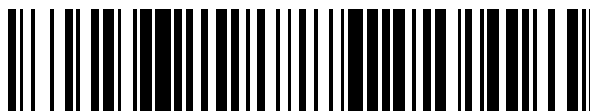


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 105**

51 Int. Cl.:

C07C 1/20 (2006.01)
C07C 9/15 (2006.01)
C07C 9/16 (2006.01)
C07C 29/34 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 45/45 (2006.01)
C07C 49/04 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.12.2012** **PCT/EP2012/005152**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013** **WO13087211**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.12.2012** **E 12806350 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018** **EP 2791086**

54 Título: **Procedimiento para la condensación o el acoplamiento catalíticos**

30 Prioridad:

14.12.2011 DE 102011120923
15.12.2011 DE 102011121087

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.04.2019

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (50.0%)**
Hansastraße 27 c
80686 München, DE y
SASOL GERMANY GMBH (50.0%)

72 Inventor/es:

KRAFT, AXEL;
MENNE, ANDREAS;
BREITKREUZ, KLAAS;
GROSS, THORALF y
ZIEHE, HOLGER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 711 105 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

Procedimiento para la condensación o el acoplamiento catalíticos

5 La presente invención se refiere al campo técnico de la condensación o bien el acoplamiento catalíticos de alcoholes o compuestos de carbonilo con compuestos de CH ácidos, en particular para la preparación de alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, compuestos aromáticos y/o alcanos así como sus mezclas. En particular se refiere la presente invención a un procedimiento para la condensación o bien el acoplamiento catalíticos de compuestos orgánicos que contienen funciones oxo y/o hidroxilo con compuestos de CH ácidos.

10 Además, la presente divulgación se refiere a productos y mezclas de productos, en particular alcoholes, aldehídos, cetonas, alcanos y/o compuestos aromáticos así como sus mezclas, que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Además, la presente divulgación se refiere al uso de los productos o mezclas de productos divulgados como combustibles o bien carburantes y como productos químicos para fines privados e industriales.

Finalmente, la presente divulgación se refiere al uso de un sustrato de carbón activo dotado de al menos un metal como catalizador para la condensación o bien el acoplamiento catalíticos de compuestos orgánicos que contienen funciones oxo y/o hidroxilo con compuestos de CH ácidos.

20 Un problema central de la producción químico-industrial es la síntesis de compuestos no poliméricos de cadena larga partiendo de sustancias de partida de cadena corta, disponibles de manera económica así como a escala industrial para fines de preparación de productos químicos de alta calidad, tal como por ejemplo tensioactivos, aditivos o también determinadas fracciones de combustibles. En este contexto son importantes en particular los alcoholes de peso molecular superior.

25 Una posibilidad de generar, por ejemplo, alcoholes de peso molecular superior es la denominada reacción de Guerbet, en la que se acoplan alcoholes primarios o secundarios en particular en medio básico y se obtienen en la mayoría de los casos alcoholes primarios ramificados.

30 En el caso de la reacción denominada según el químico Marcel Guerbet en el sentido verdadero se trata de una reacción orgánica, en la que se hacen reaccionar alcoholes primarios o secundarios de manera catalítica con escisión de un equivalente de agua para dar alcoholes dimerizados beta-alquilados, usándose habitualmente catalizadores de hidrogenación en sí conocidos, tal como por ejemplo el denominado níquel Raney, o hidróxidos o alcóxidos de metal alcalino.

35 La preparación de estos denominados alcoholes de Guerbet se realiza según el estado de la técnica habitualmente en un proceso catalítico de manera homogénea, en el que se usan sobre todo catalizadores alcalinos y alcalinotérreos en forma de sus hidróxidos, que a continuación de la síntesis deben separarse de nuevo de manera costosa y se generan con ello residuos. A este respecto transcurre la síntesis con presión elevada y a temperaturas que se encuentran habitualmente por debajo del punto de ebullición de los materiales de partida, lo que limita mucho la flexibilidad del procedimiento para alcoholes de bajo punto de ebullición (véanse los documentos DE 693 16 349 T2, EP 0 299 720 A2, US 766 677 A, US 2010/0298613 A1, WO 91/04242 A1 y WO 2011/054483 A1).

40 A partir de estos alcoholes superiores pueden prepararse en etapas de reacción posteriores otros productos, tal como por ejemplo alcanos. En particular es posible además en procesos costosos obtener mezclas de alcanos con propiedades comparables tal como gasolina para aviación, en particular queroseno.

45 Debido a la enorme demanda de queroseno para aviones, el denominado JET-A1 o bien Jetfuel, de a escala mundial aproximadamente 200 millones de toneladas – sólo en Alemania se consumieron en el año 2010 más de 8,5 millones de toneladas – es necesaria para la facilitación de los alcanos necesarios en base biogénica la conversión de una materia prima ampliamente disponible, favorable y regenerativa. También en particular antes el hecho del comercio creciente con certificados de CO₂ es de muy gran interés la preparación de un bioqueroseno sostenible o bien su adición a queroseno preparado de manera fósil para la industria aeronáutica.

50 Habitualmente se obtienen las parafinas usadas como combustibles para aeronaves en forma de un denominado destilado medio del refinado de petróleo y están constituidos entre otras cosas en cada caso en aprox. el 35 por ciento en masa por alcanos C₈-C₁₅ ramificados y no ramificados.

60 Los procesos conocidos para fabricar queroseno a base de materias primas renovables se basan principalmente en la hidrogenación o el hidrotratamiento de aceites vegetales. A este respecto se producen sin embargo alcanos principalmente no ramificados y saturados, cuyo intervalo de punto de ebullición y congelación se diferencia claramente del queroseno de base fósil. Por tanto son necesarias etapas adicionales de isomerización e hidrocrackeo.

65

Hasta ahora no existe aún ningún procedimiento para preparar queroseno mediante condensación catalítica directa de alcoholes, en particular no a base de materias primas renovables.

Además, alcoholes superiores, en particular alcoholes ramificados (los denominados alcoholes de Guerbet) y alcoholes lineales, así como alcanos y alquenos en el intervalo de ebullición de Jetfuel hasta ahora no pueden prepararse mediante una condensación catalítica de manera heterogénea de una sola etapa sin hidrógeno a partir de en particular alcoholes de cadena más corta de base biológica. Por tanto debe conectarse previamente, por ejemplo, una deshidratación para dar alquenos y oligomerización de los alquenos para construir así la cadena de carbono necesaria. Para generar queroseno debe hidrogenarse a este respecto posteriormente o bien hidratarse de nuevo para la preparación de alcoholes (véase en particular el documento EP 0 099 690 A2).

Según el estado de la técnica pueden prepararse alcoholes superiores igualmente mediante condensación aldólica, usándose catalizadores homogéneos, tal como hidróxidos inorgánicos o bases de fuerza similar. Sin embargo, esta vía no puede usarse hasta ahora de manera económica para la preparación de queroseno.

La preparación de varias etapas de queroseno de base biológica es posible también a partir de furfurales de base biológica o bien sus derivados y cetonas, tal como por ejemplo acetona. Los furfurales necesarios para ello deben obtenerse sin embargo sólo de manera costosa a partir de lignocelulosa.

En otros procedimientos para la preparación de queroseno según el estado de la técnica se usan en parte compuestos que contienen oxígeno, de modo que los productos obtenidos igualmente no corresponden a la norma vigente para queroseno o bien carburantes para aeronaves, en particular Jetfuel. Un procedimiento de este tipo se describe por ejemplo en el documento EP 1 218472 A1.

Además se conoce la preparación de gasolina para aviones a través de la deshidratación de isobutanol y otros alcoholes preparados mediante fermentación, en particular los denominados alcoholes de fusel, así como de la oligomerización que sigue a esto de los alquenos producidos con hidrogenación posterior, tal como se expone por ejemplo en IATA 2010 Report on Alternative Fuels (Diciembre de 2010), n.º de referencia: 9709-03, ISBN 978-92-9233-491-8.

Dado que la condensación en particular de alcoholes y aldehídos para dar alcoholes superiores, alcanos etc. y eventualmente su reacción posterior promete al menos en la teoría un acceso viable a compuestos de peso molecular más alto, no han faltado intentos en el estado de la técnica de mejorar los procedimientos de condensación existentes o bien desarrollar nuevos procedimientos basándose en esto.

El documento CA 2 298 545 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación alcoholes de Guerbet libres de metal, en el que se condensan alcoholes primarios o bien secundarios en presencia de catalizadores alcalinos o bien catalizadores de metales pesados a altas temperaturas con separación del agua que se produce.

El documento DE-OS 29 12 068 se refiere a un procedimiento para la preparación de hidrocarburos, en el que se hacen reaccionar alcoholes por medio de catalizadores de metales de transición o bien metales pesados. En el procedimiento expuesto se obtienen preferentemente olefinas así como en media más baja compuestos aromáticos como productos. Además, el documento EP 1 052 234 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de materiales de partida o bien materias primas para la industria química así como de combustibles de alto octanaje mediante reacción catalítica de etanol por medio de un catalizador de fosfato de calcio, que contiene un metal de activación.

La publicación científica "Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalysts", T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi y W. Ueda, Ind. Eng. Chem. Res. 47, páginas 1443 a 1452 (2008), se refiere a la preparación de combustibles de base biológica a partir de etanol.

Además, la publicación científica "Integration of C-C coupling reactions of biomass-derived oxygenates to fuel-grade compounds", E. I. Gürbüz, E. L. Kunkes y J. A. Dumesic, Applied Catalysis B: Environmental 94, páginas 134 a 141 (2010), se refiere a la reacción de compuestos orgánicos que contienen oxígeno obtenidos a partir de procesos biológicos para dar combustibles.

De manera similar, la publicación científica "Conversion of biomass-derived butanal into gasoline-range branched hydrocarbon over Pd-supported catalysts", S. M. Kim, M. E. Lee, J.-W. Choi, D. J. Suh y Y.-W. Suh, Catalysis Communications 16, páginas 108 a 113 (2011), se refiere a la reacción de butanal obtenido por medio de la biosíntesis para dar combustibles.

Además, la publicación científica se refiere a "Combined solid base/hydrogenation catalysts for industrial condensation reactions", F. King y G. J. Kelly, Catalysis Today 73, páginas 75 a 81 (2002), se refiere a catalizadores para reacciones de condensación usadas industriales.

La publicación científica "Reactions of methanol and higher alcohols over H-ZSM-5", A. C. Gujar, V.K. Guda, M. Nolan, Q. Yan, H. Toghiani y M. G. White, *Applied Catalysis A: General* 363, páginas 115 a 121 (2009), se refiere a reacciones de condensación de metanol y alcoholes superiores.

El documento EP 0 299 720 A2 se refiere a un procedimiento para la condensación de alcoholes, en el que se obtienen alcoholes ramificados por medio de condensación de Guerbet a partir de alcoholes C₁ a C₂₀ primarios en presencia de un catalizador, que está constituido por platino elemental aplicado sobre una superficie de carbón activo de manera finamente distribuida, e hidróxido de potasio o de sodio. Se ha mostrado que pueden usarse pequeñas cantidades del catalizador de manera eficaz en el intervalo de temperatura de 175 °C a 210 °C, obteniéndose tasas de conversión de aproximadamente el 85 % con tiempos de reacción de una a cinco horas.

La publicación científica Olson, E. S. *et al.*, Higher-Alcohols Biorefinery, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113 a 116, 2004, páginas 913 a 932, se refiere a la preparación de alcoholes superiores usando catalizadores de carbón activo.

Además, la publicación científica T.J. Bruno y E. Baibourine, Comparison of Biomass-Derived Turbine Fuels with the Composition-Explicit Distillation Curve Method, *Energy Fuels*, 25, 2011, páginas 1847 a 1858, se refiere a la comparación de gasolina para aviones estándar JP-8 con combustibles para aviones de fuentes naturales. En particular se comparan entre sí las curvas de destilación de las respectivas mezclas.

El documento WO 2011/157322 A1 se refiere a un procedimiento para la preparación de alcohol superior y/o aldehídos así como sus mezclas mediante reacción catalítica de etanol, en el que la reacción se realiza en presencia al menos de un catalizador, en el que el catalizador comprende un sustrato de carbón activo, que está dotado de al menos un metal, en particular presenta al menos una impurificación de metal.

Finalmente, la publicación científica "Hydrotalcitederived mixed oxides as catalyst for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials", S. Ordóñez, E. Diaz, M. Leon y L. Faba, *Catalysis Today*, vol. 167, páginas 71 a 76 (2011), describe por un lado la autocondensación de acetona así como la autocondensación de etanol en cada caso en la fase gaseosa y por otro lado la condensación aldólica de alcohol furfurílico con acetona en la fase líquida. Las reacciones de condensación de acetona o bien etanol en la fase gaseosa pueden realizarse únicamente en flujos de gas fuertemente diluidos y proporcionan tasas de conversión extraordinariamente bajas. También la reacción en fase líquida de alcohol furfurílico y acetona puede realizarse sólo con concentraciones de productos de partida extraordinariamente bajas y requiere al menos 24 horas de tiempo de reacción para conseguir tasas de conversión de aprox. el 70 %, siendo sumamente baja la selectividad del producto.

