidad de los catalizadores utilizados en esta reacción a rendimientos comparables o incluso mejores de 1,3-butadieno y la selectividad hacia 1,3-butadieno en comparación con catalizadores de la técnica anterior.

65 Además, dados los altos precios de metales catalíticamente activos, también existe la necesidad de encontrar

catalizadores que sean significativamente menos costosos en la producción que los catalizadores mencionados en la técnica anterior.

5 De este modo, un objetivo de la presente invención es encontrar un catalizador para la conversión de etanol en 1,3-butadieno, que muestre una degradación mínima (máxima estabilidad) durante la catálisis en números de recambio y de selectividad de 1,3-butadieno aceptables e incluso superiores.

10 Además, un objetivo de la presente invención es dar a conocer un catalizador que consiga los objetivos mencionados que se pueda proporcionar de una manera menos costosa.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que el objetivo anterior se puede lograr mediante la utilización de un catalizador para la conversión de etanol en 1,3-butadieno, según la reivindicación 1.

15 Por lo tanto, la presente invención da a conocer un catalizador para la conversión de etanol en 1,3-butadieno, según la reivindicación 1.

20 De manera sorprendente, se ha descubierto que la combinación de los dos metales plata (Ag) y cobre (Cu) en una proporción en peso entre la plata (Ag) y el cobre (Cu) en el intervalo de 10:1 y 1:10 en un soporte que comprende como un primera óxido metálico sílice y como segundo óxido metálico óxido de magnesio da lugar a un catalizador más estable y, por tanto, en ciclos de vida útil más largos del catalizador durante la reacción. En particular, se ha descubierto, de manera sorprendente, que la combinación de los metales plata (Ag) y cobre (Cu) en el soporte muestra un efecto de estabilización sinérgica.

25 Al mismo tiempo, el rendimiento y la selectividad del catalizador se mantiene a un nivel elevado aceptable, y, por último, el catalizador no comprende elementos de alto coste, de manera que se puede producir a un coste relativamente bajo.

El término "conversión", tal como se utiliza en el presente documento, representa la cantidad de etanol utilizado durante la reacción dividida por la cantidad de etanol alimentado a la reacción.

30 El término "selectividad", tal como se utiliza en el presente documento, representa la cantidad de 1,3-butadieno producido durante la reacción dividida por la cantidad total de todos los productos de la reacción.

35 El término "rendimiento", tal como se utiliza en el presente documento, representa la cantidad de 1,3-butadieno producido durante la reacción dividida por la cantidad de etanol alimentado a la reacción.

40 Además, los términos "estabilización" o "estabilidad" se relacionan con la desactivación del catalizador. Un catalizador se desactiva de forma natural durante la reacción. Esta desactivación se calcula como el porcentaje en que el rendimiento inicial del catalizador se ha reducido en el momento de la medición de la desactivación. Cuanto menor sea la desactivación, que está presente en un catalizador, mejor es la estabilización de dicho catalizador.

45 El término "forma de metal" indica que la Ag y el Cu están, como mínimo, en parte, presentes en el soporte en su estado de oxidación 0. De manera preferente, toda la Ag y/o el Cu presentes en el soporte del catalizador está en forma de metal.

50 El término "calcinación", tal como se utiliza en el presente documento, indica un procedimiento de tratamiento térmico en presencia de aire u oxígeno aplicados a minerales y otros materiales sólidos para llevar a cabo una descomposición térmica, transición de fases o la extracción de una fracción volátil. Este procedimiento tiene lugar normalmente a temperaturas inferiores al punto de fusión de los materiales del producto.

El soporte, según la presente invención, comprende, de manera preferente, un primer óxido metálico.

De manera preferente, el primer óxido metálico es humo de sílice.

55 De manera preferente, el segundo óxido metálico es óxido de magnesio de tamaño nanométrico.

De manera preferente, el primero y el segundo óxidos metálicos están presentes en el soporte en una proporción en peso en el intervalo de 100:1 a 1:100, de manera preferente, de 80:1 a 1:80, de manera más preferente, de 40:1 a 1:40 y, de la manera más preferente, de 10:1 a 1:10.

60 De manera aún más preferente, el primero y el segundo óxidos metálicos están presentes en el soporte en una proporción en peso en el intervalo de 1:1 a 1:5, de manera preferente, de 1:1,5 a 1:4 y, de la manera más preferente, de 1:1,7 a 1:3.

65 En una realización preferente, el catalizador de la presente invención comprende Ag y Cu en forma de metal en una proporción en peso en el intervalo de 5:1 a 1:5 y, de manera más preferente, de 3:1 a 1:3.

De manera aún más preferente, el catalizador comprende Ag y Cu en forma de metal en una proporción en peso en el intervalo de 2:1 a 1:2, de manera más preferente, de 1,5:1 a 1:1,5 y, de la manera más preferente, de 1,1:1 a 1:1,1.

5 Además, el catalizador, según la presente invención, tiene, de manera preferente, un tamaño de partícula entre 1 μm y 100 μm , de manera preferente, entre 5 μm y 80 μm y, de la manera más preferente, entre 10 μm y 60 μm , medido mediante microscopía electrónica (SEM), según la norma ASTM E986:04.

10 De manera aún más preferente, el catalizador, según la presente invención, tiene un tamaño de partícula entre 15 μm y 40 μm , de manera más preferente, 17 μm y 35 μm y, de la manera más preferente, 20 μm y 30 μm , medido mediante microscopía electrónica (SEM), según la norma ASTM E986:04.

