



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-067982- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:40:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 222

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO CATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL
MEDIANTE LA HIDROGENACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO QUE
COMPRENDE PLATINO - ESTAÑO SOBRE UN SOPORTE DE SILICIO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B01J 21/16

71. SOLICITANTE CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION.

DOMICILIO Dallas, Texas, Estados Unidos de América

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 12-067982- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:40:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 222

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I.

☒

Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: CELANESE INTERNATIONAL
CORPORATION.

Dirección: 1601 West LBJ Freeway, Dallas,
Texas 75234-6034, Estados Unidos de América.

Nacionalidad o domicilio: Dallas, Texas,
Estados Unidos de América.

Lugar de Constitución: Estados Unidos de
América.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2010/054134 Fecha 26 de octubre de 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/056595 A1 Fecha 12 de mayo de 2011

6 TITULO (54) CATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL MEDIANTE LA HIDROGENACIÓN
DE ÁCIDO ACÉTICO QUE COMPRENDE PLATINO - ESTAÑO SOBRE UN SOPORTE DE SILICIO.

7 Clasificación Internacional (51) B01J 21/16

8 Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

26 de octubre de 2009

(31) Número de Solicitud

12/588,727

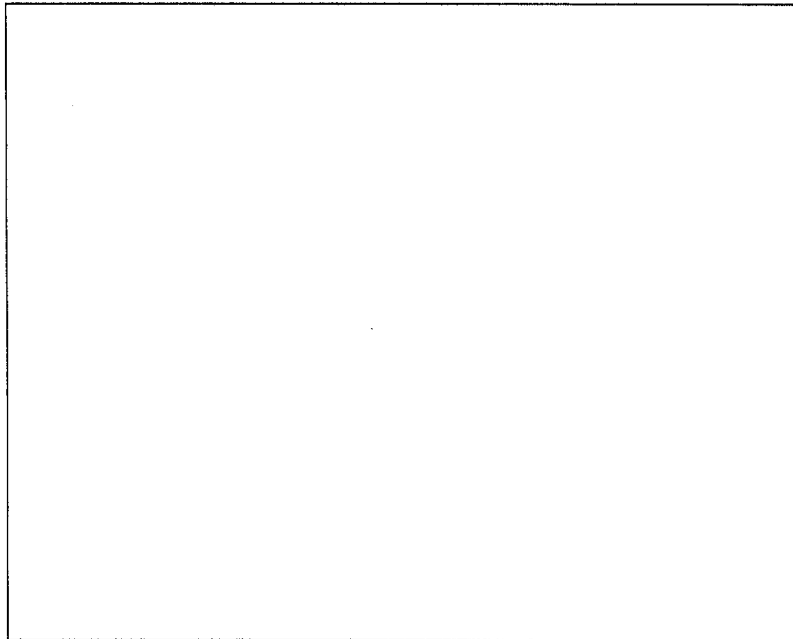
9 Comprobante de pago No. 12-40427 // 12-40430 Fecha 25 de abril de 2012

10

ANEXOS

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXOS

INVENTORES

1.) **WEINER, Heiko**
(4827 Baywood Drive, Pasadena, Texas 77059, Estados Unidos de América);
2.) **JOHNSTON, Victor J.**
(3234 Pleasant Cove Court, Houston, Texas 77059, Estados Unidos de América);
3.) **POTTS, John L.**
(1088 Red Elm Lane, Angleton, Texas 77515, Estados Unidos de América);
4.) **JEVTIC, Radmila**
(4300 Bay Area Blvd., Apt. #1324, Houston, Texas 77058, Estados Unidos de América).

000002

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0040427

Bogotá D.C., Abril 25 de 2012 - 10:28:55

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	35194	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35195	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35196	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35269	11/04/2012		590.000.00
RECIBO DE CA	999999999	39148	23/04/2012		100.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00
				=====

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-067982- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:40:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 222

0000003

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 25 de 2012 - 10:28:57

P-3305

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

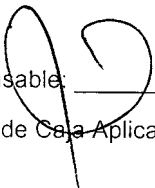
Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0040430
		Bogotá D.C., Abril 25 de 2012 - 10:28:55

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	35194	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35195	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35196	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35269	11/04/2012		590.000.00
RECIBO DE CA	999999999	39148	23/04/2012		100.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
17 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	510.000.00
			\$510.000.00
=====			

SON: **QUINIENTOS DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-067982- -00000-0000
Fecha: 2012-04-25 14:40:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 222

000004



P-2936

C-10-17

The State of Texas

Secretary of State

Requested for use in COLOMBIA

Not for use within the United States of America

This Apostille only certifies the signature, the capacity of the signer and the seal or stamp it bears. It does not certify the content of the document for which it was issued.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Country | United States of America |
| This public document | |
| 2. has been signed by | SHERRY POSTON |
| 3. acting in the capacity of | Notary Public, State of Texas |
| 4. and bears the seal/stamp of | SHERRY POSTON,
Notary Public, State of Texas,
Commission Expires: 06-17-15 |

CERTIFIED

- | | |
|---------------------------------------|------------------------|
| 5. at Austin, Texas | 6. on October 21, 2011 |
| 7. by the Secretary of State of Texas | |
| 8. Certificate No. N-822489 | |

000085

9. Seal



10. Signature:

Hope Andrade
Secretary of State

ST/ac

aut ref: 201120058
Colombia

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, Estados Unidos de América.