Los procedimientos descritos anteriormente no son adecuados en consecuencia para la preparación de compuestos químicos, en particular no a escala industrial.

Los procedimientos expuestos anteriormente del estado de la técnica tienen todos sin excepción el inconveniente de que la reacción de condensación de alcoholes y compuestos de carbonilo se desarrolla sólo en bajos rendimientos, en particular sólo en bajos rendimientos de espacio-tiempo o bien sólo con bajas velocidades espaciales, de modo que estos procedimientos son poco eficaces y no pueden realizarse de manera práctica desde el punto de vista económico.

Además, en los procedimientos del estado de la técnica es necesaria una conducción del proceso que ha de realizarse de manera costosa usando los productos de partida o bien reactivos con gas inerte o disolventes, tal como por ejemplo agua. La mayoría de los procedimientos descritos anteriormente del estado de la técnica usan además sistemas de catalizador con tiempos de permanencia de los catalizadores insuficientes en condiciones a escala técnica. También es difícil con frecuencia crear condiciones de reacción controlables, de modo que no pueden obtenerse de manera fiable rendimientos reproducibles y mezclas de productos. La mayoría de los procedimientos descritos no son adecuados en consecuencia para aplicaciones a escala técnica.

El objetivo de la presente invención consiste por consiguiente en facilitar un procedimiento que permita una condensación o bien un acoplamiento eficaces de compuestos orgánicos también en condiciones industriales y evite los inconvenientes expuestos anteriormente del estado de la técnica al menos esencialmente o sin embargo al menos los reduzca o bien los atenúe.

En particular ha de observarse un objetivo de la presente invención en facilitar un procedimiento que sea adecuado en particular para la generación de alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, compuestos aromáticos y/o alcanos así como sus mezclas y en particular pueda realizarse también en condiciones de aplicación industriales o bien a escala técnica.

Para conseguir el objetivo expuesto anteriormente propone la presente invención un procedimiento según la reivindicación 1; otras configuraciones ventajosas son objeto de las reivindicaciones dependientes que se refieren a esto.

Se entiende de por sí que configuraciones, formas de realización, ventajas o similares, que se realizan a continuación – para fines de evitar repeticiones innecesarias – sólo con respecto a un aspecto de la invención, se aplican de manera correspondiente lógicamente también en relación a los demás aspectos de la invención.

En todas las indicaciones de cantidad relativas o bien porcentuales, en particular con respecto al peso mencionadas a continuación, ha de tenerse en cuenta que éstas pueden seleccionarse en el contexto de la presente invención por el experto de manera que en la suma – eventualmente con inclusión de otros componentes o bien sustancias constitutivas o bien aditivos o bien partes constitutivas, en particular tal como se define a continuación – resulten siempre 100 %. Sin embargo esto se entiende de por sí por el experto.

Además se aplica que todas las indicaciones de valores o bien de parámetros mencionadas a continuación o similares pueden determinarse básicamente con procedimientos de determinación normalizados o bien estandarizados o indicados de manera explícita o sin embargo con métodos de determinación en sí familiares para el experto en este campo.

Dicho esto, se describe en más detalle a continuación la presente invención.

El objetivo de la presente invención - de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención – es por consiguiente un procedimiento para la condensación o bien el acoplamiento catalíticos de compuestos orgánicos que contienen al menos una función oxo y/o hidroxilo con compuestos de CH ácidos, con los que pueden generarse particular alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, compuestos aromáticos y/o alcanos así como sus mezclas.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de manera que como mezcla de productos de partida se usa

(A) al menos un compuesto orgánico que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo, que presenta al menos 3 átomos de carbono y se selecciona del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, aldehídos y cetonas así como sus mezclas,
con

(B) al menos un compuesto de CH ácido, que presenta al menos 3 átomos de carbono, en el que el compuesto de CH ácido (B) se selecciona del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas, nitrilos, nitrocompuestos, nitratos orgánicos y sus mezclas,

en el que (A) y (B) pueden ser idénticos,

y se hace reaccionar en presencia al menos de un catalizador, en el que el catalizador comprende un sustrato de carbón activo, que está dotado de al menos un metal,

en el que como catalizador se usa un carbón activo conformado que puede prepararse mediante un procedimiento para la preparación de carbón activo conformado a partir de un soporte de carbono, un aglutinante y un componente catalítico de fórmula general (I)



en la que

- M designa un catión y se selecciona del grupo de cationes de metal alcalino o alcalinotérreo;
- m3 y m4 designan coeficientes estequiométricos con números enteros con $m3 \geq 1$ y $m4 \geq 1$;
- $[AO_{n4}]$ designa un anión que contiene oxígeno con el coeficiente estequiométrico de número entero $n4 \geq 1$;
- $[AO_{n4}]$ preferentemente se selecciona del grupo de carbonatos o hidróxidos,

en el que el aglutinante se obtiene a partir de la reacción de una sustancia de partida que contiene hidrato de carbono soluble en agua con un contenido de glucosa de ≥ 50 % en peso, en el que el soporte de carbono se mezcla en primer lugar con el componente catalítico, en el que a continuación la mezcla de componente catalítico y soporte de carbono se mezcla con el aglutinante, en el que la mezcla así obtenida de soporte de carbono, componente catalítico y aglutinante se prensa para dar piezas en bruto y en el que las piezas en bruto se carbonizan y se activan, en el que el aglutinante se obtiene a partir de la reacción de la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono con un aditivo, en el que para la obtención del aglutinante se añade el aditivo a la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono antes del mezclado del aglutinante con la mezcla del soporte de carbono y el componente catalítico, en el que el aditivo se selecciona del grupo de ácidos fosfóricos y/o sus sales, ácidos sulfúricos y/o sus sales y/o derivados de ácido sulfúrico y/o sus sales.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado de manera sorprendente para la preparación de alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, compuestos aromáticos y/o alcanos así como sus mezclas en altos rendimientos y con alta selectividad. Esto es tanto más sorprendente que para la realización del procedimiento de

acuerdo con la invención sea suficiente el uso de un catalizador a base de carbón activo, que está cargado o bien impregnado con al menos un metal.

Adicionalmente, en el proceso descrito mediante condensación de dos o varios alcoholes o bien aldehídos lineales o ramificados se producen en particular también alcoholes superiores, en particular ramificados en la posición beta – los denominados alcoholes de Guerbet – o bien sus correspondientes aldehídos.

Dependiendo de las condiciones del proceso ofrece el procedimiento de acuerdo con la invención en particular la posibilidad para la preparación de los denominados alcoholes de Guerbet en un reactor de lecho sólido. Los alcanos producidos igualmente como productos secundarios pueden separarse eventualmente de manera selectiva, de modo que puede obtenerse por un lado una fracción de alcohol pura y por otro lado una fracción de alcano pura, siempre que sea deseable (véase por ejemplo el documento US 7 465 846 B2).

Sorprendentemente puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención sin embargo también de manera que una gran proporción de los productos se produce como alcoholes de Guerbet hidrogenados o sus productos de transposición, esencialmente alcanos y en cantidades bajas alquenos. Mediante la adición de agua a la mezcla de reacción o a los productos de partida puede elevarse aún más la selectividad hacia los alcanos. La introducción adicional de hidrógeno durante la reacción de acoplamiento o bien de condensación si bien es opcional, sin embargo no se requiere forzosamente para el proceso de hidrogenación que se desarrolla.

Igualmente no era previsible que pudieran hacerse reaccionar también alcoholes de bajo punto de ebullición, tal como por ejemplo n-propanol, n-butanol, n-pentanol o n-hexanol, opcionalmente sin aplicación de presión, para dar alcoholes superiores, en particular alcoholes de Guerbet, y opcionalmente - en particular sin purificación adicional – para dar combustibles, tal como gasolina o queroseno.

Resulta especialmente ventajoso en este caso que el procedimiento de acuerdo con la invención pueda realizarse de manera continua. Esto no es posible en el caso de la síntesis de alcoholes de Guerbet clásica, que se hace funcionar de manera discontinua o bien por lotes, de modo que sus productos ya únicamente desde el punto de vista económico no pueden usarse como combustibles o bien no como productos de partida para la síntesis de combustibles.

La mezcla que se produce en el procedimiento de acuerdo con la invención de distintos hidrocarburos ofrece la posibilidad de la adición directa a queroseno fósil, sin que deba realizarse una modificación de las propiedades físicas, en particular de los puntos de congelación y sin una isomerización previa, tal como debe realizarse ésta por ejemplo en el caso del uso de aceites vegetales hidrogenados.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con las síntesis de alcoholes de Guerbet catalizadas de manera homogénea usuales es además que por un lado no se producen residuos acuosos que contienen sal mediante la neutralización de catalizadores básicos altamente concentrados, tal como por ejemplo solución de hidróxido de potasio, y que por otro lado no existe ningún riesgo de corrosión con el uso de reactores habituales que están fabricados por acero inoxidable industrial (por ejemplo material de acero 1.4571 o bien AISI 316 Ti).

Hasta ahora no existe ningún procedimiento catalítico de manera heterogénea comparable para la preparación de queroseno y alcoholes de Guerbet o bien generalmente de alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, compuestos aromáticos y/o alcanos, que de esta manera pueda realizarse de manera sencilla y sea flexible con respecto a la elección de la materia prima y sirva tanto para la producción de productos químicos de valor como también para la preparación dirigida de gasolina para aviones, en particular queroseno.

Los catalizadores adecuados para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención están constituidos en particular por carbón activo conformado básico o bien dotado de un acabado básico, que está constituido en particular por un material que contiene carbono que se mezcló con un aglutinante y reactivos de impurificación y se trató térmicamente con un gas de activación, tal como se menciona aún a continuación. La actividad catalítica se basa en particular en una combinación de las propiedades del soporte que contiene carbono y de los reactivos de impurificación.

Las impurificaciones con metales nobles caras no son necesarias para el procedimiento descrito del alargamiento de cadena de carbono a partir de alcoholes, sin embargo pueden usarse opcionalmente también como impurificación adicional, cuando esto debía ser deseable por motivos de la selectividad, de la conducción de la reacción o de la técnica de procedimiento.

Además es opcional el uso adicional de hidrógeno. En cualquier caso se ahorra hidrógeno mediante el procedimiento de acuerdo con la invención – en comparación con la hidrogenación de grasas y aceites.

Los catalizadores usados tienen una alta vida útil y tolerancia al agua. Igualmente, en el contexto de la presente invención, puede prescindirse de la adición de un gas inerte, en particular nitrógeno.

Los productos o bien mezclas de productos obtenidos con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse a este respecto sin purificación adicional, en particular sin reacción adicional, como carburante o aditivo de carburante para motores de vehículos habituales en el comercio.

- 5 Mediante la elección dirigida de los productos de partida o bien de mezclas de productos de partida puede adaptarse la distribución de productos o bien la mezcla de productos obtenida a casi cualquier perfil de requerimientos discrecional.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención es sumamente flexible también en la verdadera conducción del procedimiento así como en la elección de los productos de partida que pueden usarse: Así puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención por ejemplo sin presión, es decir con presión atmosférica, o con presión así como en la fase gaseosa o en la fase líquida, consiguiéndose en cada caso muy buenas conversiones y selectividades.

15 Igualmente pueden usarse como productos de partida no sólo sustancias puras o bien mezclas de sustancias puras, sino también productos de fermentación o productos secundarios de fermentación, tal como se producen por ejemplo en la fabricación de bioetanol, o también productos de desecho industriales. Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención pueden alimentarse también estos productos secundarios o bien de desecho de nuevo al valor añadido y pueden hacerse reaccionar para dar productos o bien materias primas de valor.

20 Tal como se ha expuesto ya anteriormente, se usa en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención como un producto de partida un compuesto orgánico (A) que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo, que presenta al menos 3 átomos de carbono y se selecciona del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, aldehídos y cetonas (incluyendo hidroxicetonas) así como sus mezclas.

25 A este respecto puede estar previsto en el contexto de la presente invención que el compuesto orgánico (A) que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo se seleccione de compuestos C_3-C_{25} , en particular compuestos C_3-C_{20} , preferentemente compuestos C_3-C_{15} , preferentemente compuestos C_3-C_{10} , de manera especialmente preferente compuestos C_3-C_8 , así como mezclas de distintos compuestos con el número de carbono mencionado anteriormente.

30 Igualmente puede estar previsto que el compuesto orgánico (A) que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo se seleccione de compuestos lineales o ramificados. En el contexto de la conducción del procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse por consiguiente un amplio espectro de posibles compuestos (A), es decir el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera sumamente flexible y no crítica en relación a la elección del compuesto orgánico (A) que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo.

35 Por el término "alcohol primario y/o secundario" ha de entenderse en el contexto de la presente invención no sólo alcoholes primarios y secundarios en el verdadero sentido, sino también dioles y polioles que presentan al menos un grupo alcohol primario y/o secundario. En particular comprende el término "alcohol primario y/o secundario" en el contexto de la presente invención también dioles vecinales, en particular glicoles, tal como por ejemplo 1,2-propanodiol, que ha de considerarse en el contexto de la presente invención tanto como alcohol primario como también como alcohol secundario.