15 En una realización preferente, el peso combinado de Ag y Cu en forma de metal sobre el catalizador, también indicado como "carga de metal", está en el intervalo del 1% al 30%, de manera preferente, del 2% al 25% y, de la manera más preferente, del 3% al 21%, medido según técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), según la norma ASTM D4326:04.

20 En una realización más preferente de la presente invención, el catalizador tiene un área superficial de entre 60 m^2/g y 400 m^2/g , de manera preferente, de 100 m^2/g a 350 m^2/g y, de la manera más preferente, de 150 m^2/g a 300 m^2/g , medido mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET), según la norma ASTM D6556:10.

25 El catalizador, según la presente invención, tiene, de manera preferente, una temperatura de reducción de 200°C a 280°C, de manera más preferente, de 210°C a 270°C, manera aún más preferente, de 220°C a 265°C, de manera aún más preferente, de 230°C a 260°C y, de la manera más preferente, de 240°C a 250°C, determinada mediante la reducción a temperatura programada (TPR).

La temperatura de reducción del catalizador es la temperatura a la que los precursores de Ag y Cu, que normalmente son sales de Ag y Cu, y, de manera preferente, se seleccionan, de forma independiente, de cloruros y/o nitratos de Ag y Cu, se transforman en Ag y Cu en forma de metal.

30 Por último, la dispersión del metal del catalizador de la presente invención es, de manera preferente, del 2% al 20%, de manera más preferente, del 4% al 15% y, de la manera más preferente, del 5% al 12%, medida mediante quimisorción volumétrica de hidrógeno.

35 La presente invención da a conocer, además, un procedimiento para preparar un catalizador para la conversión de etanol a 1,3-butadieno, que comprende las etapas de

- a) calcinar un soporte que comprende como un primer óxido metálico sílice y como segundo óxido metálico óxido de magnesio;
- b) impregnar el soporte calcinado con precursores de los metales plata (Ag) y cobre (Cu); y
- c) reducir el precursor de catalizador impregnado produciendo el catalizador, de manera que la plata (Ag) y el
- 40 cobre (Cu) en forma de metal están presentes en el soporte,
- en el que el procedimiento, antes de la etapa a) de calcinación de un soporte, comprende las etapas de
- d) amasar en húmedo el primer y segundo óxidos metálicos para producir un soporte intermedio,
- e) secar el soporte intermedio.

45 La etapa a) de calcinación se realiza, de manera preferente, entre 300°C y 600°C, de manera más preferente entre 325°C y 500°C y, de la manera más preferente, entre 350°C y 450°C.

Además, de manera preferente, la etapa de calcinación a) se lleva a cabo durante de 1 a 10 horas, de manera más preferente, de 2 a 7 horas y, de la manera más preferente, de 3 a 5 horas.

50 La etapa b) de impregnación se realiza, de manera preferente, mediante impregnación a humedad incipiente.

Además, la etapa b) de impregnación se realiza, de manera preferente, entre 30°C y 120°C, de manera más preferente, entre 50°C y 100°C y, de la manera más preferente, entre 60°C y 90°C.

55 Más adicionalmente, la etapa b) de impregnación se realiza, de manera preferente, durante de 1 a 10 horas, de manera más preferente, de 2 a 7 horas y, de la manera más preferente, de 3 a 5 horas.

60 En la etapa b) de impregnación, de manera preferente, los precursores de los metales plata (Ag) y cobre (Cu) son compuestos de plata (Ag) y cobre (Cu), de manera más preferente, sales de plata (Ag) y cobre (Cu) y, de la manera más preferente, de forma independiente, cloruros de plata (Ag) y cobre (Cu) o nitratos de plata (Ag) y cobre (Cu).

65 En una realización preferente, la etapa c) de reducción se realiza entre 300°C y 600°C, de manera preferente, entre 325°C y 500°C y, de la manera más preferente, entre 350°C y 450°C. De manera preferente, la etapa c) de reducción se lleva a cabo utilizando un gas que contiene hidrógeno, de manera más preferente, utilizando hidrógeno.