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseññas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

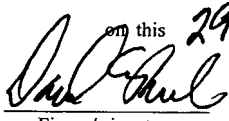
an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled at 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, United States of America.

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 residing in Bogotá Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above- mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at

on this 29 day of Sept

Firma / signature

of 2011
000006

CERTIFICADO NOTARIAL
(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

A los _____ días del mes de _____ de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó de su puño y letra el documento que antecede.

2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.

3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica **CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION**

4. La citada persona jurídica con sede en 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, Estados Unidos de América., está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.

5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.

6. las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)

mayor de edad y domiciliado en _____
firmó en su presencia

el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

**LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA**

NOTARIAL CERTIFICATE
(When the applicant is a CORPORATION)

This _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Daniel Edward Burke
(name of the person who signs the power of attorney)

of _____ legal _____ age _____ and _____ domiciled in _____ set his hand on the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of _____

of the juridical person **CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION**

4. The mentioned juridical person with place of business in 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, United States of America., is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Sherry Poston
Notary Public



SHERRY POSTON
My Commission Expires
June 17, 2015

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____

_____ signed in his presence the foregoing document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

**LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL
APOSTILLE.**

000007

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. N-822489 de 21 de octubre de 2011 expedida en Estados Unidos de América (Texas) correspondiente a un documento de poder de CELANESE INETRATIONAL CORPORATION, domiciliada en Dallas, Texas, Estados Unidos de América y certificado notarial sobre existencia y representación legal de la misma sociedad.

Documento de poder: Firmado el 29 de septiembre de 2011 por firma ilegible en inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna izquierda del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción.

Certificado notarial:

Este día ____ de ____ de ____, el suscrito notario CERTIFICA que:

1. Daniel Edward Burke, mayor de edad y domiciliado en ____ firmó el documento anterior.
2. El otorgante es conocido personalmente por él y él/ella tiene capacidad legal para ejecutar el documento.
3. El otorgante ha ejecutado el documento anterior en su capacidad de ____ de la persona jurídica CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION.
4. La mencionada persona jurídica con sede en Austin, Texas, Estados Unidos de América está debidamente constituida, tiene existencia legal vigente y los propósitos para los cuales se otorga el poder de abogado están dentro del ámbito de sus objetivos corporativos.

(Nota del traductor: El resto del documento se encuentra con idéntico texto en la parte izquierda del documento en idioma español, razón por la cual no se hace su traducción).

Sello notarial: Sherry Poston, notario público, Estado de Texas, mi comisión* termina el 17 de junio de 2015.

000008

Sello del Estado de Texas
Estado de Texas
Secretario de Estado

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

Solicitado para uso en COLOMBIA.

No para uso en los Estados unidos de América.

Esta Apostilla únicamente certifica la firma, la capacidad del firmante y el sello o estampilla que lleva. No certifica el contenido del documento para la cual fue expedida.

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Sherry Poston
 3. actuando en su calidad de Notario Público, Estado de Texas
 4. lleva el sello/estampilla de Sherry Poston, notario público, Estado de Texas
- comisión termina: 06-17-15

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2011 NOV 15 A 10:43
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ, D.C.

CERTIFICADO

5. En Austin, Texas
6. El 21 de octubre de 2011
7. Por el Secretario de Estado de Texas
8. Certificado No. N-822489
9. Sello/Estampilla: Sello del Estado de Texas
10. Firma: Firmado por Hope Andrade, Secretario de Estado

105259
Jimena Escobar Uribe
COPIA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENAR
LAS FUNCIONES INDICADAS.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
0000009

CATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL MEDIANTE LA
HIDROGENACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO QUE COMPRENDE PLATINO - ESTAÑO
SOBRE UN SOPORTE DE SILICIO

5 Resumen:

Un proceso para la formación selectiva de etanol de ácido acético incluye poner en contacto una corriente de carga que contiene ácido acético e hidrógeno a una temperatura elevada con catalizador que comprende platino y estaño en un soporte de silicio de área de superficie alta promovido con metasilicato de calcio. Las selectividades para etanol de cerca de 85% se logran a 280C con vida de catalizador en cientos de horas.

000010

CATALIZADOR PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL MEDIANTE LA
HIDROGENACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO QUE COMPRENDE PLATINO - ESTAÑO
SOBRE UN SOPORTE DE SILICIO

5 **Reivindicación de Prioridad**

Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud Estadounidense No 12/588,727, presentada en octubre 26, 2009, cuya descripción completa se incorpora aquí como referencia.

10

Campo de la Invención

La presente invención se relaciona de manera general con un catalizador ajustable para la hidrogenación de ácidos carboxílicos, particularmente ácido acético y un proceso flexible de deshidrogenación de ácido acético en el que la proporción de etanol con relación a acetato de etilo y acetaldehído puede variar con cada cambio de catalizador para adaptarse a las cambiantes condiciones comerciales. Más específicamente, la presente invención se relaciona con un catalizador para hidrogenación de fase de gas de ácidos carboxílicos, particularmente ácido acético para producir una variedad de productos que incluye los alcoholes correspondientes, ésteres y aldehídos, especialmente etanol. Los catalizadores exhiben excelente actividad y selectividad sobre el rango de productos.