40 Tal como se ha expuesto anteriormente se usa en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención como segundo producto de partida un denominado compuesto de CH ácido (B). En el contexto de la presente invención debe entenderse por el término "ácido de CH" en particular que en caso de un enlace C-H, en particular en presencia de bases adecuadas, se disocia un protón y permanece una carga negativa en el átomo de carbono. Como acidez de CH se designa con otras palabras en particular la tendencia de un compuesto orgánico-químico de emitir como protones átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono y con ello de actuar de manera formal como ácido ("ácido de Brönstedt" o bien donador de protones).

45 También el compuesto de CH ácido (B) usado en el contexto de la presente invención como producto de partida adicional puede seleccionarse de una pluralidad de posibles compuestos, en particular también de mezclas de distintos compuestos.

50 De acuerdo con la invención presenta el compuesto de CH ácido (B) al menos 3 átomos de carbono. En general se selecciona el compuesto de CH ácido (B) de compuestos C_3-C_{25} , en particular compuestos C_3-C_{20} , preferentemente compuestos C_3-C_{15} , preferentemente compuestos C_3-C_{10} , de manera especialmente preferente compuestos C_3-C_8 , así como mezclas de distintos compuestos con el número de carbono mencionado anteriormente.

55 En el contexto de la presente invención está previsto que el compuesto de CH ácido (B) se seleccione del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas (incluyendo hidroxicetonas), nitrilos, nitrocompuestos, nitratos orgánicos y sus mezclas.

Se obtienen resultados especialmente buenos en el contexto de la presente invención cuando el compuesto de CH ácido (B) se selecciona del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas (incluyendo hidroxicetonas), nitrilos, nitrocompuestos, nitratos orgánicos y sus mezclas, preferentemente del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, aldehídos, cetonas, nitrocompuestos y sus mezclas.

En particular se obtienen en el contexto de la presente invención resultados especialmente buenos cuando se usan preferentemente alcoholes primarios y/o secundarios, aldehídos y cetonas, en cada caso lineales o ramificados, con una longitud de cadena de 4 a 8 átomos de carbono así como sus mezclas como compuesto de CH ácido (B).

Como alternativa puede seleccionarse el compuesto de CH ácido (B) de nitroalcanos, en particular nitrometano y/o nitroetano.

Mediante el uso de nitroalcanos, en particular mediante la conversión de nitrometano y/o nitroetano con alcoholes, aldehídos y cetonas, son accesibles en particular nitroalcanos C₆-C₁₀, que se han añadido según el estado de la técnica en particular a carburantes diesel habituales en el comercio como agentes mejoradores del índice de cetano o bien como los denominados agentes reforzadores de diesel.

Además se prefiere en el contexto de la presente invención que el compuesto de CH ácido (B) presente al menos un átomo de hidrógeno ácido en un átomo de carbono en posición vecinal y/o alfa con respecto a al menos un átomo de carbono que presenta al menos un grupo extractor de electrones y/o al menos un átomo de hidrógeno ácido en un átomo de carbono en posición geminal con respecto a un grupo extractor de electrones.

El término "vecinal" o bien "geminal" define a este respecto la posición del átomo de carbono que lleva al menos un átomo de hidrógeno ácido y con ello la posición del átomo de hidrógeno ácido con respecto al grupo extractor de electrones.

El término "posición vecinal" define a este respecto en el contexto de la presente invención en particular que el átomo de carbono que lleva el grupo extractor de electrones es directamente adyacente al átomo de carbono que lleva el hidrógeno ácido o bien está unido directamente a éste.

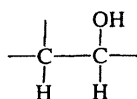
Por el término "posición geminal" por el contrario ha de entenderse en el contexto de la presente invención que el grupo extractor de electrones está unido a aquel átomo de carbono que lleva también el hidrógeno ácido.

Por el término "posición alfa" debe entenderse en el contexto de la presente invención un segundo átomo de carbono directamente adyacente a un primer átomo de carbono o bien unido directamente a éste. Si, por ejemplo, el átomo de carbono que lleva un hidrógeno ácido se encuentra en la posición alfa con respecto a un átomo de carbono que lleva un grupo oxo, entonces están posicionados o bien dispuestos el hidrógeno ácido por un lado y el grupo oxo (es decir el grupo extractor de electrones) por otro lado de manera vecinal uno con respecto al otro.

Para el caso de que el átomo de hidrógeno ácido en un átomo de carbono se encuentre en posición vecinal y/o alfa con respecto a al menos un átomo de carbono que presenta al menos un grupo extractor de electrones, puede estar previsto que el grupo extractor de electrones se seleccione de grupos oxo, grupos hidroxilo, grupos nitro y/o grupos nitrato. Como alternativa puede estar previsto para el caso de que el átomo de hidrógeno ácido se encuentre en posición geminal con respecto a un grupo extractor de electrones, que el grupo extractor de electrones se seleccione de grupos nitrilo, grupos isonitrilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos éster de ácido carboxílico y/o grupos alcohol.

Expresado con otras palabras, puede estar previsto en el contexto de la presente invención, por consiguiente, que el compuesto de CH ácido presente al menos un átomo de carbono que presente al menos un grupo extractor de electrones y/o al menos un grupo extractor de electrones por un lado así como al menos un átomo de hidrógeno ácido por otro lado, pudiéndose encontrar el átomo de hidrógeno ácido en un átomo de carbono en posición vecinal y/o alfa con respecto al átomo de carbono que presenta al menos un grupo extractor de electrones o sin embargo pudiéndose encontrar en posición geminal con respecto al grupo extractor de electrones. Para el caso de que el átomo de hidrógeno ácido en un átomo de carbono se encuentre en posición vecinal y/o alfa con respecto a al menos un átomo de carbono que presenta al menos un grupo extractor de electrones, puede estar previsto a este respecto que el grupo extractor de electrones se seleccione de grupos oxo, grupos hidroxilo, grupos nitro y/o grupos nitrato. Por el contrario para el caso de que el átomo de hidrógeno ácido se encuentre en posición geminal con respecto a un grupo extractor de electrones, puede seleccionarse el grupo extractor de electrones de grupos nitrilo, grupos isonitrilo, grupos carbonilo, grupos carboxilo, grupos éster de ácido carboxílico y/o grupos alcohol.

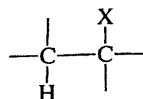
Se obtienen resultados especialmente buenos en el contexto de la presente invención cuando el compuesto de CH ácido (B) se selecciona de alcoholes primarios y/o secundarios de fórmula general (I)



(I)

y/o
nitrocompuestos y/o nitratos orgánicos de fórmula general (II)

5

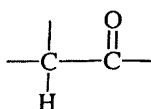


(II)

con X = NO₂, ONO₂

y/o
compuestos de carbonilo de fórmula general (III)

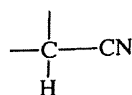
10



(III)

y/o
compuestos de nitrilo de fórmula general (IV)

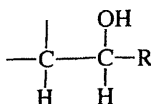
15



(IV).

Se obtienen resultados especialmente buenos a este respecto cuando los alcoholes primarios y/o secundarios corresponden a la fórmula general (I')

20

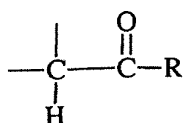


(I')

con R = H, organilo, en particular alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄,

25

y/o
cuando los compuestos de carbonilo corresponden a la fórmula general (III')



(III')

con R = H; organilo, en particular alquilo C₁-C₁₅, preferentemente alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄; OH; OR¹ con R¹ = alquilo, en particular alquilo C₁-C₁₅, preferentemente alquilo C₁-C₁₀, preferentemente alquilo C₁-C₆, de manera especialmente preferente alquilo C₁ y/o C₂, arilo, arilalquilo, alquilarilo.

30

En este contexto pueden usarse en las clases de compuestos mencionadas también compuestos cíclicos, en particular aquéllos en los que el grupo extractor de electrones está unido directamente al sistema de anillo o es parte del sistema de anillo.

35

Aunque la presente invención se refiere a la condensación de compuestos orgánicos con más de tres átomos de carbono, puede estar previsto que a los productos de partida se añadan adicionalmente alcoholes inferiores, en particular metanol y/o etanol, preferentemente etanol, que entonces participan en la reacción. Los alcoholes inferiores, en particular etanol, o bien pueden añadirse mediante mezclado a los productos de partida o in embargo pueden estar contenidos desde el inicio en éstos. Así pueden añadirse por ejemplo productos de fermentación de glucosa o celulosa, tal como por ejemplo acetona, butanol y etanol, los denominados productos ABE. La presencia de alcoholes inferiores eleva además el rendimiento de la reacción de condensación o bien de acoplamiento y mejora al mismo tiempo la selectividad del producto total.

40

45

Además ha resultado ventajoso en el contexto de la presente invención cuando a los productos de partida se añade agua. Mediante la presencia de durante la reacción puede controlarse de manera dirigida en particular la selectividad del producto, en particular puede elevarse claramente.

5 Para el procedimiento de acuerdo con la invención o bien la conducción del procedimiento de acuerdo con la invención no es crítica la presencia de agua por un lado, es decir el procedimiento no se ve influido negativamente; por otro lado pueden mejorarse aún incluso las selectividades del producto. Esto tiene como consecuencia, por ejemplo, que productos de fermentación o productos de desecho industriales puedan usarse sin etapas de purificación especiales, en particular sin la separación completa o bien predominante de proporciones de agua, en el
10 procedimiento de acuerdo con la invención como productos de partida, prefiriéndose incluso de acuerdo con la invención el uso de tales mezclas de productos de partida que contienen agua en comparación con productos de partida puros y libres de agua. Mediante esto pueden ahorrarse tiempo y energía, de manera que los recursos económicos y ecológicos se cargan poco.

15 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse también metanol y etanol o alcoholes superiores procedentes de la preparación de gas de síntesis, tal como por ejemplo procedentes del proceso de alcohol Fischer-Tropsch y todos los alcoholes preparados de manera fermentativa o sus mezclas como materias primas. Precisamente esto hace que el procedimiento de acuerdo con la invención sea claramente más flexible en comparación con procedimientos del estado de la técnica. En particular es ventajoso que puedan usarse también
20 alcoholes preparados mediante fermentación, solos o en combinación con otros alcoholes de base biológica e incluso puedan usarse como azeótropo con agua directamente en el procedimiento de acuerdo con la invención, de modo que no sea necesario una separación costosa de agua antes de la realización del procedimiento de acuerdo con la invención.

25 De manera especialmente ventajosa y sostenible puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención cuando se usan como materia prima los denominados alcoholes de fusel procedentes de la fermentación de flujos de desecho o procedentes de la fermentación de monóxido de carbono, tal como por ejemplo de gas convertidor procedente de la obtención de acero. Además es ventajoso que el agua en los alcoholes de fusel obtenidos de la fermentación fomente incluso la selectividad de la condensación de alcoholes para dar alcanos.

30 Debido a la buena tolerancia al agua del procedimiento de acuerdo con la invención es también posible usar directamente las mezclas producidas durante una fermentación, tal como por ejemplo acetona/butanol/etanol (síntesis de ABE), en particular tras una reducción del contenido de agua, conectada previamente.

35 Igualmente es ventajoso que con el procedimiento de acuerdo con la invención puedan hacerse reaccionar alcoholes C_4-C_8 que se prepararon previamente a partir de la condensación de etanol solo o en mezcla con metanol y pueden contener adicionalmente también aldehídos y agua.

40 De acuerdo con una forma de realización especial de la presente invención puede estar previsto que el compuesto orgánico (A) que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo por un lado y el compuesto de CH ácido (B) por otro lado sean idénticos. En el contexto de la presente invención es posible, por consiguiente, realizar también las denominadas reacciones de autocondensación, en particular de alcoholes, aldehídos o cetonas.

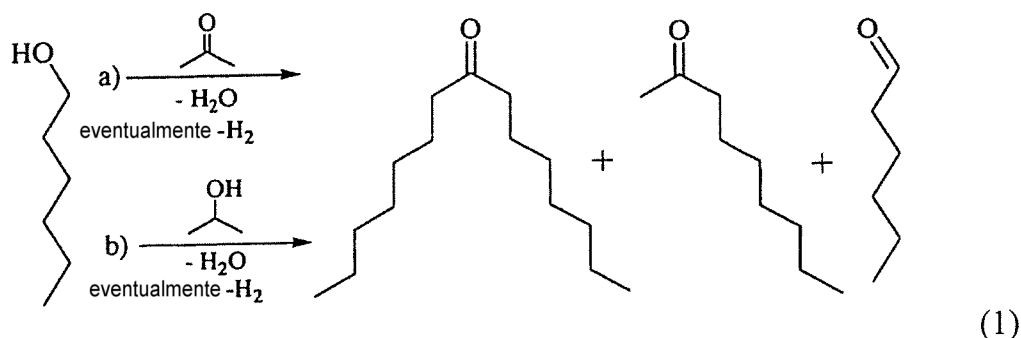
45 Además pueden acoplarse mediante el uso de n-alcoholes secundarios o sus productos de oxidación, tal como por ejemplo 2-propanol o bien acetona, dos moléculas de un alcohol en los respectivos átomos de carbono adyacentes al grupo funcional del alcohol secundario o bien de la cetona, lo que eleva claramente la flexibilidad con respecto a los posibles productos de reacción. También el uso de alcoholes ramificados y sus productos de oxidación es posible a este respecto.