- De manera preferente, la proporción en peso entre el primer y el segundo óxidos metálicos en el soporte está en el intervalo de 100:1 a 1:100, de manera preferente, de 80:1 a 1:80 y, de la manera más preferente, de 40:1 a 1:40. Además, la proporción en peso entre Ag y Cu en el soporte está, de manera preferente, entre 5:1 y 1:5 y, de manera más preferente, entre 3:1 y 1:3.
- 5 De manera preferente, la etapa a') de amasado en húmedo se lleva a cabo durante de 2 a 16 horas, de manera más preferente, de 4 a 14 horas y, de la manera más preferente, de 6 a 10 horas.
- 10 Además, la etapa a') de amasado en húmedo se realiza, de manera preferente, entre 10°C y 60°C, de manera más preferente, entre 15°C y 40°C y, de la manera más preferente, entre 18°C y 24°C.
- En una realización preferente, la etapa b') de secado se lleva a cabo entre 30°C y 200°C, de manera más preferente, entre 40°C y 200°C, de manera preferente, entre 50°C y 150°C y, de la manera más preferente, entre 60°C y 100°C.
- 15 De manera preferente, la etapa b') de secado se lleva a cabo durante de 1 a 15 horas, de manera más preferente, de 2 a 10 horas y, de la manera más preferente, de 3 a 8 horas.
- En una primera realización preferente, el procedimiento, según la presente invención, comprende, además, las siguientes etapas después de la etapa b) de impregnación y que preceden a la etapa c) de reducción:
- 20 a") filtrar el precursor de catalizador impregnado;
- b") lavar el precursor de catalizador impregnado filtrado;
- 25 c") secar el precursor de catalizador lavado, y
- d") calcinar el precursor de catalizador secado.
- De manera preferente, en la etapa b") de lavado, el precursor de catalizador impregnado se lava, de manera preferente, tres veces, con agua desionizada o alcohol, de manera preferente, etanol.
- 30 De manera más preferente, el precursor de catalizador impregnado se lava, de manera preferente, tres veces, con agua desionizada y, posteriormente, de manera preferente, tres veces, con alcohol, de manera preferente, etanol.
- 35 Además, la etapa c") de secado se lleva a cabo, de manera preferente, entre 40°C y 200°C, de manera más preferente, entre 50°C y 150°C y, de la manera más preferente, entre 60°C y 125°C.
- De manera preferente, la etapa c") de secado se lleva a cabo durante de 1 a 15 horas, de manera más preferente, de 2 a 10 horas y, de la manera más preferente, de 3 a 8 horas.
- 40 La etapa d") de calcinación se lleva a cabo, de manera preferente, durante de 1 a 10 horas, de manera más preferente, de 2 a 7 horas y, de la manera más preferente, de 3 a 5 horas.
- 45 Además, la etapa d") de calcinación se realiza, de manera preferente, entre 300°C y 600°C, de manera más preferente, entre 325°C y 500°C y, de la manera más preferente, entre 350°C y 450°C.
- Además, la etapa b) de impregnación anterior a la etapa a") se lleva a cabo, de manera preferente, durante de 3 a 4 horas entre 60°C y 80°C.
- 50 La carga de metal de los metales Ag y Cu en el soporte del catalizador obtenible mediante el procedimiento, según la primera realización preferente, tal como se ha descrito anteriormente, está, de manera preferente, entre el 1% y el 10%, de manera más preferente, entre el 2% y el 8% y, de la manera más preferente, entre el 3% y el 7%, medida mediante técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), según la norma ASTM D4326:04.
- 55 Además, el catalizador obtenible mediante el procedimiento de la primera realización preferente descrita anteriormente, tiene un área superficial, de manera preferente, de 150 m²/g a 300 m²/g, de manera más preferente, de 160 m²/g a 270 m²/g y, de la manera más preferente, de 170 m²/g a 250 m²/g, medido mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET), según la norma ASTM D6556:10.
- 60 El catalizador obtenible mediante el procedimiento de la primera realización preferente, tal como se ha descrito anteriormente, tiene una temperatura de reducción, de manera preferente, de 200°C a 280°C, de manera más preferente, de 210°C a 270°C, de manera aún más preferente, de 220°C a 265°C, de manera aún más preferente, de 230°C a 260°C y, de la manera más preferente, de 240°C a 250°C, determinada mediante la reducción a temperatura programada (TPR).
- 65 Por último, la dispersión del metal del catalizador obtenible mediante el procedimiento de la primera realización

preferente, tal como se ha descrito anteriormente, es, de manera preferente, del 5% al 10%, de manera más preferente, del 5,5% al 9% y, de la manera más preferente, del 6% al 8%, medida mediante quimisorción volumétrica de hidrógeno.

5 En una segunda realización preferente, el procedimiento, según la presente invención, después de la etapa b) de impregnación y antes de la etapa c) de reducción, comprende las siguientes etapas:

a'') filtrar el precursor de catalizador impregnado;

10 b'') lavar el precursor de catalizador impregnado filtrado;

c''') someter a microondas el precursor de catalizador lavado;

d''') calcinar el precursor de catalizador sometido a microondas.

15 De manera preferente, la etapa c''') de someter a microondas se lleva a cabo durante de 1 a 60 minutos, de manera más preferente, de 2 a 30 minutos y, de la manera más preferente, de 3 a 15 minutos.

20 La etapa d''') de calcinación se realiza entre 200°C y 600°C, de manera preferente, entre 250°C y 550°C y, de la manera más preferente, entre 300°C y 500°C.

Además, la etapa b) de impregnación anterior a la etapa a'') se realiza, de manera preferente, durante de 3 a 4 horas a entre 70°C y 90°C.

25 La carga de metal de los metales Ag y Cu en el soporte del catalizador obtenible mediante el procedimiento de la segunda realización preferente descrita anteriormente, está, de manera preferente, entre el 5% y el 20%, de manera más preferente, entre el 6% y el 18%, de manera incluso más preferente, entre el 7% y el 16% y, de la manera más preferente, entre el 8% y el 12%, medida mediante fluorescencia de rayos X (XRF) y según la norma ASTM D4326:04.

30 El catalizador obtenible mediante el procedimiento de la segunda realización preferente descrita anteriormente, tiene un área superficial, de manera preferente, de 150 m²/g a 300 m²/g, de manera más preferente, de 160 m²/g a 270 m²/g y, de la manera más preferente, de 170 m²/g a 250 m²/g, medido mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET), según la norma ASTM D6556:10.

35 Además, el catalizador obtenible mediante el procedimiento de la segunda realización preferente, tal como se ha descrito anteriormente, tiene una temperatura de reducción del catalizador, de manera preferente, de 200°C a 250°C, de manera más preferente, de 210°C a 240°C y, de la manera más preferente, de 215°C a 230°C, determinada mediante la reducción a temperatura programada (TPR).

40 Por último, la dispersión del metal del catalizador obtenible mediante el procedimiento de la segunda realización preferente es, de manera preferente, del 5% al 20%, de manera más preferente, del 7% al 15% y, de la manera más preferente, del 8% al 12%, medida mediante quimisorción volumétrica de hidrógeno.