Antecedentes

000021

Existe una necesidad profundamente sentida de un proceso económicamente viable para convertir ácido acético a etanol que se puede utilizar por sí mismo o posteriormente se convierte a etileno que es una materia prima de producto importante que se puede convertir a acetato de vinilo y/o acetato de etilo o cualquiera de una amplia variedad de otros productos químicos. Por ejemplo, también se puede convertir etileno en numerosos productos de polímeros y monómeros. La fluctuación de los precios del gas natural y del petróleo contribuyen a fluctuaciones en el costo de etileno de fuente de gas natural, o petróleo producidos convencionalmente, haciendo que la necesidad de fuentes alternativas de etileno sean mayores cuando se elevan los precios del petróleo.

Los procesos catalíticos para la reducción de ácidos alcanoicos y otros compuestos que contiene grupos carbonilo que se han estudiado ampliamente y una variedad de combinaciones de catalizadores, soportes y condiciones de operación que se han mencionado en la literatura. La reducción de diversos ácidos carboxílicos sobre los óxidos de metal se revisa por T. Yokoyama et al. en "Fine chemicals through heterogeneous catalysis. Carboxylic acids and derivatives." capítulo 8.3.1, resume algunos de los esfuerzos de desarrollo de catalizadores de hidrogenación para diversos ácidos carboxílicos. (Yokoyama, T.; Setoyama, T. "Carboxylic acids and derivatives." in: "Fine chemicals through heterogeneous catalysis." 2001, 370-379.)

000012

Una serie de estudios por M. A. Vannice et al. se relacionan con la conversión de ácido acético sobre una variedad de catalizadores heterogéneos (Rachmady W.; Vannice, M. A.; J. Catal. 2002, 207, 317-330.)

5

La reducción de fase de vapor de ácido acético por H_2 sobre el hierro soportado y no soportado se reporta en el estudio separado. (Rachmady, W.; Vannice, M. A. J. Catal. 2002, 208, 158-169.)

10

Se establece información adicional en las especies de superficie de catalizador y los intermedios orgánicos en Rachmady, W.; Vannice, M. A., J. Catal. 2002, 208, 170-179.

15

Adicionalmente se estudia la hidrogenación de ácido acético de fase de vapor sobre una familia de catalizadores Pt-Fe soportados en Rachmady, W.; Vannice, M. A. J. Catal. 2002, 209, 87-98 y Rachmady, W.; Vannice, M. A. J. Catal. 2000, 192, 322-334.

20

Se puede encontrar diversas publicaciones relacionadas que se refieren a la hidrogenación selectiva de aldehídos no saturados (Djeboua, F.; Benachour, D.; Touroude, R. Applied Catalysis A: General 2005, 282, 123-133.; Liberkova, K.; Touroude, R.J. Mol. Catal. 2002, 180, 221-230.; Rodrigues, E. L; Bueno, J. M. C. Applied Catalysis A: General 2004, 257, 210-211.; Ammari, F.; Lamotte, J.; Touroude, R. J. Catal. 2004, 221, 32-42; Ammari, F.; Milone, C; Touroude, R. J. Catal. 2005, 235, 1-9.; Consonni, M.; Jokic, D.; Murzin, D. Y.; Touroude, R. J. Catal.

25

000013

; 5

1999, 188, 165-175.; Nitta, Y.; Ueno, K.; Imanaka, T.; Applied Catal. 1989, 56, 9-22).

Se encuentran estudios que reportan la actividad y selectividad sobre catalizadores que contienen cobalto, platino y estaño en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído al alcohol insaturado en R. Touroude et al. (Djerboua, F.; Benachour, D.; Touroude, R. Applied Catalysis A: General 2005, 282, 123-133 así como también Liberkova, K.; Touroude, R.; J. Mol. Catal. 2002, 180, 221-230) así como también K. Lazar et al. (Lazar, K.; Rhodes, W. D.; Borbath, I.; Hegedues, M.; Margitfalvi, L. L. Hyperfine Interactions 2002, 1391140, 87-96.).

M. Santiago et al. (Santiago, M. A. N.; Sanchez-Castillo, M. A.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. J. Catal. 2000, 193, 16-28.) trata las mediciones cinéticas de reacción, espectroscópicas infrarrojas y microcalorimétricas combinadas con cálculos químico cuánticos.

También se ha reportado actividad catalítica para la hidrogenación de ácido acético para sistemas heterogéneos con Renio y Rutenio. (Ryashentseva, M. A.; Minachev, K. M.; Buiychev, B. M.; Ishchenko, V. M. Bull. Acad Sci. USSR 1988, 2436-2439).

La Patente Estadounidense No. 5,149,680 de Kitson et al. describe un proceso para la hidrogenación catalítica de ácidos carboxílicos y sus anhídridos a alcoholes y/o ésteres utilizando catalizadores de aleación de metal del grupo del platino. La

000014

Patente Estadounidense No. 4,777,303 de Kitson et al. describe un proceso para las producciones de los alcoholes mediante la hidrogenación de ácidos carboxílicos. La Patente de los Estados Unidos No. 4,804,791 de Kitson et al. describe otro proceso para la producción de alcoholes mediante la hidrogenación de ácidos carboxílicos. Ver también USP 5,061,671; USP 4, 990, 655; USP 4,985,572; y USP 4,826,795.):

Malinowski et al. (Bull. Soc. Chim. Belg. (1985), 94(2), 93-5,) discute la catálisis de reacción de ácido acético en titanio de baja valencia heterogenizado en los materiales de soporte tales como sílice (SiO_2) o titanio (TiO_2).