50 En particular es también posible en el contexto de la presente invención condensar alcoholes secundarios y/o cetonas, tal como por ejemplo 2-propanol o acetona, con alcoholes primarios y/o secundarios de cadena más larga ramificados, en particular alcoholes de Guerbet, tal como por ejemplo 2-etilbutanol, 2-etiloctanol etc.. De esta manera pueden obtenerse productos de procedimiento mucho más ramificados, en particular alcoholes y alcanos, cuyos puntos de fusión en comparación con los productos no ramificados se han reducido habitualmente 10 °C o más. Los productos de este tipo son adecuados en especial medida para su uso como gasolina para aviones, en particular queroseno, o sus sustancias precursoras o bien precursores.

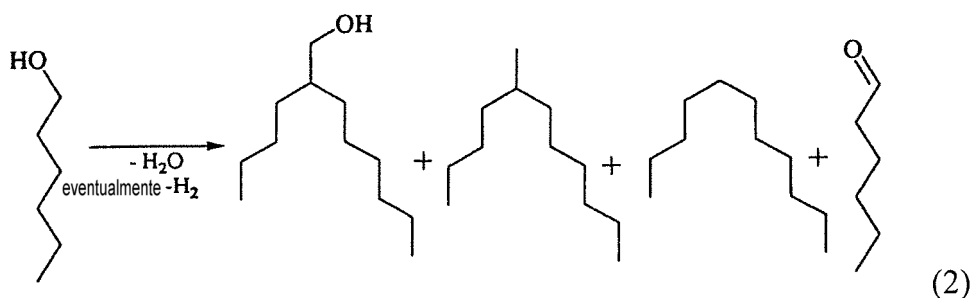
55 Las reacciones de acoplamiento o bien de condensación que transcurren en la conducción del procedimiento de acuerdo con la invención se explicarán a continuación a modo de ejemplo por medio de las siguientes ecuaciones de reacción (1) y (2).

60 La ecuación de reacción (1) describe la reacción de acuerdo con la invención de n-hexanol con acetona por un lado ("síntesis a") así como con 2-propanol por otro lado ("síntesis b"). En las dos variantes de la conducción del procedimiento se obtienen idénticos compuestos, actuando la cetona o bien el alcohol secundario como compuesto de CH ácido. A partir de la reacción de acoplamiento de n-hexanol con acetona o 2-propanol se obtiene el producto de condensación doble como producto principal, mientras que el producto de condensación sencillo así como un

producto de oxidación del n-hexanol, concretamente hexanal, se obtienen como productos secundarios preferentes.



- 5 La ecuación de reacción (2) ilustra, por el contrario, la preparación de los denominados alcoholes de Guerbet así como de alcanos ramificados en el ejemplo de la autocondensación de n-hexanol.



- 10 Tanto la ecuación de reacción (1) como también la ecuación de reacción (2) reproduce el respectivo desarrollo de la reacción sólo de manera simplificada, no estando expuestos todos los productos que se producen en las ecuaciones de reacción.

- 15 Sin embargo no sólo la elección de los productos de partida, sino también los otros parámetros del proceso tienen una gran influencia sobre la eficacia y la selectividad del procedimiento de acuerdo con la invención así como sobre el rendimiento y la distribución de productos:

En general se realiza el procedimiento en el contexto de la conducción del procedimiento de acuerdo con la invención en la fase gaseosa y/o la fase líquida y/o en la zona supercrítica, prefiriéndose una conducción del procedimiento en la fase gaseosa.

- 20 Además puede estar previsto que el procedimiento se realice por encima de la temperatura de ebullición de los productos de partida y/o de los productos, preferentemente por encima de las temperaturas de ebullición de los productos de partida y productos.

- 25 Se obtienen conversiones, rendimientos y selectividades especialmente buenos cuando el procedimiento se realiza a temperaturas en el intervalo de 150 °C a 600 °C, en particular de 250 a 450 °C, preferentemente de 300 a 400 °C.

- Además puede realizarse en el contexto de la presente invención el procedimiento básicamente con presión reducida, con presión atmosférica o con presión elevada. En este contexto ha resultado sin embargo especialmente ventajoso cuando el procedimiento se realiza con presión atmosférica o con presión elevada; siempre que el procedimiento se realice con presión atmosférica o presión elevada, se encuentra la presión absoluta en general en el intervalo de presión atmosférica a 150 bares, en particular en el intervalo de presión atmosférica a 80 bares, preferentemente en el intervalo de presión atmosférica a 25 bares.

- 35 Tal como se ha expuesto ya anteriormente, un aumento de la presión y/o de la temperatura provoca en general un aumento de las conversiones, consiguiéndose sin embargo el aumento de la conversión a partir de un cierto punto a costa de la selectividad, de modo que para cualquier caso debe determinarse el ajuste óptimo de los parámetros de proceso individuales uno con respecto al otro.

- 40 También las duraciones de reacción o bien los tiempos de contacto tienen una gran influencia sobre las conversiones y rendimientos por un lado y la selectividad de la formación de productos por otro lado. En general se

realiza el procedimiento con duraciones de reacción y/o tiempos de contacto en el intervalo de 0,01 min a 12 horas, en particular de 0,1 min a 10 horas, preferentemente de 1 min a 5 horas.

5 En el caso de que el procedimiento se realice en la fase gaseosa y/o en la zona supercrítica, entonces ha dado buen resultado cuando el procedimiento se realiza con duraciones de reacción y/o tiempos de contacto en el intervalo de 0,001 a 120 segundos, en particular de 0,001 a 60 segundos, preferentemente de 0,05 a 30 segundos.

10 Si el procedimiento de acuerdo con la invención, por el contrario, se realiza en la fase líquida, entonces se obtienen buenos resultados cuando el procedimiento se realiza con duraciones de reacción y/o tiempos de contacto en el intervalo de 0,001 min a 12 horas, en particular de 0,1 min a 10 horas, preferentemente de 1 min a 5 horas.

15 En el contexto de la presente invención puede estar previsto – tal como se ha mencionado anteriormente – además que el procedimiento se realice en presencia de agua, preferentemente en forma de vapor de agua, y/o en presencia de hidrógeno. El agua puede producirse, a este respecto, por un lado durante la reacción de condensación o bien de acoplamiento y/o por otro lado puede añadirse a los productos de partida o en el transcurso de la conducción del procedimiento, elevando claramente la presencia de una cierta cantidad de agua la selectividad del producto de la reacción de condensación o bien reacción de acoplamiento.

20 Igualmente es también posible realizar la reacción en presencia de hidrógeno, formándose igualmente hidrógeno en general en el transcurso de la reacción. Sin embargo, si se añade adicionalmente hidrógeno, entonces puede reducirse o bien minimizarse mediante reacciones de hidrogenación la proporción de aldehídos y cetonas en la mezcla de productos obtenida, elevándose o bien maximizándose al mismo tiempo la proporción de alcoholes y alcanos.

25 En el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse a los productos de partida o bien sustancias de partida además también gases inertes, en particular nitrógeno y/o argón, preferentemente nitrógeno, en el caso de que esto sea deseable o necesario. La adición de los gases inertes se realiza en particular para fines de dilución, lo que va acompañado con frecuencia de una selectividad del producto mejorada.

30 Como alternativa o de manera complementaria puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención también en presencia de otros gases. Así pueden añadirse a los productos de partida o durante la realización del procedimiento, por ejemplo, alcanos de cadena corta, en particular alcanos C1-C6 lineales, que provocan una mejora de la transferencia de calor y de la selectividad.

35 Igualmente es posible añadir monóxido de carbono y/o dióxido de carbono a los productos de partida o durante la realización del procedimiento; estas sustancias pueden servir como otros posibles asociados de reacción durante la reacción.

40 La presencia de gases permite en particular una separación menos costosa y más eficaz de la mezcla de productos, en el caso de que esto sea necesario.

45 En general se prefiere en el contexto de la presente invención sin embargo cuando se usan únicamente productos de partida o bien mezclas de productos de partida sólo débilmente diluidos, preferentemente sin embargo no diluidos y cuando también durante la conducción del procedimiento no se añaden gases, con excepción de hidrógeno, dado que de esta manera pueden conseguirse los rendimientos de espacio-tiempo más altos y las velocidades espaciales más grandes.

50 El procedimiento según la invención puede hacerse funcionar básicamente de manera discontinua, es decir a modo de cargas o bien en el funcionamiento por lotes, o sin embargo de manera continua. Se prefiere, en particular en el caso de aplicación técnica o industrial, una conducción del procedimiento continua, que permita rendimientos de espacio-tiempo o bien velocidades espaciales y conversiones altos y en consecuencia pueda realizarse de manera especialmente económica.

55 En general se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención con un rendimiento de espacio-tiempo, indicado como cantidad de todos los productos formados por volumen de catalizador y por unidad de tiempo, en el intervalo de 10 a 3.000 g/(litro • h), en particular de 25 a 2.500 g/(litro • h), preferentemente de 30 a 2.000 g/(litro • h), de manera especialmente preferente de 50 a 1.500 g/(litro • h).

60 Otro índice de medición para la alta eficacia y potencia del procedimiento de acuerdo con la invención son las velocidades espaciales conseguidas. El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza en general con una velocidad espacial, indicada como cantidad de sustancia de todos los productos formados por masa de catalizador y por unidad de tiempo, en el intervalo de 0,1 a 100 moles/(kg • h), en particular de 0,5 a 25 moles/(kg • h), preferentemente de 1,0 a 20 moles/(kg • h), de manera especialmente preferente de 1,25 a 18 moles/(kg • h), de manera muy especialmente preferente de 1,5 a 15 moles/(kg • h).

65

Además puede estar previsto que el procedimiento se realice con una conversión con respecto a la cantidad de sustancia, con respecto a los productos de partida usados en el intervalo del 15 % al 100 %, en particular del 20 % al 90 %, preferentemente del 30 % al 80 %, de manera especialmente preferente del 40 % al 75 %.

5 Los rendimientos de espacio-tiempo y las velocidades espaciales indicados anteriormente así como las conversiones con respecto a la cantidad de sustancia describen intervalos en los que el procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera especialmente económica y de manera favorable según puntos de vista económicos del procedimiento, consiguiéndose una alta selectividad en las mezclas de productos obtenidas.

10 Tal como se ha mencionado ya anteriormente, se usa en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención un catalizador a base de un sustrato de carbón activo cargado con metal.

15 El carbón activo usado en el contexto de la presente invención contiene preferentemente no sólo carbono, sino también pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, azufre e hidrógeno, que están unidos químicamente en forma de distintos grupos funcionales, tal como por ejemplo grupos carbonilo, carboxilo, fenol y éter así como lactonas y quinonas. Estos óxidos de superficie pueden resultar de las materias primas, o sin embargo pueden producirse mediante el proceso de activación, mediante la influencia de activadores químicos así como mediante la influencia de oxígeno o vapor de agua. Las propiedades químicas de la superficie desempeñan un papel significativo para la adsorción y la catálisis.

20 Los materiales de partida para carbón activo, que son adecuados para la preparación de catalizadores que pueden usarse de acuerdo con la invención, tienen en general componentes minerales que pueden concentrarse durante el proceso de activación. Además es también posible que los productos químicos inorgánicos para la activación del carbón activo no se separen completamente o permanezcan completamente sobre el carbón activo.

25 El contenido de cenizas de carbones activos se determina de manera decisiva mediante los componentes minerales. Las partes constituyentes principales de estas cenizas son metales alcalinos y alcalinotérreos, en la mayoría de los casos en forma de carbonatos y fosfatos, eventualmente junto con ácido silícico así como óxidos de hierro y aluminio. El contenido de cenizas de carbones activos puede reducirse mediante lavado con agua o ácido. Los productos comerciales presentan por tanto contenidos de ceniza inferiores a del uno hasta el veinte por ciento.

30 El carbón activo actúa al mismo tiempo como catalizador y como soporte de catalizador: La actividad catalítica del carbón activo como tal se basa esencialmente en la estructura del esqueleto de carbón, que está constituido por una mezcla de carbono amorfo y similar a grafito; en el borde de las capas existente muchas esquinas y cantos químicamente insaturados, que actúan como los denominados huecos de red, y sobre la superficie del carbón activo interna del carbón activo usado en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención se encuentran preferentemente los óxidos de superficie ya mencionados, que pueden participar en reacciones redox y representar ocasionalmente la base para la actividad química de carbones activos. Además, los carbones activos usados de acuerdo con la invención actúan como soporte para la impurificación de metal.