45 El catalizador, según la presente invención en cualquiera de las realizaciones, tal como se han descrito en el presente documento, se produce, de manera preferente, mediante el procedimiento o procedimientos de la presente invención descritos en cualquiera de las realizaciones anteriores.

Además, la presente invención se refiere a la utilización del catalizador en cualquiera de las realizaciones, tal como se han descrito en el presente documento, para la conversión de etanol en 1,3-butadieno.

50 Por último, la presente invención da a conocer un procedimiento para la conversión catalítica de etanol en 1,3-butadieno caracterizado por que dicho procedimiento utiliza el catalizador en cualquiera de las realizaciones, tal como se han descrito en el presente documento.

55 1. Procedimientos de medición

a) Área superficial

60 El área superficial total se determinó con un procedimiento basado en la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) de comportamiento de adsorción de gases en múltiples capas utilizando determinaciones con múltiples puntos. El procedimiento descrito sigue la norma ASTM D6556:10 (Standard Test Method for Carbon Black - Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption).

65 El área superficial y la distribución del tamaño de poro de los catalizadores se determinan utilizando los procedimientos de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.) y Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.), respectivamente. La adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores se mide a -196°C en un equipo Belsorp-max Bel Japan.

Se ha utilizado el equipo del aparato de adsorción volumétrica estática de gases con múltiples puntos Belsorp-max Bel Japan con los siguientes parámetros: balanza: analítica, con una sensibilidad de 0,1 mg; nitrógeno líquido: 98% o mayor pureza; calibración del volumen del colector: valores estándar de manual; calibración de la celda de muestra: valores estándar de manual; flujo de desgasificación: valores estándar de manual. Antes de las mediciones las muestras se desgasificaron a 150°C durante 1 hora.

En particular, se han utilizado los siguientes gases: gas nitrógeno de pureza ultra alta de un cilindro o una fuente diferente de gas nitrógeno previamente purificado y gas helio de pureza ultra alta de un cilindro o una fuente diferente de gas helio purificado previamente.

b) Temperatura de reducción

La temperatura de reducción de los catalizadores se midió mediante la reducción a temperatura programada (TPR). Se puede encontrar una descripción general del procedimiento en "M. Alves Fortunato, D. Aubert, C. Capdeillayre, C. Daniel, A. Hadjar, A. Princivalle, C. Guizard, P. Vernoux, Dispersion measurement of platinum supported on Ytria-Stabilised Zirconia by pulse H₂ chemisorption, Applied Catalysis A: General, volumen 403, fascículos 1-2, 2011, 18-24". Este procedimiento de ensayo se utiliza para la caracterización química de catalizadores sólidos y para analizar la cinética de reducción de precursor de catalizador de óxido. Es muy sensible y no depende de ninguna propiedad específica del sólido bajo investigación a parte de su capacidad de reducción. El procedimiento se lleva a cabo calentando el catalizador con una rampa lineal de temperaturas en un flujo de hidrógeno mientras se monitoriza el consumo de hidrógeno. De esta manera, se obtienen los perfiles de huella, que permiten estudiar la influencia del soporte y de los promotores en la capacidad de reducción. Además, la cantidad de especies reducibles en el catalizador y su grado de reducción se pueden derivar del consumo de hidrógeno integrado, y se pueden estimar los parámetros cinéticos agrupados si existe un modelo adecuado del proceso de reducción.

La reducción a temperatura programada (TPR) se llevó a cabo mediante la alimentación de H₂ al 5% en Ar a 25 mg de muestra de catalizador en un reactor de tubo de cuarzo con un caudal de 30 ml/min. La temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 950°C y el índice de consumo de hidrógeno se determinó mediante un detector de conductividad térmica (TCD). El dispositivo utilizado para este procedimiento fue un ChemBet Pulsar TPR/TPD utilizando los siguientes parámetros: balanza: analítica, con una sensibilidad de 0,1 mg; gas helio con una pureza ultra elevada de un cilindro u otra fuente de gas helio purificado previamente, hidrógeno al 5% de alta pureza en gas argón de un cilindro; oxígeno de alta pureza en gas helio de un cilindro; gas dióxido de carbono de alta pureza de un cilindro; peso de la celda de muestra y ajuste del caudal: valores estándar según el manual.

c) Tamaño de partícula

El tamaño de partícula de los catalizadores medía las imágenes de morfología mediante microscopio electrónico (SEM). Además, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM, JSM-6301F, JEOL) para determinar la morfología de los catalizadores. Las muestras se montan en una punta de metal con adhesivo (cinta de carbono) recubierta con oro y, a continuación, se estudia en el microscopio. El procedimiento descrito sigue la norma ASTM E986:04 (Standard practice for Scanning Electron Microscope Beam Size Characterization).

En general, es necesario aplicar una capa conductora (carbono u oro) a la superficie de la muestra para eliminar la carga. En este caso, las muestras se recubren con oro utilizando la máquina de recubrimiento con oro por pulverización. Posteriormente, la muestra se monta en una punta de metal con adhesivo (cinta de carbono) recubierta con oro y, a continuación, se observa bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Cuando las muestras se preparan para microscopía electrónica de barrido, se puede construir un mapa de identificación de la ubicación de la muestra en un montaje de SEM para ayudar a localizar la muestra cuando se realiza el análisis.

Se han utilizado los siguientes parámetros: voltaje del haz: 20-30 KeV; la corriente del haz debe ajustarse para proporcionar un tiempo muerto del detector de rayos X de aproximadamente el 30 por ciento; tiempo en vivo: 100-200 s.

d) Carga de metal

El análisis de la composición de los elementos mayoritarios y minoritarios en el catalizador se determina mediante técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF). El procedimiento descrito sigue la norma ASTM D4326:04 (Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence).