Se han preparado catalizadores de rutenio-estaño/sílice bimetalicos mediante la reacción de tetrabutyl estaño con dióxido de rutenio soportado en sílice. (Loessard et al., Studies in Surface Science and Catalysis (1989), Volume Date 1988, 48 (Struct. React. Surf.), 591-600.)

También se ha estudiado la reacción catalítica de ácido acético en, por ejemplo, Hindermann et al., (Hindermann et al., J. Chem. Res., Synopses (1980), (11), 373), describe la reducción catalítica de ácido acético en hierro y en hierro promovido alcalino.

25

Los procesos existentes padecen de una variedad de problemas que impiden la viabilidad comercial que incluye: (i) catalizadores sin selectividad necesaria en etanol.

000015

catalizadores que son posiblemente excesivamente costosos y/o no selectivos para la formación de etanol y produce subproductos indeseables; (iii) temperaturas de operación y presiones que son excesivas; y/o (iv) vida de catalizador insuficiente.

5

Resumen de la Invención

Hemos encontrado que cuando se reduce el ácido acético sobre un catalizador de platino estaño disperso en un soporte de silicio estabilizado modificado incluye una cantidad efectiva de un modificador de soporte seleccionado del grupo que consiste de: (i) óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores de cualquiera de (i)-(vi), y mezclas de cualquiera de (i)-(vii) al pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 125° C y 350° C, más preferiblemente entre aproximadamente 225 y 300° C, aún más preferiblemente entre aproximadamente 250° C y 300° C sobre este catalizador, obtenemos alta selectividad en la conversión a etanol cuando las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y el soporte de silicio estabilizado modificado se controlan como se describe aquí. En un aspecto de la Invención, contrarrestamos el efecto de los sitios de ácido Bronsted presentes en la superficie del soporte de silicio con un modificador de soporte seleccionado

000016

como se describió anteriormente. En otro aspecto, los modificadores de soporte descritos anteriormente son efectivos para evitar la pérdida excesiva de actividad y selectividad mediante el catalizador sobre periodos de hasta 168, 336 o aún 5 500 horas a 275° C en la presencia del flujo de vapor de ácido acético. En otro aspecto de la Invención, el modificador de soporte es efectivo para suprimir la producción de acetato de etilo que resulta en alta selectividad a la producción de etanol cuando se desea acompañar por baja selectividad hacia la 10 conversión de ácido acético a subproductos altamente indeseables tales como alcanos. Preferiblemente, el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los 15 anteriores. El modificador de soporte más preferido es metasilicato de calcio.

Hemos encontrado que cuando se reduce ácido acético sobre un catalizador de platino estaño disperso sobre un soporte de 20 metasilicato de calcio/sílice esencialmente básico al pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 125° C y 350° C , más preferiblemente entre 25 aproximadamente 225 y 300° C, aún más preferiblemente entre aproximadamente 250° C y 300° C sobre ese catalizador, podemos obtener alta selectividad en la conversión a etanol cuando las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, 000017

también se controla la relación de platino a estaño y la acidez del soporte de metasilicato de calcio/sílice como se describe aquí. En particular, utilizando los catalizadores y procesos preferidos de la presente invención por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos. En procesos preferidos, el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; mientras que el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 hasta 10% en peso del catalizador; preferiblemente, el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 100 m²/g, más preferiblemente aproximadamente 150 m²/g, aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 200 m²/g, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 250 m²/g; la relación mol de metal del grupo estaño a platino es preferiblemente de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1, más preferiblemente de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2; aún más preferiblemente de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5; más preferiblemente de aproximadamente 9:10 a 10:9. En muchos casos el soporte comprende silicato de calcio en una cantidad efectiva para balancear los sitios de ácido Bronsted que resulta de alúmina residual en el sílice; típicamente de aproximadamente 1% hasta aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio es suficiente para asegurar que el soporte es esencialmente neutro o básico en carácter. En una realización particularmente preferida, el platino está presente en el catalizador de hidrogenación en una cantidad de por lo

000018

menos aproximadamente 0.75%, más preferiblemente 1% en peso; la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5; y el soporte comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

Un aspecto de muchas realizaciones de la presente invención es que se pueden utilizar velocidades espaciales de cerca de aproximadamente 1000 hr^{-1} , 2500 hr^{-1} e incluso 5000 hr^{-1} mientras que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 2% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, y etileno y mezclas de los mismos. En muchas realizaciones de la presente invención, la formación de alcanos es baja, usualmente bajo 2%, frecuentemente bajo 1%, y en muchos casos bajo 0.5% del ácido acético que pasa sobre el catalizador se convierte a alcanos que tienen poco valor que no sea como combustible o gas de síntesis.