35 El catalizador usado para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención y/o el sustrato de carbón activo usado están acabados y/o configurados en general de manera básica.

40 En particular puede estar previsto que el catalizador y/o el sustrato de carbón activo presenten al menos un grupo funcional básico y/o al menos un compuesto químico básico.

45 A este respecto ha resultado en particular especialmente ventajoso cuando el acabado básico se facilita mediante (i) hidróxidos; (ii) óxidos; (iii) sales de ácidos inorgánicos, en particular fosfatos, sulfatos, carbonatos y nitratos; (iv) sales de ácidos orgánicos, en particular lactatos, ftalatos, formiatos y acetatos; y/o (v) alcoholatos.

50 De acuerdo con una forma de realización preferente de la presente invención se facilita el acabado básico mediante carbonatos y/o fosfatos, de manera especialmente preferente mediante carbonatos y fosfatos.

55 El acabado básico puede realizarse a este respecto durante la preparación del catalizador o sin embargo posteriormente, en particular por medio de impregnación. Se obtienen resultados especialmente buenos en el contexto de la presente invención sin embargo cuando el acabado básico se realiza durante la preparación del catalizador.

60 Por un acabado básico ha de entenderse en el contexto de la presente invención que el catalizador o bien el sustrato de carbón activo presente grupos y/o compuestos básicos o sin embargo grupos y compuestos que reaccionan de manera básica. Es decisivo que el carácter básico de estos grupos o bien compuestos permanezcan en el catalizador recién preparado en condiciones de reacción. A este respecto es absolutamente posible que los compuestos usados originariamente se conviertan en la preparación del catalizador o sin embargo en la reacción de catálisis; en este caso deben tener los productos de conversión carácter básico. Así pueden reaccionar, por ejemplo, los carbonatos durante una activación del sustrato de carbón activo para dar óxidos, igualmente es sin embargo también posible que los carbonatos reaccionen con la estructura de carbono del sustrato de carbón activo, por

ejemplo con formación de fenolatos, óxidos, anhídridos, hidróxidos etc..

Además debía presentar el catalizador usado de acuerdo con la invención una superficie específica grande. El catalizador usado en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención y/o el sustrato de carbón activo presenta en general una superficie específica (BET) en el intervalo de 450 a 3.000 m²/g, en particular de 500 a 2.500 m²/g, preferentemente de 600 a 2.250 m²/g, de manera especialmente preferente de 900 a 1.700 m²/g, de manera muy especialmente preferente de 950 a 1.500 m²/g, aún más preferentemente de 1.000 a 1.350 m²/g.

Además debía tener el catalizador usado de acuerdo con la invención un gran volumen de microporos. En particular puede estar previsto que el catalizador y/o el sustrato de carbón activo presenten un volumen de microporos, en particular un volumen de microporos según Gurvich, en el intervalo de 0,1 a 3,0 ml/g, en particular de 0,2 a 2,5 ml/g, preferentemente de 0,25 a 1 ml/g, de manera especialmente preferente de 0,3 a 0,7 ml/g.

Además ha resultado ventajoso en el contexto de la presente invención cuando el catalizador y/o el sustrato de carbón activo presenta un tiempo de permanencia de al menos 10 días, en particular de al menos 20 días, preferentemente de al menos 30 días, de manera especialmente preferente de al menos 6 meses. Los tiempos de permanencia largos del catalizador usado de acuerdo con la invención permiten la realización continua a escala técnica del procedimiento de acuerdo con la invención y permiten por consiguiente una preparación favorable desde el punto de vista económico de alcoholes superiores y aldehídos.

Igualmente ha resultado ventajoso cuando el catalizador y/o el sustrato de carbón activo comprenden al menos un grupo funcional, preferentemente un grupo funcional polar y/o iónico. A este respecto puede estar previsto que el al menos un grupo funcional se seleccione de grupos carbonilo, carboxilato, hidroxilo, óxido, éter, éster, lactona, fenol y/o quinona. Los grupos funcionales mencionados anteriormente pueden formarse, por ejemplo, mediante reacciones de la estructura de carbono del sustrato de carbón activo con un compuesto necesario para el acabado básico durante la activación del sustrato de carbón activo (tal como se ha descrito anteriormente).

En general, el metal, en particular la impurificación de metal, del catalizador usado en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención se selecciona del grupo de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de los grupos secundarios del sistema periódico de los elementos y de las tierras raras así como sus mezclas o combinaciones.

Además puede estar previsto que el catalizador presente al menos un metal monovalente M^I, en particular al menos un metal alcalino, preferentemente sodio y/o potasio, y/o al menos un metal divalente M^{II}, en particular calcio y/o magnesio, de manera especialmente preferente al menos un metal monovalente M^I y al menos un metal divalente M^{II}.

Igualmente puede estar previsto que el catalizador contenga fósforo, en particular en forma de fosfatos.

Se obtienen resultados especialmente buenos en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención cuando los compuestos y/o sustancias mencionados anteriormente están presentes en relaciones molares especiales uno con respecto a otro en el catalizador usado de acuerdo con la invención. En este contexto se prefiere en el contexto de la presente invención cuando para las siguientes relaciones molares se aplica:

(i) $0,5 \leq M^I / M^{II} \leq 5$, en particular $2 \leq M^I / M^{II} \leq 3$; y/o

(ii) $2 \leq M^{II} / P \leq 30$, en particular $2 \leq M^{II} / P \leq 8$; y/o

(iii) $1 \leq M^I / P \leq 60$, en particular $5 \leq M^I / P \leq 10$; y/o

(iv) $1 \leq K / Na \leq 20$, en particular $10 \leq K / Na \leq 20$; y/o

(v) $1 \leq Ca / Mg \leq 10$, en particular $4 \leq Ca / Mg \leq 6$.

Igualmente se obtienen en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención muy buenos resultados cuando el catalizador comprende las siguientes proporciones de cantidad (porcentaje en peso) de los componentes mencionados a continuación, refiriéndose las indicaciones siguientes en cada caso al catalizador:

(i) M^I, en particular sodio y/o potasio, preferentemente sodio y potasio: del 0,1 % al 20 % en peso, en particular del 0,2 % al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 10 % en peso; y/o

(ii) M^{II}, en particular calcio y/o magnesio, preferentemente calcio y magnesio: del 0,1 % al 20 % en peso, en particular del 0,2 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,5 % al 5 % en peso; y/o

(iii) P, en particular en forma de fosfato, calculado como fósforo P: del 0,01 % al 5 % en peso, en particular del 0,02 % al 2,5 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 1 % en peso.

Pueden conseguirse conversiones, rendimientos y selectividades especialmente buenos en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención cuando el catalizador usado de acuerdo con la invención contiene los metales mencionados anteriormente y fósforo tanto en las relaciones molares especiales uno con respecto a otro como también en las respectivas proporciones absolutas de cantidad de sustancia.

En particular puede estar previsto en el contexto de la presente invención que como catalizador se use un carbón activo acabado y/o ajustado de manera básica, que esté dotado de al menos una impurificación alcalina y/o alcalinotérrea, preferentemente impurificación alcalina y alcalinotérrea, de manera especialmente preferente impurificación de potasio y calcio y/o magnesio. Según esto ha resultado especialmente ventajoso cuando se usa un carbón activo ajustado básicamente con fosfato y/o carbonato, impurificado con potasio y calcio y/o magnesio.

De acuerdo con una forma de realización especial de la presente invención puede usarse como catalizador un carbón activo conformado, tal como se ha descrito en el documento DE 10 2004 033 561 A1 y el documento DE 10 2004 033 561 B4. En el contexto de la presente invención se usa como catalizador un carbón activo conformado, que puede prepararse mediante un procedimiento para la preparación de carbón activo conformado a partir de un soporte de carbono, un aglutinante y un componente catalítico de fórmula general (I)



en la que

- M designa un catión y se selecciona del grupo de cationes de metal alcalino o alcalinotérreo;
- m3 y m4 designan coeficientes estequiométricos con números enteros con $m3 \geq 1$ y $m4 \geq 1$;
- $[AO_{n4}]$ designa un anión que contiene oxígeno con el coeficiente estequiométrico de número entero $n4 \geq 1$;
- $[AO_{n4}]$ preferentemente se selecciona del grupo de carbonatos o hidróxidos,

en el que el aglutinante se obtiene a partir de la reacción de una sustancia de partida que contiene hidrato de carbono soluble en agua con un contenido de glucosa de ≥ 50 % en peso, en particular de ≥ 60 % en peso, en el que el soporte de carbono se mezcla en primer lugar con el componente catalítico, en el que se mezcla a continuación la mezcla de componente catalítico y soporte de carbono con el aglutinante, en el que la mezcla así obtenida de soporte de carbono, componente catalítico y aglutinante se prensa para dar piezas en bruto y en el que las piezas en bruto se carbonizan y se activan, en el que se obtiene el aglutinante a partir de la reacción de la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono con un aditivo, en el que para la obtención del aglutinante se añade el aditivo a la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono antes del mezclado del aglutinante con la mezcla del soporte de carbono y el componente catalítico, en el que el aditivo se selecciona del grupo de ácidos fosfóricos y/o sus sales, ácidos sulfúricos y/o sus sales y/o derivados de ácido sulfúrico y/o sus sales.

Este procedimiento de preparación general y la composición química de los compuestos de los metales, metales de transición y tierras raras en la impurificación se refiere originariamente a la adsorción de gases ácidos. Para la preparación de un catalizador que puede usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención, especialmente eficaz puede adaptarse este procedimiento de preparación aún levemente, estando divulgadas las adaptaciones de manera completa en el documento DE 10 2004 033561 A1 o bien el documento DE 10 2004 033 561 B4.

Como reactivo de impurificación para la síntesis de alcohol se usan para el carbón activo conformado para la síntesis de alcoholes o bien aldehídos sales de metal, cuyos cationes se seleccionan de los metales del 1^{er} y 2^o grupos principal, los metales de transición, las tierras raras y los semimetales.

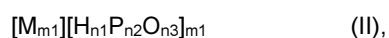
Preferentemente se añade al soporte de carbono K_2CO_3 como activador. El carbonato de potasio reacciona con el soporte de carbono entre otras cosas con consumo de carbono y conduce a la formación de microporos muy pequeños, que durante la activación de gas con vapor de agua se ensanchan más para dar microporos más grandes y mesoporos y así conducen al sistema de poros deseado. Mediante variación de la cantidad de K_2CO_3 en el soporte de carbono y de las condiciones de activación (temperatura, cantidad de vapor de agua, tiempo de permanencia, etc.) pueden ajustarse debido a ello distintos tamaños de poro y distribuciones de poros en el carbón activo conformado.

Los aditivos previstos, tal como por ejemplo K_2CO_3 , deben añadirse aún antes del mezclado del aglutinante con el soporte de carbono a la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono del aglutinante. El aglutinante para la preparación de carbón activo conformado puede obtenerse a partir de la reacción de una sustancia de partida que contiene glucosa a base de agua con un aditivo, seleccionándose el aditivo del grupo de los ácidos fosfóricos y/o sus sales. En el caso de la sustancia de partida que contiene glucosa a base de agua se trata preferentemente de glucosa o derivados de glucosa, tal como preferentemente jarabe de glucosa, sirope o sirope de fruta. Estas sustancias de partida que contienen azúcar se caracterizan por una proporción de cenizas pequeña de < 5 % en peso, en particular de < 2 % en peso, los que es ventajoso igualmente para las propiedades del carbón activo conformado. Básicamente pueden usarse todos los hidratos de carbono, por ejemplo monosacáridos (en particular

glucosa, fructosa, manosa, galactosa etc.) y/o disacáridos (en particular sacarosa, maltosa, lactosa, celobiosa, trehalosa etc.) y/o tri-, tetra-, oligo- y polisacáridos (en particular almidón, celulosa, glucógeno etc.) y/o almidón o celulosa previamente disueltos, en particular en forma de soluciones acuosas, como sustancias de partida. También pueden usarse mezclas de los más diversos azúcares.

Si como aditivo para la reacción de la sustancia de partida que contiene glucosa a base de agua para dar un aglutinante se selecciona ácido fosfórico, está previsto preferentemente y es ventajoso que tras el mezclado del ácido fosfórico con la sustancia de partida que contiene glucosa a base de agua no se neutralice el aglutinante así obtenido. Si este aglutinante se mezcla a continuación para la preparación de carbón activo conformado con un soporte de carbono, se llega a la neutralización de grupos ácidos del aglutinante con grupos básicos del soporte de carbono. Al prescindir de la etapa de procedimiento de la neutralización se simplifica claramente el gasto de preparación en la preparación del aglutinante. Además es también posible e igualmente ventajoso usar directamente una sal de un ácido fosfórico como aditivo para la sustancia de partida que contiene glucosa a base de agua en la preparación del aglutinante.