El catalizador se tritura y se comprime en una pastilla como una muestra en polvo compacto. A continuación, la pastilla se irradia mediante un haz de rayos X de longitud de onda corta (alta energía). Los rayos X característicos del átomo que se emiten o producen fluorescencia tras la absorción de los rayos X primarios o incidentes se dispersan y se miden las intensidades a longitudes de onda seleccionadas mediante detectores sensibles. La salida del detector se relaciona con la concentración mediante curvas de calibración o mediante un equipo automatizado

de manipulación de datos.

Se utilizan las líneas espectrales K para todos los elementos determinados mediante este procedimiento. Todos los elementos se determinan como elemento y se describen como óxido.

En este procedimiento se utilizan los siguientes dispositivos: un compactador, que es una prensa equipada con un medidor que permite presiones reproducibles; una fuente de excitación con una fuente de alimentación eléctrica estable y un espectrómetro con capacidad de rayos X de longitud de onda corta y alta intensidad, que es un sistema dispersivo de longitud de onda o energía equipado con una cámara de muestras al vacío; un aglutinante, que no provoca interferencias espectrales durante la determinación.

Los patrones para la calibración se pueden preparar a partir de materiales de referencia estándar o compuestos puros mezclados sintéticamente. Se requiere que el intervalo de concentraciones representado por los patrones supere al de cualquiera no conocido.

El cálculo de las concentraciones elementales se puede llevar a cabo mediante el parámetro fundamental empírico o regresión lineal.

e) Dispersión de metal

El grado de dispersión de metal de los catalizadores metálicos soportados se determina mediante quimisorción volumétrica de hidrógeno. Se puede encontrar una descripción general del procedimiento en "M. Alves Fortunato, D. Aubert, C. Capdeillayre, C. Daniel, A. Hadjar, A. Princivale, C. Guizard, P. Vernoux, Dispersion measurement of platinum supported on Ytria-Stabilised Zirconia by pulse H2 chemisorption, Applied Catalysis A: General, volumen 403, fascículos 1-2, 2011, 18-24".

Las técnicas de quimisorción son procedimientos analíticos muy bien establecidos para evaluar el área superficial específica de metal libre y el grado de dispersión de metal. Durante estos procedimientos, se lleva a cabo una reacción química entre un gas reactivo y el catalizador. Un procedimiento común previo al presente pretratamiento es la limpieza de la superficie del catalizador. La limpieza se lleva a cabo, en general, mediante la desgasificación de la muestra a una temperatura adecuada para eliminar el agua u otros vapores finalmente adsorbidos en la superficie. El grado de dispersión de metal de los catalizadores metálicos soportados se evalúa midiendo la adsorción de hidrógeno a temperatura ambiente.

Durante la medición, se determina la absorción total de hidrógeno (volumen de hidrógeno [cm³], peso de catalizador [g]). A partir de estos datos, se calcula el porcentaje de dispersión de metal de los catalizadores metálicos soportados.

Para la medición, se ha utilizado el analizador de quimisorción ChemBet Pulsar TPR/TPD con los siguientes parámetros: balanza: analítica, con una sensibilidad de 0,1 mg; gas hidrógeno de alta pureza de un cilindro o una fuente diferente de gas hidrógeno purificado previamente; peso de la celda de muestra: valores estándar de manual; caudal: valores estándar de manual; condiciones de desgasificación: valores estándar de manual; temperatura: temperatura ambiente.

La cantidad de hidrógeno adsorbido que cubre la superficie del catalizador como una capa monomolecular se obtiene mediante extrapolación de la curva que relaciona la cantidad de hidrógeno adsorbido con la presión de adsorción en equilibrio de hidrógeno a cero.

El área de metal se calcula mediante la ecuación 1:

$$A = \frac{NmXm}{M} \text{ (ecuación 1)}$$

en la que Nm es el recubrimiento de monocapa a presión cero expresado en átomos de la superficie por peso de metal determinado mediante la retroextrapolación a presión cero, M es el número de átomos de metal por unidad de área de la superficie cristalina y Xm es la estequiometría de quimisorción.

El porcentaje de dispersión de metal D se define como la proporción del número de átomos de la superficie con respecto al número total de átomos de metal presentes en la muestra. El porcentaje de la dispersión de metal puede calcularse a partir de la composición del catalizador y el área superficial de metal mediante la ecuación 2:

$$D = \frac{AW}{NaX} \text{ (ecuación 2)}$$

en la que W es el peso molecular del metal, N es el número de Avogadro, a es el área por átomo de metal de la superficie y X es la fracción en masa de un metal.

f) Proporciones en peso Ag:Cu y MgO:SiO₂

5 Estas proporciones en peso se calculan a partir de las respectivas cargas de metal determinadas mediante técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF) según la norma D4326:04.

2. Ejemplos*a) Preparación del catalizador (impregnación)*

10 Se preparó una mezcla de sílice (SiO₂) y óxido de magnesio (MgO) mediante amasado en húmedo de sílice (SiO₂) y óxido de magnesio (MgO) en una proporción en peso de 1:2 durante 8 horas a temperatura ambiente. Cuando se utilizó sólo un óxido, no se aplicó el amasado en húmedo.

15 La mezcla resultante se secó a 80°C durante 6 horas y se calcinó a 400°C durante 4 horas. Se aplicaron plata (Ag) y cobre (Cu) como cloruro de plata y cloruro de cobre mediante impregnación a humedad incipiente del soporte resultante de óxido de magnesio (MgO) y sílice (SiO₂) con una cantidad apropiada de soluciones acuosas de cloruro metálico a 70°C durante 3 horas (véase la tabla 1).