En otro aspecto de esta invención, los ácidos alcanoicos se hidrogenan al pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido alcanoico en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido alcanoico de por lo menos aproximadamente 2:1 en una temperatura entre aproximadamente 125° C y 350° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende: un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de

000019

calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice; y un promotor seleccionado del grupo que consiste de estaño, renio y mezclas de los mismos, el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un promotor seleccionado del grupo que consiste

5 de: un promotor seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso de catalizador; un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y un modificador

10 ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador en donde la acidez del soporte se controla de tal manera que menos de 4, preferiblemente menos de 2 y más preferiblemente menos de aproximadamente 1% del ácido alcanoico se convierte a un

15 alcano. En muchos casos, por lo menos uno de platino y paladio está presente en una cantidad de 0.25 % a 5% del peso del catalizador; la cantidad combinada de platino y paladio presente es por lo menos 0.5% en peso de catalizador; y la cantidad combinada de renio y estaño presente es por lo menos 0.5 a 10% en

20 peso. Con los catalizadores que comprenden platino y estaño en un soporte básico de sílice, en este proceso, las cantidades y estados de oxidación del metal del grupo platino, los promotores de renio y estaño, así como también la relación mol del metal del grupo del platino a moles combinados de renio y estaño presentes;

25 y la acidez del soporte de silicio se controlan de tal manera que por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a un compuesto seleccionado del grupo que consiste de un alcohol y acetato de alquilo mientras que menos de 4% del ácido alcanoico

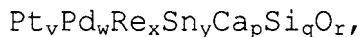
000020.

se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de los alcoholes correspondientes, acetatos de alquilo y mezclas de los mismos. Preferiblemente, por lo menos uno de platino y paladio está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; la cantidad combinada de platino y paladio presente es por lo menos 0.75% a 5% del peso del catalizador. Preferiblemente, el ácido alcanoico es ácido acético y la cantidad combinada de estaño y renio presente es por lo menos 1.0% en peso de catalizador mientras que las cantidades y estados de oxidación del metal del grupo platino, los promotores de renio y estaño, así como también la relación del metal del grupo del platino a los promotores de renio y estaño; y la acidez del soporte de silicio se controlan de tal manera que por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol o acetato de etilo y menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el peso combinado de renio y estaño presente es de aproximadamente 1 a 10% en peso del catalizador mientras que la relación mol del metal del grupo del platino a moles de renio y estaño combinado es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

En otro aspecto, esta invención se relaciona con un proceso para la hidrogenación de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de

000021

por lo menos aproximadamente 4:1 a una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de componentes metálicos dispersos en un soporte oxidico, dicho catalizador de
5 hidrogenación tiene la composición:



en donde la relación de v:y está entre 3:2 y 2:3; y/o la relación de w:x está entre 1:3 y 1:5, p y q se seleccionan de tal manera
10 que p:q es de 1:20 a 1:200 con r que se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se selecciona de tal manera que

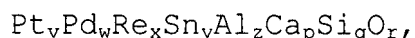
$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05.$$

15 En este aspecto, las condiciones del proceso y los valores de v, w, x, y, p, q, y r se seleccionan preferiblemente de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a un compuesto seleccionado del grupo que consiste de etanol y acetato de etilo aunque menos de 4% del ácido acético se
20 convierte a alcanos. En muchas realizaciones de la presente invención, p se selecciona, en vista de cualesquier impurezas menores presentes, para asegurar que la superficie del soporte está esencialmente libre de active Los sitios de ácido Bronsted.

25 Todavía otro aspecto de esta invención se relaciona con un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una

000022

relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos
aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225°
C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste
esencialmente de componentes metálicos dispersos en un soporte
5 oxidico, dicho catalizador de hidrogenación tiene la composición:



en donde v y y están entre 3:2 y 2:3; w y x están entre 1:3
y 1:5, en donde p y z y las ubicaciones relativas de los átomos
10 de calcio y aluminio presentes se controlan de tal manera que los
sitios de ácido Bronsted presentes luego de la superficie de los
mismos se balancean por silicato de calcio; p y q se seleccionan
de tal manera que p:q es de 1:20 a 1:200 con r se selecciona para
satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan
15 de tal manera que

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05.$$

Preferiblemente, en este aspecto, el catalizador de
hidrogenación tiene un área de superficie de por lo menos
20 aproximadamente 100 m²/g y z y p ≥ z. En muchas realizaciones de la
presente invención, p se selecciona, en vista de cualesquier
impurezas menores presentes, también para asegurar que la
superficie del soporte está esencialmente libre de los sitios de
ácido Bronsted activos que parece facilitar la conversión de
25 etanol en acetato de etilo.

Otro aspecto de esta invención se relaciona con un proceso
para la producción de etanol y acetato de etilo mediante la

000023

reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre 5 aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende: un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, y mezclas de platino y paladio en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, y sílice promovido con hasta 10 aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, la cantidad del metal del grupo del platino presente es por lo menos aproximadamente 2.0%, la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.5%; y un promotor metálico seleccionado del grupo que consiste del grupo que consiste de una cantidad de 15 renio y estaño entre aproximadamente 1% y 2% en peso del catalizador, la relación mol de platino al promotor metálico está entre aproximadamente 3:1 y 1:2; el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un segundo promotor seleccionado del grupo que consiste de: un promotor donante seleccionado del grupo 20 que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso del catalizador; un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; un modificador ácido seleccionado del grupo 25 que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y combinaciones de los mismos.