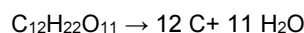
En el contexto de esta forma de realización se prefiere cuando el aditivo corresponde a la fórmula general (II)



- en la que M designa un protón (H⁺) o un catión que se selecciona del grupo de iones alcalinos, alcalinotérreos, amonio, calcio, magnesio y hierro, preferentemente de iones alcalinos, alcalinotérreos y amonio, designando H hidrógeno y P o bien O fósforo o bien oxígeno,
- en la que m₁ y m₂ designan coeficientes estequiométricos y son números enteros con m₁ ≥ 1 y m₂ ≥ 1;
- en la que [H_{n1}P_{n2}O_{n3}] designa un anión con coeficientes estequiométricos de número entero n₁, n₂ y n₃ con n₁ > 0, n₂ > 1; n₃ > 2.

Como aditivo para el aglutinante que contiene hidrato de carbono o bien que contiene azúcar es adecuado en particular ácido fosfórico (H₃PO₄).

En presencia de ácidos fosfóricos se deshidrata la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono con formación de carbono. Este proceso está ilustrado en el ejemplo de glucosa en la siguiente ecuación:



A este respecto se produce una modificación del carbono, que – en comparación con el soporte de carbono añadido (por ejemplo carbón vegetal, carbonizado de huesos de fruta etc.) – se ve atacado sólo lentamente por el vapor de agua.

En general pueden usarse carbonatos, nitratos, sulfatos u otras sales orgánicas como precursores para la formación de los óxidos de superficie, que forman óxidos con acción de altas temperaturas superiores a 400 °C, preferentemente sin embargo a temperaturas de activación de 500 a 950 °C.

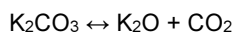
El aditivo puede seleccionarse además de fosfato de (tri-)amonio, hidrogenofosfato de (di-)amonio, dihidrogenofosfato de amonio, fosfato de (tri-)potasio, hidrogenofosfato de (di-)potasio, dihidrogenofosfato de potasio así como sus mezclas:

El hidrogenofosfato de (di-)amonio es especialmente adecuado como aditivo debido a la alta solubilidad en agua en una sustancia de partida que contiene glucosa a base de agua. En la reacción del aditivo con la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono o bien que contiene glucosa a base de agua reacciona por ejemplo hidrogenofosfato de (di-)amonio de manera catalítica con el azúcar del aglutinante, aromatizándose el azúcar en varias etapas de reacción. El efecto catalítico tiene su raíz en particular en que se adicionan o bien se condensan fosfatos en el grupo OH del azúcar con separación de agua y a continuación se separan con formación de un doble enlace en el anillo de azúcar – finalmente con aromatización o bien olefinación.

Si el carbón activo se activa con vapor de agua, el aglutinante aromatizado durante la activación del carbón activo conformado reacciona esencialmente peor con vapor de agua que el soporte de carbono. El proceso de aromatización del azúcar discurre esencialmente de manera catalítica, no aumentando la proporción de cenizas en el carbón activo o sólo de manera insignificante.

En el caso del soporte de carbono se trata preferentemente de carbono de materias primas renovables, en particular de carbón vegetal u otras sustancias naturales a base de lignocelulosa. Básicamente es también posible sin embargo mezclar soportes de carbono fósiles, en particular lignito y/o coque de lignito y/o hulla y/o mezclas de soportes de carbono renovables y fósiles, con el aglutinante para la preparación de carbón activo conformado. Además pueden usarse también polímeros sintéticos, por ejemplo a base de polivinilbenceno o similares, también polímeros sintéticos que contienen heteroátomos, como soporte de carbono.

El carbón activo conformado usado de acuerdo con la invención contiene los componentes catalíticamente activos o bien sustancias de impurificación distribuidos de manera homogénea en una matriz que contiene carbono. Debido a las altas temperaturas que imperan durante el proceso de preparación se parte de la base de que las sustancias de impurificación se modifican parcial y/o completamente de manera química. Por ejemplo asciende la presión de disociación de carbonato de potasio de acuerdo con el siguiente equilibrio a 1000 °C a aproximadamente 5 Torr:



Además se sabe que el carbonato de potasio con el soporte de carbono forma complejos de superficie que contienen fragmentos de C-O-K. Igualmente se postula en la bibliografía científica la formación de compuestos de intercalación, en los que se coloca en particular potasio metálico en sitios de red intermedios de una estructura de red de grafito. Los análisis de estructura por rayos X de carbones activos muestran que el carbono puede encontrarse no sólo de manera amorfa, sino también en forma de cristales muy pequeños que presentan la estructura de red de grafito normal.

Por tanto puede partirse de la base – sin querer encasillarse en esta teoría – de que los carbones activos conformados en los centros activos producidos a partir de las sustancias de impurificación ya no presenten las sustancias de impurificación usadas originariamente, sino al menos unidades parciales, en particular agrupaciones y compuestos de intercalación, con otra estructura química. Puede suponerse que los compuestos de intercalación se limiten sólo a la estructura de red de grafito.

Además se sabe que se forman compuestos de intercalación con los metales alcalinos y alcalinotérreos, que actúan como agentes de reducción muy fuertes y al mismo tiempo participan de manera activa también en reacciones de almacenamiento de hidrógeno y transferencia de hidrógeno.

Para particularidades con respecto a esto más amplias con respecto al catalizador de acuerdo con esta forma de realización se remite al documento DE 102004 033 561 A1 así como al documentos DE 10 2004 033 561 B4.

De acuerdo con una forma de realización especial de la presente invención puede usarse como catalizador un carbón activo conformado, tal como se ha descrito en el documento DE 10 2006 025 450 A1 o bien en el documento WO 2007/137856 A2 perteneciente a la misma familia de patentes.

De acuerdo con esta forma de realización se usa por tanto como catalizador un carbón activo conformado que puede prepararse a partir de una masa que puede prensarse, que contiene un material que contiene carbono molido, un aglutinante y al menos un reactivo de impurificación que contiene metal, y que se prensa, se seca, se carboniza y se activa a continuación por medio de un gas de activación, estando contenido un primer reactivo de impurificación, siendo el primer reactivo de impurificación una sal metálica cuyo metal se selecciona del grupo de metales del 3^{er} al 6^o grupo principal del sistema periódico de los elementos, metales de transición, tierras raras y semimetales y/o siendo el primer reactivo de impurificación un yoduro de los metales alcalinos o alcalinotérreos y estando contenido eventualmente un segundo reactivo de impurificación de la fórmula $\text{M}^2_{\text{p}}(\text{EO}_q)_r$, seleccionándose M^2 de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, siendo E un elemento del 3^{er} al 7^o grupo principal del sistema periódico de los elementos y siendo p, q y r en cada caso números enteros ≥ 1 ; a este respecto el segundo reactivo de impurificación puede seleccionarse en particular de hidróxidos y carbonatos.

En el transcurso de la conducción de la reacción se observa en particular que el catalizador aumenta de peso, supuestamente mediante adición de alcoholatos. Este aumento de peso asciende en particular a aprox. del 10 % al 15 % en peso. En particular parece que se forman sobre la superficie del catalizador – sin querer encasillarse a esta teoría – equilibrios entre distintos compuestos adsorbidos, en particular alcoholatos.

Tal como se ha expuesto ya anteriormente sirve el procedimiento de acuerdo con la invención en particular para la preparación de alcoholes superiores, aldehídos, cetonas y alcanos así como para la preparación de compuestos aromáticos. En general se obtienen con la realización del procedimiento de acuerdo con la invención como producto o mezcla de productos alcoholes, en particular alcoholes ramificados, preferentemente alcoholes primarios ramificados, y/o aldehídos y/o cetonas y/o alcanos y/o compuestos aromáticos así como sus mezclas. En lo que se refiere, en este contexto, a la longitud de cadena o bien al número de átomos de carbono de los productos, se obtienen entonces en la conducción del procedimiento de acuerdo con la invención habitualmente como producto o mezcla de productos compuestos $\text{C}_5\text{-C}_{35}$, en particular compuestos $\text{C}_5\text{-C}_{30}$, preferentemente compuestos $\text{C}_6\text{-C}_{25}$, preferentemente compuestos $\text{C}_6\text{-C}_{20}$.

Además puede estar previsto en el contexto de la presente invención que en la reacción o bien la realización del procedimiento se generan agua y eventualmente hidrógeno, en particular agua e hidrógeno. En este contexto ha resultado especialmente favorable cuando por mol de compuesto (A) usado se genera al menos un mol de agua. Tal como se ha mencionado ya anteriormente, tiene la presencia de agua durante la realización de la reacción la ventaja de que la selectividad de los productos se ajuste o bien se mejore de manera dirigida. A este respecto es indiferente si el agua procede de la reacción, están contenida en los productos de partida o bien mezclas de productos de partida o se incorpora adicionalmente.

De acuerdo con una forma de realización especial de la presente invención puede someterse el producto obtenido o la mezcla de productos a continuación a una etapa de procedimiento de hidrogenación y/o a una etapa de

procedimiento de hidrotratamiento, preferentemente a una etapa de procedimiento de hidrotratamiento.

En el contexto de procedimientos de hidrogenación habituales, tal como por ejemplo con níquel Raney, pueden reducirse los aldehídos y cetonas producidos durante la realización del procedimiento para dar alcoholes, mientras que con un procedimiento de hidrotratamiento se reducen todos los compuestos, o sea también compuestos que contienen oxígeno y/o que contienen nitrógeno y/o que contienen azufre, para dar alcanos. En el caso del hidrotratamiento se trata de un procedimiento realizado de manera estandarizada en el transcurso del refinado de petróleo, que se conoce en sí por el experto y en consecuencia no necesita ninguna explicación detallada.

Otra particularidad del procedimiento de acuerdo con la invención ha de observarse en que mediante la elección específica de productos de partida o bien mezclas de productos de partida, tal como por ejemplo mezclas de distintos alcoholes y cetonas con en cada caso longitud de cadena conocida o bien composición conocida de las mezclas, pueden obtenerse distribuciones de productos especialmente estadísticas y en particular pueden ajustarse de manera dirigida. De esta manera es posible obtener mezclas de productos especiales con una distribución de productos estadística específica, determinada previamente.

En el caso de los productos hidrogenados o bien mezclas de productos hidrogenados se trata en particular de compuestos que pueden usarse preferentemente como combustibles o bien carburantes. Así, por ejemplo con una condensación realizada únicamente con butanol mediante hidrogenación posterior de todos los aldehídos, que se producen durante esta reacción como productos secundarios, en condiciones moderadas (200 °C, 30 bares, catalizador de níquel Raney) y preferentemente usando el hidrógeno formado en el sistema y tras separación de agua mediante separación de fases puede obtenerse una fracción de alcohol/alcano que puede usarse como gasolina adecuada para motores.

Con el uso de alcoholes de cadena más larga, tal como por ejemplo butanoles, pentanoles, hexanoles o alcoholes superiores o sus mezclas, como productos de partida únicos, en cada caso con o sin proporciones de etanol, puede convertirse la mezcla de reacción producida, eventualmente tras la separación previa de proporciones de fácil ebullición, directamente mediante el denominado hidrotratamiento en una etapa en una fracción de queroseno que contiene sólo alcanos. Los productos así obtenidos no pueden diferenciarse básicamente en sus propiedades físicas de queroseno para aviones generado de manera fósil y de acuerdo con JET-A1. De manera condicionada mediante la posible proporción alta de alcanos en una mezcla de productos que puede obtenerse con el procedimiento de acuerdo con la invención puede ahorrarse una cantidad considerable tanto de hidrógeno como también de volumen de reactor en el caso de un hidrotratamiento siguiente de la mezcla para dar un producto que está constituido sólo por alcanos, tal como por ejemplo Jetfuel. Mediante la elección dirigida de la longitud de cadena por ejemplo de los alcoholes y su tipo, es decir primario, secundario, ramificado o n-alcohol, así como de cualquier mezcla de esto puede ajustarse o bien influirse de manera dirigida la distribución deseada de puntos de ebullición y longitudes de cadena de la fracción de queroseno. Además se obtienen como resultado de esta manera ventajas de costes mediante un ahorro de tiempo y energía, dado que no debe destilarse de manera costosa una mezcla con una amplia distribución de los puntos de ebullición, tal como es habitual esto por ejemplo en el caso de productos preparados a través de la síntesis de Fischer-Tropsch con amplias distribuciones de cadena de carbono estadísticas.

Además puede someterse la mezcla de alcoholes y alcanos a una deshidratación catalítica, seguida de una hidrogenación para obtener una mezcla que contiene sólo alcanos, que es adecuada para Jetfuel.

Otras configuraciones, modificaciones y variaciones así como ventajas de la presente invención pueden distinguirse y realizarse sin más por el experto al leer la descripción, sin que éste abandone a este respecto el contexto definido por las reivindicaciones de la presente invención.

La presente invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos de realización, que sin embargo no limitan de ningún modo la presente invención.