20 La solución se filtró y el filtrado se lavó tres veces con agua desionizada y otras tres veces con etanol. Posteriormente, el filtrado de lavado se secó a 100-150°C y se calcinó a 300-500°C durante 4 horas. Finalmente, el filtrado calcinado se redujo utilizando gas hidrógeno a 300-500°C.

b) Preparación del catalizador (microondas)

25 Se preparó una mezcla de sílice (SiO₂) y óxido de magnesio (MgO) mediante amasado en húmedo de sílice (SiO₂) y óxido de magnesio (MgO) en una proporción en peso de 1:2 durante 8 horas a temperatura ambiente. La mezcla resultante se secó a 80°C durante 6 horas y se calcinó a 400°C durante 4 horas. Se aplicaron plata (Ag) y cobre (Cu) como cloruro de plata y cloruro de cobre mediante impregnación a humedad incipiente del soporte resultante de óxido de magnesio (MgO) y sílice (SiO₂) con una cantidad apropiada de soluciones acuosas de cloruro metálico a 70°C durante 3 horas.

30 La solución se filtró y el filtrado se lavó tres veces con agua desionizada y otras tres veces con etanol. Posteriormente, la solución se sometió a microondas durante 5 minutos y se calcinó a 300-500°C durante 4 horas. Finalmente, el filtrado calcinado se redujo utilizando gas hidrógeno a 300-500°C.

c) Caracterización de los catalizadores preparados mediante impregnación

Tabla 1: Propiedades físicas de los catalizadores preparados mediante impregnación.

	EI											EC		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
SopORTE	X	X	X	X	X	X	X	X	X*	X			X	X
MgO	X	X	X	X	X	X	X	X			X**	X	X	X
% de carga de metal	5	5	5	5	5	10	15	20	5	5	5	5	5	5
Ag:Cu [proporción en peso]	1:1	3:1	2:1	1:2	1:3	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:0	0:1
Área superficial m ² /g	181	165	172	185	189	173	168	152	82	161	71	173	173	176
Temperatura de reducción (TPR) °C	241	240	239	243	243	245	247	250	287	262	274	251	239	245
Tamaño de partícula μm	20-30	20-30	20-30	20-30	20-30	20-30	20-30	20-30	40-55	20-30	40-60	20-30	20-30	20-30

*sílice (convencional); todos los demás ejemplos comprenden humo de sílice
 **óxido de magnesio (convencional); todos los demás ejemplos comprenden óxido de magnesio de tamaño nanométrico

El humo de sílice, también conocido como microsílíce, (número CAS 112945-52-5), es un polimorfo amorfo (no cristalino) de dióxido de silicio (sílíce). Es un polvo ultrafino recogido como subproducto de la producción de silicio y aleaciones de ferrosilicio y consiste en partículas esféricas. El humo de sílice tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 7 nm y un área superficial de aproximadamente 370 m²/g a 420 m²/g. El óxido de magnesio de tamaño nanométrico (número CAS 1309-48-4) es nanopolvo, el tamaño de partícula del cual es ≤ 50 nm.

El aumento de las cargas de metal para catalizadores de Ag-Cu del 5% al 10%, 15% o 20% da lugar a áreas superficiales más bajas. Las temperaturas de los catalizadores reducidos, sin embargo, se mantienen elevadas debido a la aglomeración de los metales plata (Ag) y cobre (Cu) sobre la superficie del soporte (tabla 1, EI1, EI6-8).

Para comparar la influencia del tipo de soporte y su tamaño de partícula, también se han preparado catalizadores con diferentes soportes, tales como óxido de magnesio (MgO, EI11) y sílice (SiO₂, EI9) convencionales, así como humo de sílice (EI10) y óxido de magnesio de tamaño nanométrico (EI12). Aunque estos últimos muestran naturalmente tamaños de partícula inferiores, sus áreas superficiales son comparables a las de los soportes de MgO/SiO₂ mixtos (161 m²/g y 173 m²/g) (tabla 1, EI10 y EI12). Los soportes convencionales de MgO solo y de SiO₂ solo (EI9 y EI11) muestran tamaños de partículas significativamente más bajos en el intervalo de 71-82 m²/g.

d) *Caracterización de catalizadores preparados mediante microondas*

Tabla 2: Comparación de las propiedades físicas de los catalizadores preparados mediante impregnación o microondas.

		EI1	EI13
Soporte	SiO ₂	X	X
	MgO	X	X
% de carga de metal		5	5
Ag:Cu [proporción en peso]		1:1	1:1
Procedimiento de preparación		Impregnación	microondas
Área superficial	m ² /g	181	212
Temperatura	°C	241	226
% de dispersión de metal		7,4	10,2

e) *Procedimiento de ensayo general del catalizador*

La conversión catalítica de etanol en 1,3-butadieno se llevó a cabo en un reactor de acero inoxidable de lecho fijo. La reacción se llevó a cabo a 350-400°C bajo presión atmosférica. Habitualmente, se utilizó 1 g de catalizador. A efectos de evitar la descomposición térmica de etanol en el reactor se aplicó el siguiente procedimiento: se colocó una capa de lana de cuarzo en el fondo del tubo reactor. Posteriormente, el catalizador se mezcló con carburo de silicio (SiC, tamaño de partícula de malla 200-450 de Aldrich) utilizando una proporción en peso de 1:2. Se llevaron a cabo ensayos de blanco a la temperatura de reacción sin catalizador. No se detectó un nivel significativo de conversión durante estos ensayos (se observó una pequeña cantidad de acetaldehído debido a la descomposición térmica del etanol). El etanol se mantuvo en un evaporador mantenido a temperatura constante y se introdujo en reactores con nitrógeno como gas portador. Los productos se analizaron cada 20 minutos mediante un cromatógrafo de gases (CG) en línea equipado con una columna Porapak® Q de Sigma Aldrich® y un metanador utilizando un detector de ionización de llama (FID) y un detector de conductividad térmica (TCD). Además de 1,3-butadieno, se encontraron algunas cantidades de etileno, acetaldehído y otros compuestos C₃-C₄ oxigenados como subproductos. El balance de carbono se calculó como la cantidad total de carbono en los productos analizados dividida por la cantidad total de carbono añadido. El balance de carbono fue generalmente mejor que el 95%.