000024

En aspectos preferidos de esta invención, la relación mol del promotor metálico al grupo de metal de platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2, más preferiblemente aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5 y más preferiblemente de aproximadamente 9:10 a aproximadamente 10:9 mientras que el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g y la cantidad de silicato de sodio es suficiente para hacer la superficie del soporte esencialmente básica. En algunos casos, el uso de silicato de calcio se puede controlar de tal manera que el número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en las superficies de los mismos no es más que el número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en la superficie de sílice Saint-Gobain NorPro SS61138: en otros casos, el sílice utilizado puede tener un sílice pirogénico de mayor pureza que tiene un bajo contenido de alúmina u otras impurezas. En muchos casos, tales sílices comprenderán cerca de 99% de sílice, más preferiblemente cerca de 99.5% de sílice, más preferiblemente cerca de 99.7% de sílice. En muchas realizaciones de la presente invención, mediante el control de la pureza del sílice o al balancear los sitios de ácido Bronsted presentes en la superficie del soporte con silicato de calcio o uno de los otros modificadores estabilizantes adecuados discutidos aquí, el número mol disponible de los sitios de ácido Bronsted presentes en las superficies de los mismos no es más que el número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en la superficie de sílice Saint-Gobain NorPro SS61138, preferiblemente menos de la mitad, más preferiblemente menos de 25% y aún más preferiblemente menos de 10% del número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes

000025

en la superficie de sílice Saint-Gobain NorPro SS61138. El número de sitios ácidos presentes en la superficie del soporte se puede determinar utilizando titulación de piridina siguiendo los procedimientos descritos en:

5

(1) F. Delannay, Ed., "Characterization of Heterogeneous Catalizadors"; Chapter III: Measurement of Acidity of Surfaces, p. 370 - 404; Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1984.

10 (2) C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr., S. Wilson, L. E. Fitzpatrick, Eds., "Encyclopedia of Materials Characterization"; Chapter 12.4: Physical and Chemical Adsorption Measurements of Solid Surface Areas, p. 736-744; Butterworth-Heinemann, MA 1992.

15 (3) G. A. Olah, G. K. Sura Prakask, Eds, "Superacids"; John Wiley & Sons, N. Y. 1985.

A través de esta especificación y reivindicaciones, a menos que el contexto indique otra cosa, cuando se mide la acidez de una superficie o el número de sitios ácidos aquí, se debe
20 utilizar la técnica descrita en F. Delannay, Ed., "Characterization of Heterogeneous Catalizadors"; Chapter III: Measurement of Acidity of Surfaces, p. 370 -404; Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1984.

25 En el caso más preferido, el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g y el número mol de los sitios de ácido Bronsted disponibles presentes en las superficies de los mismos no es más que la mitad del

000026

número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en la superficie de sílice Saint-Gobain NorPro HSA SS61138 y la hidrogenación se conducirá en una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C.

5

Como apreciará un experto en la técnica que revisa la discusión aquí, se puede utilizar el catalizador que soporta los soportes de silicio diferentes descritos anteriormente en algunas realizaciones dado que los componentes se seleccionan de tal manera que el sistema de catalizador es adecuadamente activo, selectivo y robusto bajo las condiciones de proceso empleadas. Los soportes adecuados pueden incluir soportes basados en óxido de metal estables o soportes con base en cerámica así como también tamices moleculares, que incluyen zeolitas. También, en algunas realizaciones, se pueden utilizar soportes de carbón como se describe en la Patente Estadounidense mencionada anteriormente No. 5,149,680 de Kitson et al. en Col. 2, línea 64-col 4, línea 22, cuya descripción se incorpora aquí como referencia.

20

En casos en donde las mezclas de etanol y acetato de etilo se produzcan simultáneamente, en muchas realizaciones de la presente invención, el catalizador de hidrogenación puede comprender: paladio en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, y sílice promovido con hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, la cantidad de paladio presente es por lo menos aproximadamente 1.5%; mientras que el promotor metálico es renio en una cantidad entre aproximadamente 1% y 10% en peso del catalizador, la relación mol

000027

de renio a paladio está entre aproximadamente 4:1 y 1:4, preferiblemente 2:1 y 1:3.

En casos en donde se desea producir principalmente etanol, el catalizador, en muchas realizaciones de la presente invención, puede consistir esencialmente de platino en un soporte de silicio que consiste esencialmente de sílice promovido con de aproximadamente 3 hasta aproximadamente 7.5% silicato de calcio, la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.0%, y un promotor de estaño en una cantidad entre aproximadamente 1% y 5% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño en muchas realizaciones de la presente invención está entre aproximadamente 9:10 y 10:9. En algunos casos, las cantidades menores de otro metal del grupo del platino pueden incluir, más frecuentemente paladio en el metal catalítico de la formulación. En muchas realizaciones de la presente invención, la cantidad del metal del grupo del platino presente tiene por lo menos aproximadamente 2.0%, la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.5%, preferiblemente entre 2.5 y 3.5 por ciento en peso de platino y el promotor de estaño está presente en una cantidad entre aproximadamente 2% y 5% en peso del catalizador, mientras que el proceso se conduce a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C a un GHSV de por lo menos aproximadamente 1000 hr⁻¹ a una presión de por lo menos 2 atm. La relación de estaño a platino está preferiblemente entre 2:3 y 3:2, más preferiblemente entre 4:5 y 5:4 y más preferiblemente entre 9:10 y 10:9. En todavía otras realizaciones en las que se desea producir principalmente etanol, el

000028

catalizador puede comprender platino en un soporte de silicio que consiste esencialmente de sílice promovido con aproximadamente 3 hasta aproximadamente 7.5% silicato de calcio, la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.0%, y un promotor de estaño en una cantidad entre aproximadamente 1% y 5% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño en muchas realizaciones de la presente invención está entre aproximadamente 9:10 y 10:9.