Ejemplos de realización:

Sistemas de catalizador usados

En los ejemplos de realización anteriores se usan como catalizadores sustratos de carbón activo impurificados con metal alcalino y alcalinotérreo, ajustados de manera básica por medio de fosfato, tal como se obtienen éstos de acuerdo con el documento DE 10 2004 033 561 A1. Los sistemas de catalizador usados "Cat1", "Cat2" y "Cat3" están caracterizados químicamente en más detalle a continuación:

Composición química de los catalizadores usados, con respecto a cenizas:

<u>Cat1:</u>	contenido de cenizas	24,4	% en peso
	sodio	7,28	g/kg
	potasio	238	g/kg
	magnesio	11,7	g/kg
	fósforo	19,2	g/kg

		calcio	167	g/kg
		Total	443,18	g/kg
5	<u>Cat2:</u>	contenido de cenizas	18,1	% en peso
		sodio	10,7	g/kg
		potasio	360	g/kg
		magnesio	13,9	g/kg
		fósforo	36,5	g/kg
10		calcio	110	g/kg
		Total	531,1	g/kg
15	<u>Cat3:</u>	contenido de cenizas	11,0	% en peso
		sodio	22,2	g/kg
		potasio	307	g/kg
		magnesio	11,8	g/kg
		fósforo	5,6	g/kg
		calcio	130	g/kg
		Total	476,6	g/kg

20 Composición química molar de los catalizadores sometidos a ensayo:

Cat1	Na	K	Mg	Ca	P	0,5	Na/P	0,8	Mg/P
	0,3	6,1	0,5	4,2	0,6	9,8	K/P	6,7	Ca/P
Cat2	Na	K	Mg	Ca	P	0,4	Na/P	0,5	Mg/P
	0,5	9,2	0,6	2,7	1,2	7,8	K/P	2,3	Ca/P
Cat3	Na	K	Mg	Ca	P	5,3	Na/P	2,7	Mg/P
	1,0	7,9	0,5	3,2	0,2	43,5	K/P	18,0	Ca/P

Realización del ensayo

25 Los pellets fabricados de acuerdo con la invención de carbón activo conformado (véase la descripción anterior de los sistemas de catalizador usados) se trituraron mecánicamente y los fragmentos (fracción de 1-2 mm) se introducen como catalizadores en un reactor de acero inoxidable. El reactor tiene un diámetro interno de 21 mm y un volumen de 75 ml. La masa introducida asciende a 30 g.

30 Como sustancias de partida o bien reactivos se tienen en consideración tanto alcoholes libres de agua como también acuosos, lineales y ramificados. Igualmente son posibles mezclas de distintos alcoholes, de distintos aldehídos y cetonas.

35 Una representación esquemática de la estructura de ensayo usada está representada en la única figura: Los reactivos se encuentran en un recipiente a presión 1 y se dosifican a través de un regulador de flujo másico 2 calibrado. Antes de la entrada en el evaporador puede añadirse opcionalmente un gas inerte, en general nitrógeno. El flujo de volumen se ajusta a través de una válvula de aguja con un rotámetro y se encuentra normalmente entre 0 y 40 NI/h. En un tubo 3 calentado eléctricamente se evaporan los reactivos y se calientan hasta 345 °C u opcionalmente también más. El gas inerte se calienta así igualmente hasta 345 °C u opcionalmente también más. La mezcla en forma de gas fluye desde el evaporador hacia el reactor 4, donde en la superficie del catalizador transcurre la reacción. Los tiempos de contacto típicos ascienden a entre 0,01 y 30 segundos, cuando la reacción transcurre en la fase gaseosa. Tras el reactor se condensa 7 la mezcla de productos y la proporción que no puede condensarse a temperatura ambiente se descarga en forma de gas. A través de un conducto calentado es posible una extracción de muestras directa del flujo de gas de producto.

45 La composición de los productos líquidos se determina con un HPLC 1200 con detector RI y una columna Rezex ROA, 300 x 7,8 mm de Phenomenex de la empresa Agilent y el contenido de agua de la muestra se determina por medio de titulación Karl-Fischer. Para la determinación de otros productos se usa un CG/EM+FID 6890N/5975 con una columna DB-FFAP, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm de la empresa Agilent.

50 Los resultados de ensayo seleccionados están reproducidos en las siguientes tablas 1 a 4. Al margen de los compuestos allí mencionados se encuentra aún principalmente agua procedente de la reacción en el producto.

55 Además de la fase líquida se determina también la composición de los productos en forma de gas producidos. Los análisis muestran que en este caso forman hidrógeno y dióxido de carbono las proporciones principales (en % en mol). Otros componentes son alcanos y alquenos de distintas longitudes de cadena. En total se produce, especialmente a temperaturas inferiores a 350 °C, sin embargo sólo una proporción muy baja de productos gaseosos (< 5 % en peso). Con temperatura o tiempo de permanencia crecientes puede aumentar rápidamente la proporción sin embargo dependiendo de los materiales usados.

60

- 5 Para realizar también ensayos con presión elevada, se usó una instalación en la que se transporta el producto de partida por medio de una bomba HPLC desde un recipiente hacia un evaporador calentado con aceite hasta 300 °C. La reacción transcurre en un reactor calentado eléctricamente hasta 345 °C o más (con un volumen de 120 ml) en 50 g del catalizador descrito. El producto se condensa tras la reacción en dos intercambiadores de calor refrigerados con agua. Con esta instalación se realizaron ensayos con presiones de hasta 60 bares (absolutos). No se usa un gas portador. Los resultados de estos ensayos están reproducidos igualmente en la tabla 1 y allí están caracterizados como ensayo de fase líquida (ensayo n.º 6).

Tabla 1: Autocondensación de n-hexanol

Número	Producto de partida	Temperatura del reactor	Presión (relativa)	Carga de catalizador	Caudal	Masa de catalizador	Proporción de fase ligera en todo el producto líq.	Conversión de productos de partida*	Agua	n-Butanol	n-Hexanol	2-Etilpentanol	2-Butiloctanol	Hexanal	2-Butiloctanal	Pentano	Hexano	1-Hexeno	Undecano	5-Metilundecano	Suma de otros alcanos	Suma de otros alquenos	Suma de alcanos > C9	Suma de alquenos > C9
1	n-Hexanol	340	0	2,7	8,2	30,1	88,9	91,7	1,7		8,3	0,7	2,9	6,4	5,2	2,0	7,5	0,7	22,1	15,8	1,9	9,4	39,7	9,4
2	n-Hexanol	320	0	1,8	5,5	30,1	93,6	71,7	1,9		28,3	0,5	9,5	11,6	7,8	0,6	5,4	0,4	7,5	11,2	4,0	5,8	22,7	5,8
3	n-Hexanol	340	0	1,8	5,5	30,1	86,4	88,5	0,6		11,5	0,6	2,9	6,7	5,0	1,0	6,1	0,5	19,3	16,6	2,1	9,4	37,9	9,4
4	n-Hexanol	300	0	1,8	5,5	30,1	100,0	42,2	3,6		57,8	0,2	11,4	9,6	3,7	0,2	3,5	0,3	1,0	3,4	0,3	2,3	4,7	2,3
5	n-Hexanol	320	0	2,7	8,2	30,1	100,0	48,5	3,8		51,5	0,2	8,6	12,8	4,1	0,5	5,8	0,5	1,6	4,5	0,4	2,7	6,6	2,7
6**	n-Hexanol	300	60	10,7	60,0	52,2	100,0	7,5	2,5		92,5		3,1		0,2				0,3			1,4	0,3	1,4
7	n-Hexanol	330	5	3,9	21,6	53,2	100,0	20,9	2,4	2,1	79,1		2,7	5,0	1,0				1,0	1,7		3,6	2,7	3,3

*Sustancia calibrada calculada

** Ensayo en la fase líquida

Tabla 2: Reacción de n-hexanol con alcoholes y cetonas

Número	Producto de partida 1	Producto de partida 2	Relación molar	Temperatura del reactor [°C]	Presión (relativa) [bar]	Carga de catalizador [mmol/h g(cat)]	Caudal [g/h]	Masa de catalizador [g]	Proporción de fase ligera en todo el producto líq. [%]	Conversión de producto de partida 1/ producto de partida 2 [%]	Agua [g/100 g]	n-Hexanol [%]	2-Butiloctanol [%]	Hexanol [%]	2-Butiloctanal [%]	Hexano [%]	Undecano [%]	2-Propanona [%]	2-Nonanona [%]	2-Nonanol [%]	8-Pentadecanona [%]	8-Pentadecanol [%]	Pentadecano [%]	Suma de otros alcanos [%]	Suma de otros alquenos [%]	Suma de alcanos > C9 [%]	Suma de alquenos > C9 [%]
8	2-Propanol	n-Hexanol	1:2	330	0	3,72	17,1	52,2	76,8	100** / 44,7*	3,5	41,0	2,1	2,7				2,5	7,1	4,5	17,8	6,1	4,6	0,2		4,7	
9	2-Propanol	n-Hexanol	1:2	330	10	3,72	17,1	52,2	93,6	100** / 52,8*	3,0	28,9	2,8					0,9	5,4	7,2	20,8	12,6	4,9	1,0	2,5	5,8	0,2
10	Acetona	n-Hexanol	1:2	345	0	3,89	18,6	54,7	96,0	94,4** / 93,2*	0,5	4,6	1,2	1,2	1,2	9,2		0,7	6,2	0,7	42,4	1,7	0,9	2,0	2,8	2,8	
11	Acetona	n-Hexanol	1:2	345	20	3,89	18,6	54,7	93,1	91,0** / 62,3*	2,0	28,6	2,5	1,6	0,7	9,5	3,1	1,1	6,8	2,5	13,9	1,7	1,8	5,5	3,4	10,5	3,4
12	Acetona	n-Hexanol	1:2	330	0	3,89	18,6	54,7	98,0	90,3** / 52,9*	2,4	26,2	4,0	3,3	1,6	2,1	0,3	1,2	8,8	2,5	21,8	2,8		2,0	0,6	2,3	0,6

*Sustancia calibrada calculada

** calculada por medio de pico de superficie de EIM

Tabla 3: Reacciones de n-butanol e influencia de agua sobre la selectividad de producto

Numero	Producto de partida 1	Producto de partida 2	Relación molar	Temperatura del reactor [°C]	Presión (relativa)	Carga de catalizador	Caudal	Masa de catalizador	Proporción de fase ligera en todo el producto liq.	Conversión de producto de partida 1/ producto de partida 2	Agua (producida)	n-Butanol	2-Etilbutanol	2-Etilbutanal	3-Metilheptano	Butanal	2-Etilhexanal	Heptano	Suma de otros alcanos	Suma de otros alquenos	Suma de alcanos > C9	Suma de alquenos > C9
13	n-Butanol ¹	-		330	0	3,66	7,1	28,4	93,7	73,5*	2,7	18,0				7,3	14,7	7,5	1,2	2,4	1,2	2,0
14	n-Butanol ²	-		330	0	3,65	7,3	28,4	93,4	76,9*	2,0	21,8				6,8	14,5	5,7	5,7	1,7	5,7	
15	n-Butanol ³	-		330	0	2,12	5,1	52,2	94,4	56,9*	2,5	24,9				8,1	17,2	3,0	0,3	2,0	0,3	
16	n-Butanol ³	-		330	10	2,12	5,1	52,2	76,8	48,8*	2,8	29,5				5,3	10,5	4,9	4,1	0,4	4,1	
17	n-Butanol	-		330	0	3,64	8,0	29,8	100,0	28,9*	3,5	60,8				12,2	4,6			0,6		
18	n-Butanol	-		345	0	3,64	8,0	29,8	100,0	39,4*	4,4	53,6				14,7	6,6			0,9		
19	n-Butanol	Butanal	2:1	330	10	3,67	15,1	53,2	92,9	55,2*	3,7	36,6				3,8	11,6		0,9	6,3	0,5	1,4
20	n-Butanol	Acetaldehído	1:1	340	0	3,56	6,3	29,8	62,5	74,7*	2,8	19,2	3,5	3,5		10,9	12,1	5,9	5,0	1,5	3,1	1,5
										87,4* / 99,2*												

*Sustancia calibrada calculada

¹ Mezcla de butanol-agua con 90 % en mol de butanol

² Mezcla de butanol-agua con 80 % en mol de butanol

³ Mezcla de butanol-agua con 50 % en mol de butanol

Tab. 4: Valores calibrados de los ensayos 8 a 20

Número	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
n-butanol [g/100 g]						25,8	32,4	34,7	41,2	71,1	60,7	36,6	19,2
n-butanol [%]						18,0	21,8	24,9	29,5	60,8	53,6	30,0	15,9
n-hexanol [g/100 g]	42,7	36,5	4,1	22,7	28,5								
n-hexanol [%]	41,0	28,9	4,6	28,6	26,2								
2-etilhexanol [g/100 g]						12,9	17,3	15,3	16,6	5,4	4,8		
2-etilhexanol [%]						21,3	27,9	27,7	29,3	13,9	12,4		
butanal [g/100 g]						10,5	10,0	11,6	5,6	13,7	17,5		
butanal [%]						7,3	6,8	8,1	5,3	12,2	14,7		
hexanal [g/100 g]	2,7			1,1									
hexanal [%]	2,7			1,6									
3-metilheptano [g/100 g]						5,6	3,4		2,8				
3-metilheptano [%]						11,1	7,5		7,3				

5 Todos los valores indicados en las tablas 1 a 4 se refieren a la fase ligera, que en los ensayos realizados constituye habitualmente al menos el 92 % en peso de la muestra. La fase pesada está constituida en más del 90 % en peso de agua y no se analizó posteriormente.