f) *Actividad catalítica/desactivación dependiente del tipo de los metales cargados*

Tabla 3: Actividad catalítica de los catalizadores medida a 350 400°C utilizando 0,007 ml/min de EtOH en la alimentación con un caudal de nitrógeno de 20 ml/min. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación.

		EI1	EC1	EC2
Soporte	SiO ₂	X	X	X

(continuación)

Tiempo de reacción [h]		EI1	EC 1	EC 2
MgO		X	X	X
% de carga de metal		5	5	5
Ag:Cu [proporción en peso]		1:1	1:0	0:1
Rendimiento	0	52,6	57,8	48,5
	3	42,7	32,3	31,2
	6	38,1	20,8	26,0
Desactivación	3	18,7	44,0	35,7
	6	27,4	64,0	46,4

El catalizador que comprende (Ag) y cobre (Cu) (EI1), según la presente invención, muestra mayores rendimientos de 1,3-butadieno (tabla 3) en comparación con EC1 y EC2, que comprenden ambos solo plata (Ag) o cobre (Cu).

5 g) *Actividad catalítica/desactivación dependiente del tamaño de partícula del soporte del catalizador*

Tabla 4: Actividad catalítica dependiente del tamaño de partícula del soporte del catalizador medida a 350 400°C utilizando 0,007 ml/min de EtOH en la alimentación con un caudal de nitrógeno de 20 ml/min. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación.

Tiempo de reacción [h]		EI1	EI9	EI10	EI11	EI12
Soporte :	SiO ₂	X	X*	X		
MgO		X			X**	X
% de carga de metal		5	5	5	5	5
Ag:Cu [proporción en peso]		1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Tamaño de partícula	μm	20-30	40-55	20-30	40-60	20-30
Rendimiento	0	52,6	20,9	44,2	14,9	21,1
	6	38,1	15,2	34,9	10,2	15,9
Desactivación	6	27,4	27,0	21,0	31,5	24,6

Los tamaños de partícula más pequeños del soporte del catalizador, tal como humo de sílice (EI10) y óxido de magnesio de tamaño nanométrico (EI12) dan lugar a un mejor rendimiento y estabilidad del catalizador. Una mezcla de sílice (SiO₂) y óxido de magnesio (MgO) mejora adicionalmente estas propiedades (EI1).

10

h) *Actividad catalítica/desactivación dependiente del procedimiento de preparación del catalizador*

Tabla 5: Actividad catalítica de los catalizadores medida a 350 400°C utilizando 0,007 ml/min de EtOH en la alimentación con un caudal de nitrógeno de 20 ml/min.

Tiempo de reacción [h]		EI1	EI13
Soporte	SiO ₂	X	X
MgO		X	X
% de carga de metal		5	5
Ag:Cu [proporción en peso]		1:1	1:1
Preparación		Impregnación	microondas
Rendimiento	0	52,6	63,7
	6	38,1	50,8
Desactivación	6	27,4	20,1

La preparación mediante microondas (tabla 5, EI13) da lugar a mayores rendimientos de 1,3-butadieno y una mejor estabilidad en comparación con el procedimiento de impregnación (EI1).

15

i) *Actividad catalítica/desactivación dependiente de la proporción en peso de Ag:Cu*

Tabla 6: Actividad catalítica de las diferentes proporciones en peso de Ag:Cu medida a 350 400°C utilizando 0,007 ml/min de EtOH en la alimentación con un caudal de nitrógeno de 20 ml/min. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación o microondas.

		Tiempo de reacción [h]														
		EI2	EI3	EI1	EI4	EI5	EI14	EI15	EI13	EI16	EI17					
SopORTE	SiO ₂	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
	MgO	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X					
% de carga de metal		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5					
Ag:Cu [proporción en peso]		3:1	2:1	1:1	1:2	1:3	3:1	2:1	1:1	1:2	1:3					
Procedimiento de preparación		impregnación					microondas									
Rendimiento	%	57,9	54,8	52,6	49,4	44,3	65,6	65,4	63,7	55,9	50,5					
	%	22,5	26,7	38,1	36,3	34,5	39,2	42,8	50,8	45,3	42,3					
Desactivación	%	61,1	51,2	27,4	26,5	22,1	40,2	34,5	20,1	18,9	16,2					

5 El aumento del contenido de plata (Ag) mejora el rendimiento de 1,3-butadieno para catalizadores preparados mediante impregnación (E11-5), pero proporciona menos estabilidad al catalizador. Por otro lado, el aumento del contenido de cobre (Cu) da lugar a bajos rendimientos de 1,3-butadieno, pero estabiliza los catalizadores preparados mediante impregnación. La misma tendencia se puede reconocer para los catalizadores preparados mediante el procedimiento con microondas (E113-17). Sin embargo, tanto la actividad como la estabilidad se mejoran en comparación con el catalizador preparado mediante impregnación.

j) *Actividad catalítica/desactivación dependiente de la carga de metal*

Tabla 7: Actividad catalítica dependiente de la carga de metal de los catalizadores medida a 350 400°C utilizando 0,007 ml/min de EtOH en la alimentación con un caudal de nitrógeno de 20 ml/min. Los catalizadores se prepararon mediante impregnación.