Otro aspecto de la Invención se relaciona con un catalizador particulado para la hidrogenación de ácidos alcanoicos al alcohol correspondiente, que comprende: un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, y sílice promovido con aproximadamente 3.0 hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente 150 m²/g; y un promotor de estaño en una cantidad entre aproximadamente 1% y 3% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño está entre aproximadamente 4:3 y 3:4; la composición y estructura del soporte de silicio se selecciona de tal manera que la superficie del mismo es esencialmente básica.

Otro aspecto de esta invención se relaciona con un catalizador particulado de hidrogenación que consiste esencialmente de: un soporte de silicio que se ha dispersado en un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que

000029

consiste de platino, paladio, y mezclas de los mismos con un promotor seleccionado del grupo que consiste de estaño, cobalto y renio, el soporte de silicio que tiene un área de superficie de por lo menos aproximadamente $175 \text{ m}^2/\text{g}$ y se selecciona del grupo
5 que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice que tiene metasilicato de calcio se dispone sobre la superficie del mismo, la superficie del soporte de silicio está esencialmente libre de los sitios de ácido Bronsted debido a que la alúmina no se balancea por calcio. En
10 aquellas variantes más adecuadas para la producción de etanol y acetato de etilo simultáneamente, el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5% y 2%, la cantidad de paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es renio, la relación en peso de renio a paladio está entre 10:1 y 2:1, y
15 la cantidad de metasilicato calcio está entre 3 y 90%.

En aquellos aspectos más adecuados para la producción de etanol a alta selectividad, el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5 y 2%, la cantidad de
20 platino presente es por lo menos 0.5 %, el promotor es cobalto, la relación en peso de cobalto a platino está entre 20:1 y 3:1, y la cantidad de silicato de calcio está entre 3 y 90%, mientras que para la producción de etanol con un catalizador tiene una vida extendida, el catalizador de hidrogenación comprende entre
25 2.5 y 3.5 por ciento en peso de platino, entre 3 % en peso y 5 % en peso estaño disperso en el área alta de superficie de sílice pirogénicamente derivado que tiene un área de superficie de por lo menos 200 m^2 por gramo, dicha sílice de alta área de

000030

superficie se promueve con una cantidad efectiva de metasilicato de calcio para asegurar que la superficie del mismo está esencialmente libre de los sitios de ácido Bronsted no balanceados por metasilicato de calcio, la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

En otro catalizador de la presente invención, el peso total del metal del grupo del platino presente está entre 0.5 y 2%, la cantidad de paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es cobalto, la relación en peso de cobalto a paladio está entre 20:1 y 3:1, y la cantidad de silicato de calcio está entre 3 y 90%.

Todavía otro catalizador de la presente invención es un catalizador de hidrogenación que comprende: entre 0.5 y 2.5 por ciento en peso de paladio, entre 2 % en peso y 7 % en peso renio, la relación en peso de renio a paladio está por lo menos 1.5:1.0, ele renio y paladio se dispersa en un soporte silicio, dicho soporte de silicio comprende por lo menos 80% de metasilicato de calcio.

Hemos encontrado sorprendentemente que la alta actividad y vida combinada con excelente selectividad para la hidrogenación de ácido acético a etanol se obtienen de catalizadores seleccionados del grupo que consiste de:

- (i) los catalizadores combinan un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, y mezclas de los mismos con estaño o renio en .

000031

un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice;

- 5 (ii) los catalizadores combinan paladio y renio soportado en un soporte de silicio que comprende los seleccionados del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice, el soporte de silicio se promueve opcionalmente con 1%
10 a 5% de un promotor seleccionado del grupo que consiste de: metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc, el promotor se agrega preferiblemente a la formulación de catalizador en la forma de nitratos o acetatos respectivos, de estos promotores,
15 particularmente se prefieren potasio, cesio, calcio, magnesio y zinc;

- (iii) platino promovido con cobalto en un soporte de silicio de área de superficie alta seleccionada del grupo que
20 consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice; y

- (iv) paladio promovido con cobalto en un soporte de silicio de área de superficie alta seleccionado del grupo que
25 consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice.

000032

Otro aspecto de la presente invención se relaciona con un proceso para hidrogenar los ácidos alcanoicos que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y un ácido alcanoico en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido alcanoico de por lo menos aproximadamente 2:1 en una temperatura entre aproximadamente 125° C y 350° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende:

a. un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice; y

b. un promotor seleccionado del grupo que consiste de estaño y renio,

c. el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un promotor seleccionado del grupo que consiste de:

i. un promotor seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso del catalizador;

ii. un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3

000033

en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y

iii. un modificador ácido seleccionado del grupo que
5 consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una
cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador.

Preferiblemente, el ácido alcanoico es ácido acético, y el platino, si está presente, lo hace en una cantidad de 0.5 % a 5%
10 del peso del catalizador; paladio, si está presente, lo hace en una cantidad de 0.25% a 5% del peso del catalizador; la cantidad combinada de platino y paladio presente es por lo menos 0.5% en peso de catalizador; y el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 5% con la relación de platino a estaño es como
15 se describió previamente.