10 En las tablas 2 y 3 se refieren los valores al porcentaje por unidad de superficie, es decir la proporción de la superficie de pico del respectivo pico en la relación con respecto a la suma de todos los picos identificados de manera automática del cromatograma. Como detector se usó un espectrómetro de masas.

La tabla 4 muestra los valores calibrados correspondientes, que se determinaron mediante comparación con la respectiva sustancia pura, con respecto a los ensayos 8 a 20.

15 En otro ensayo (ensayo 21) se sometió a estudio con el aparato descrito anteriormente el acoplamiento o bien condensación de productos de la fermentación de ABE. Durante la fermentación de ABE se producen mediante fermentación mezclas de productos que contienen en particular acetona, butanol y etanol en la relación molar de aproximadamente 3:6:1 en el medio acuoso. Los productos de fermentación de ABE de este tipo con las proporciones correspondientes de acetona, butanol y etanol están disponibles, por ejemplo, comercialmente.

20 En el contexto de los estudios realizados, sin embargo, no se usaron productos de fermentación, sino mezclas de las sustancias individuales. La relaciones molares de la mezcla de productos de partida ascienden en el presenta caso acetona : butanol : etanol (A:B:E) a 3 : 6 : 1. Estas relaciones molares de productos de partida resultan en el ensayo 21a (fase de productos ligeros) y 21b (fase de productos pesados) de la composición de productos usual de la fermentación ABE.

25 Adicionalmente se añadió un 10 por ciento en masa de agua, dado que durante la fermentación de ABE se produce una solución acuosa.

30 Los resultados de estos ensayos están resumidos en la siguiente tabla 5. A diferencia con los ensayos reproducidos en las tablas 1 a 4 se analizó en el ensayo 21 tanto la fase ligera como también la fase pesada.

35 La formación de los productos principales de la condensación de los productos de fermentación de ABE se ilustra por medio de las siguientes ecuaciones, produciéndose hexanol (HexOH) mediante condensación de butanol (BuOH) y etanol (EtOH):

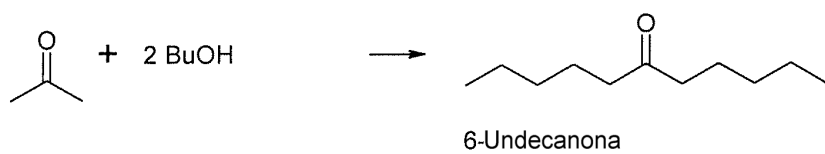
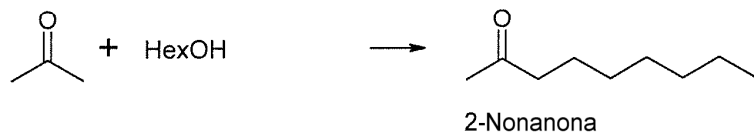
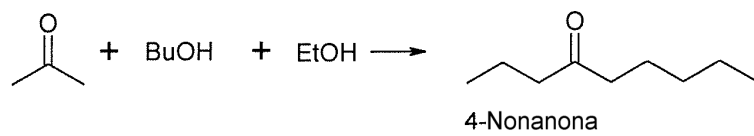
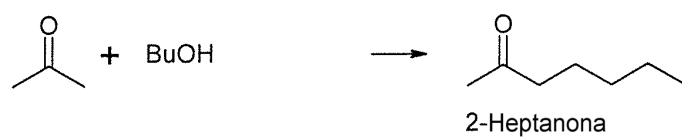


Tabla 5: Condensación de una mezcla sintética de ABE-agua
(ABE = acetona-butanol-etanol en la relación molar A : B : E de 3 : 6 : 1)

Número	Fase	Producto de partida 1	Producto de partida 2	Producto de partida 3	Producto de partida 4	Relación molar	Temperatura del reactor [°C]	Presión (relativa) [bar]	Carga de catalizador [(mmol/h·g cat.)]	Caudal [g/h]	Masa de catalizador [g]	Proporción en todo el producto [%]	Agua [g/100 g]	n-Butanol [%]	Butanol [%]	n-Hexanol [%]	2-Etilhexanol [%]	2-Etilbutanol [%]	2-Propanona [%]	2-Heptanona [%]	2-Heptanol [%]	4-Nonanona [%]	2-Nonanona [%]	6-Undecanona [%]	6-Undecanol [%]	Pentanol [%]	Heptanol [%]	Total
21a	ligera	Acetona	n-Butanol	Etanol	10 % en peso de agua	3 : 6 : 1	345	0	6,60	12,9	29,8	77,6	2,3	11,4	2,1	0,7	3,0	0,5	2,1	10,1	1,6	3,5	0,6	22,2	2,1	1,9	1,8	63,5
21b	pesada	Acetona	n-Butanol	Etanol	10 % en peso de agua	3 : 6 : 1	345	0	6,60	12,9	29,8	28,3	84,6	19,9	2,0		1,3			4,8	1,6	1,6	11,7	11,7				42,0

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la condensación y/o el acoplamiento catalíticos de compuestos orgánicos que contienen al menos una función oxo y/o hidroxilo con compuestos de CH ácidos para la generación de alcoholes superiores, aldehídos, cetonas, compuestos aromáticos y/o alcanos así como sus mezclas, en el que se usa como mezcla de productos de partida

(A) al menos un compuesto orgánico que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo, que presenta al menos 3 átomos de carbono y se selecciona del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, aldehídos y cetonas así como sus mezclas,

con
(B) al menos un compuesto de CH ácido, que presenta al menos 3 átomos de carbono, en donde el compuesto de CH ácido (B) se selecciona del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas, nitrilos, nitrocompuestos, nitratos orgánicos y sus mezclas,

en el que (A) y (B) pueden ser idénticos,

y se hacen reaccionar en presencia al menos de un catalizador, en donde el catalizador comprende un sustrato de carbón activo, que está dotado de al menos un metal,

en el que como catalizador se usa un carbón activo conformado, que puede prepararse mediante un procedimiento para la preparación de carbón activo conformado a partir de un soporte de carbono, un aglutinante y un componente catalítico de fórmula general (I)



en la que

- M designa un catión y se selecciona del grupo de cationes de metal alcalino o alcalinotérreo;
- m3 y m4 designan coeficientes estequiométricos con números enteros con $m3 \geq 1$ y $m4 \geq 1$;
- $[AO_{n4}]$ designa un anión que contiene oxígeno con el coeficiente estequiométrico de número entero $n4 \geq 1$;
- $[AO_{n4}]$ preferentemente se selecciona del grupo de carbonatos o hidróxidos,

en el que el aglutinante se obtiene a partir de la reacción de una sustancia de partida que contiene hidrato de carbono soluble en agua con un contenido de glucosa de ≥ 50 % en peso, en donde el soporte de carbono se mezcla en primer lugar con el componente catalítico, en donde a continuación se mezcla la mezcla de componente catalítico y soporte de carbono con el aglutinante, en donde la mezcla así obtenida de soporte de carbono, componente catalítico y aglutinante se prensa para dar piezas en bruto y en donde las piezas en bruto se carbonizan y se activan, en donde el aglutinante se obtiene a partir de la reacción de la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono con un aditivo, en donde para la obtención del aglutinante se añade el aditivo a la sustancia de partida que contiene hidrato de carbono antes del mezclado del aglutinante con la mezcla del soporte de carbono y del componente catalítico, en donde el aditivo se selecciona del grupo de ácidos fosfóricos y/o sus sales, ácidos sulfúricos y/o sus sales y/o derivados de ácido sulfúrico y/o sus sales.

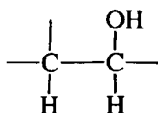
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el compuesto orgánico (A) que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo se selecciona de compuestos C_3 - C_{25} , en particular compuestos C_3 - C_{20} , preferentemente compuestos C_3 - C_{15} , preferentemente compuestos C_3 - C_{10} , de manera especialmente preferente compuestos C_3 - C_8 , así como mezclas de distintos compuestos con el número de carbono mencionado anteriormente; y/o

por que el compuesto orgánico (A) que contiene al menos una función oxo y/o hidroxilo se selecciona de compuestos lineales o ramificados.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el compuesto de CH ácido (B) se selecciona de compuestos C_3 - C_{25} , en particular compuestos C_3 - C_{20} , preferentemente compuestos C_3 - C_{15} , preferentemente compuestos C_3 - C_{10} , de manera especialmente preferente compuestos C_3 - C_8 , así como mezclas de distintos compuestos con el número de carbono mencionado anteriormente; y/o

por que el compuesto de CH ácido (B) se selecciona del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, anhídridos de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico, aldehídos, cetonas, nitrilos, nitrocompuestos, nitratos orgánicos y sus mezclas, preferentemente del grupo de alcoholes primarios y/o secundarios, aldehídos, cetonas y sus mezclas.

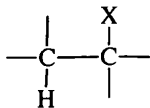
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el compuesto de CH ácido (B) se selecciona de alcoholes primarios y/o secundarios de fórmula general (I)



(I)

y/o
nitrocompuestos y/o nitratos orgánicos de fórmula general (II)

5

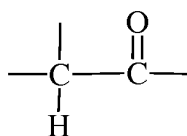


(II)

con X = NO₂, ONO₂

y/o

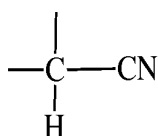
10 compuestos de carbonilo de fórmula general (III)



(III)

y/o

15 compuestos de nitrilo de fórmula general (IV)



(IV).

20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se realiza en la fase gaseosa y/o en la fase líquida y/o en la zona supercrítica, preferentemente en la fase gaseosa; y/o **por que** el procedimiento se realiza por encima de las temperaturas de ebullición de los productos de partida y/o los productos, preferentemente por encima de las temperaturas de ebullición de los productos de partida y los productos; y/o

25 **por que** el procedimiento se realiza a temperaturas en el intervalo de 150 °C a 600 °C, en particular de 250 a 450 °C, preferentemente de 300 a 400 °C; y/o

30 **por que** el procedimiento se realiza con presión reducida, con presión atmosférica o con presión elevada, preferentemente con presión atmosférica o con presión elevada, en particular con una presión absoluta en el intervalo de presión atmosférica a 150 bares, en particular en el intervalo de presión atmosférica hasta 80 bares, preferentemente en el intervalo de presión atmosférica hasta 25 bares.

35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se realiza con duraciones de reacción y/o tiempos de contacto en el intervalo de 0,01 minutos a 12 horas, en particular de 0,1 minutos a 10 horas, preferentemente de 1 minuto a 5 horas, en particular realizándose el procedimiento en la fase gaseosa y/o en la zona supercrítica con duraciones de reacción y/o tiempos de contacto en el intervalo de 0,001 a 120 segundos, en particular de 0,01 a 60 segundos, preferentemente de 0,05 a 30 segundos y/o en particular realizándose el procedimiento en la fase líquida con duraciones de reacción y/o tiempos de contacto en el intervalo de 0,01 minutos a 12 horas, en particular de 0,1 minutos a 10 horas, preferentemente de 1 minuto a 5 horas.

40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se realiza en presencia de agua, preferentemente en forma de vapor de agua y/o en presencia de hidrógeno.

45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el procedimiento se realiza con un rendimiento de espacio-tiempo, indicado como cantidad de todos los productos formados por volumen de catalizador y por unidad de tiempo, en el intervalo de 10 a 3.000 g/(litro • h), en particular de 25 a 2.500 g/(litro • h), preferentemente de 30 a 2.000 g/(litro • h), de manera especialmente preferente de 50 a 1.500 g/(litro • h); y/o **por que** el procedimiento se realiza con una velocidad espacial, indicada como cantidad de sustancia de todos los productos formados por masa de catalizador y por unidad de tiempo, en el intervalo de 0,1 a 100 moles/(kg • h), en particular e 0,5 a 25 moles/(kg • h), preferentemente de 1,0 a 20 moles/(kg • h), de manera especialmente preferente de 1,25 a 18 moles/(kg • h), de manera muy especialmente preferente de 1,5 a 15 moles/(kg • h).

50 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como producto o mezcla de productos se obtienen alcoholes, en particular alcoholes ramificados, preferentemente alcoholes primarios

ramificados, y/o aldehídos y/o cetonas y/o alcanos y/o compuestos aromáticos así como sus mezclas, en particular obteniéndose como producto o mezcla de productos compuestos C₅-C₃₅, en particular compuestos C₅-C₃₀, preferentemente compuestos C₆-C₂₅, preferentemente compuestos C₆-C₂₀; y/o

5 **por que** en la reacción se generan agua y eventualmente hidrógeno, en particular agua e hidrógeno, en particular generándose por mol de compuesto (A) usado al menos un mol de agua.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el producto obtenido o la mezcla de productos obtenida se somete a continuación a una etapa de procedimiento de hidrogenación y/o a una etapa de procedimiento de hidrotratamiento, preferentemente a una etapa de procedimiento de hidrotratamiento.

10