		Tiempo de reacción [h]	E11	E16	E17	E18	E118	E119	E120	E121
Soporte	SiO ₂		X	X	X	X	X	X	X	X
	MgO		X	X	X	X	X	X	X	X
% de carga de metal			5	10	15	20	5	10	15	20
Ag:Cu			1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
Procedimiento de preparación			impregnación				microondas			
Rendimiento	%	0	52,6	54,7	53,9	49,8	63,7	67,8	66,3	60,7
		6	38,1	35,5	31,2	26,9	50,8	53,9	48,2	43,1
Desactivación	%	6	27,4	35,1	42,1	45,9	20,1	20,5	27,3	28,9

10 Las cargas de metal superiores al 5% dan lugar a rendimientos inferiores de 1,3-butadieno y, de este modo, a una desactivación más rápida del catalizador preparado mediante el procedimiento de impregnación (E11, E16-8). En el caso de los catalizadores preparados mediante microondas (E118-21), una carga de metal del 10% da lugar al mayor rendimiento de 1,3-butadieno. El aumento de carga de metal desde el 15% mostró una disminución en los rendimientos y estabilidad del 1,3-butadieno

15

REIVINDICACIONES

1. Catalizador para la conversión de etanol en 1,3-butadieno que comprende un soporte, **caracterizado por que** la plata (Ag) y el cobre (Cu) están presentes en el soporte en forma de metal,
 5 en el que el soporte comprende un primer óxido metálico, en el que el primero óxido metálico del soporte es sílice, en el que el soporte comprende, además, un segundo óxido metálico, que es diferente del primer óxido metálico, y en el que el segundo óxido metálico es óxido de magnesio, y en el que la proporción en peso entre la plata (Ag) y el cobre (Cu) en el soporte está en el intervalo de 10:1 a 1:10.
- 10 2. Catalizador, según la reivindicación 1, en el que la sílice del soporte es humo de sílice.
3. Catalizador, según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la proporción en peso entre el primer y el segundo óxido metálico en el soporte está en el intervalo de 100:1 a 1:100.
- 15 4. Catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el tamaño de partícula del catalizador está entre 1 y 100 μm , medido mediante microscopía electrónica (SEM) según la norma ASTM E986:04.
5. Catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el peso combinado (carga de metal) de Ag y Cu presente en el soporte está en el intervalo del 1% al 30%, en base al peso total del catalizador, medido mediante técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), según la norma ASTM D4326:04.
 20
6. Catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el área superficial del catalizador está en el intervalo de 60 m^2/g a 400 m^2/g , medido mediante el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET), según la norma ASTM D6556:10.
 25
7. Catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la dispersión de los metales Ag y Cu en el soporte está en el intervalo del 2% al 20%, medida mediante quimisorción volumétrica de hidrógeno.
8. Procedimiento para preparar un catalizador, según la reivindicación 1, que comprende las etapas de
 30 a) calcinar un soporte;
 b) impregnar el soporte calcinado con precursores de los metales plata (Ag) y cobre (Cu); y
 c) reducir el precursor de catalizador impregnado produciendo el catalizador, de manera que la plata (Ag) y el cobre (Cu) en forma de metal están presentes en el soporte en una proporción en peso entre la plata (Ag) y
 35 cobre (Cu) en el soporte en el intervalo de 10:1 a 1:10,
 en el que el soporte comprende un primer óxido metálico, en el que el primer óxido metálico es sílice, en el que el soporte comprende, además, un segundo óxido metálico, que es diferente del primer óxido metálico, y en el que el procedimiento antes de la etapa a) de calcinación de un soporte, comprende las etapas de
 40 a) amasado en húmedo del primer y segundo óxidos metálicos para producir un soporte intermedio,
 b) secar el soporte intermedio,
 en el que el segundo óxido metálico es óxido de magnesio (MgO).
 45
9. Procedimiento, según la reivindicación 8, en el que la proporción en peso entre el primer y el segundo óxido metálico en el soporte está en el intervalo de 100:1 a 1:100.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, que comprende, además, las siguientes etapas después de la etapa b) de impregnación y antes de la etapa c) de reducción:
 50 a") filtrar el precursor de catalizador impregnado;
 b") lavar el precursor de catalizador impregnado filtrado;
 c") secar el precursor de catalizador lavado; y
 55 d") calcinar el precursor de catalizador secado.
11. Procedimiento, según la reivindicación 8 a 9, que comprende, además, las siguientes etapas después de la etapa b) de impregnación b) y antes de la etapa c) de reducción:
 60 a") filtrar el precursor de catalizador impregnado;
 b") lavar el precursor de catalizador impregnado filtrado;
 c") someter a microondas el precursor de catalizador lavado; y
 d") calcinar el precursor de catalizador sometido a microondas.
- 65 12. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en el que los precursores de los metales Ag y Cu son sales de Ag y Cu.

13. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que los precursores de los metales Ag y Cu son cloruros de Ag y Cu o nitratos de Ag y Cu.
- 5 14. Utilización del catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para la conversión de etanol en 1,3-butadieno.
15. Procedimiento para la conversión catalítica de etanol en 1,3-butadieno **caracterizado por que** dicho procedimiento utiliza el catalizador, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.