En otro aspecto de la Invención, el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente por lo menos aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$, y más
20 preferiblemente por lo menos aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$. En realizaciones más preferidas, el soporte de silicio comprende hasta aproximadamente 7.5% de metasilicato de calcio. En otras realizaciones el soporte de silicio comprende hasta aproximadamente 90% de metasilicato de calcio. En todas las
25 realizaciones, el control de la acidez del soporte puede ser muy benéfico, particularmente cuando se produce etanol sustancialmente puro. En el caso en donde solo se utiliza sílice como el soporte, es muy benéfico asegurar que la cantidad de

000034

alúmina, que es un contaminante común para el sílice, es bajo, preferiblemente bajo 1%; más preferiblemente bajo 0.5%; más preferiblemente bajo 0.3% en peso. A este respecto, el así llamado sílice pirogénico se prefiere mayormente cuando es
5 comúnmente disponible en impurezas que exceden 99.7%. En esta solicitud, cuando mencionamos sílice de alta pureza, nos referimos a sílice en donde los contaminantes ácidos tales como alúmina están presentes en niveles de menos de 0.3% en peso. En los casos en donde se utiliza metasilicato de calcio promovido
10 por sílice, no es normalmente necesario ser muy estricto en la pureza aproximada del sílice utilizado como el soporte aunque es indeseable alúmina y no se agregará normalmente intencionalmente.

En realizaciones más preferidas de la presente invención,
15 platino, si está presente, está presente en una cantidad de 1 % a 5% del peso del catalizador; paladio, si está presente, está presente en una cantidad de 0.5% a 5% del peso del catalizador; y la cantidad combinada de platino y paladio presente es por lo menos 1% en peso del catalizador.

20

En otra realización preferida de la presente invención cuando el soporte es esencialmente puro el sílice de alta área de superficie, preferiblemente sílice pirogénicamente formado, el estaño está presente en una cantidad de 1% a 3% en peso del
25 catalizador y, más preferiblemente, la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1: 2 a aproximadamente 2:1; aún más preferiblemente la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2;

000035

aunque más preferiblemente la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5. En casos en donde el soporte también comprende una cantidad menor de CaSiO_3 u otros modificadores de estabilizador en el rango de de aproximadamente 2% a aproximadamente 10%, la gran cantidad de impurezas ácidas se puede tolerar siempre que se contrabalancean mediante una cantidad apropiada de un modificador estabilizante esencialmente básico.

10 En otro aspecto de la presente invención, el proceso se lleva a cabo preferiblemente en una temperatura entre aproximadamente 225°C y 300°C , más preferiblemente entre 250°C y 300°C en donde dicho catalizador de hidrogenación comprende: un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que
15 consiste de platino, y mezclas de platino y paladio en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, y sílice promovido con hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, la cantidad del metal del grupo del platino presente es por lo menos aproximadamente 2.0%, la cantidad de platino
20 presente es por lo menos aproximadamente 1.5%; y un promotor de estaño en una cantidad entre aproximadamente 1% y 2% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño está entre aproximadamente 3:1 y 1:2, el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un promotor seleccionado del grupo que consiste
25 de: un promotor seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso del catalizador; un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3

000036

y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y un modificador ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador.

5

En un proceso particularmente preferido de la presente invención para hidrogenar ácidos alcanoicos, el catalizador comprende: un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice de alta pureza de área alta de superficie, y el sílice de alta área de superficie promovido con hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, la cantidad del metal del grupo del platino presente es por lo menos aproximadamente 2.0%, la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.5%,; y la cantidad de estaño promotor está entre aproximadamente 1% y 5% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño está entre aproximadamente 3:2 y 2:3. Preferiblemente, el sílice de alta pureza se genera pirogénicamente, luego se comprime o peletiza en una forma suficientemente densa para uso en un catalizador de lecho fijo. Sin embargo, aún en el caso de sílice de alta pureza, la presencia de un modificador estabilizador, particularmente silicato de calcio, parece extender, o estabilizar, la actividad y selectividad del catalizador durante periodos prolongados que se extienden en semanas, y aún meses, de operación comercialmente viable en la presencia de vapor de ácido acético a temperaturas alrededor de 275°C en velocidades espaciales de 2500hr^{-1} y más.

000037

En particular, es posible lograr tal grado de estabilidad que la actividad del catalizador declinará mediante menos de 10% durante periodos de una semana (168 horas) o dos (336 horas) o aún casi 500 horas. De acuerdo con lo anterior, se puede apreciar que los catalizadores de la presente invención son completamente capaces de ser utilizados en aplicaciones de escala industrial para la hidrogenación de ácido acético, particularmente en la producción de etanol de alta pureza así como también mezclas de acetato de etilo y etanol.

10

Otro aspecto de la Invención se relaciona con catalizadores de hidrogenación con base en metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt y Os) u otros metales de transición (notablemente Ti, Zn, Cr, Mo y W) en soportes oxídicos que incorporan modificadores de estabilizador no volátil básicos en la superficie de o en el soporte en sí mismo en la forma de óxidos y metasilicatos de metales alcalinotérreos, metales alcalinos, zinc, escandio, itrio, precursores para los óxidos y metasilicatos, así como también mezclas de los mismos en cantidades suficientes para: contrarrestar los sitios ácidos presentes en las superficies de los mismos; impartir resistencia al cambio de forma (principalmente debido a entre otras cosas, la sinterización, crecimiento del grano, migración de grano de frontera, migración de defectos y dislocaciones, deformación plástica y/o otros cambios inducidos por temperatura en la microestructura) a temperaturas encontradas en la hidrogenación de ácido acético; o ambos.

20

25

000038

En otra realización del proceso de la presente invención, el catalizador se selecciona de:

(i) catalizadores que combinan un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, y mezclas de los mismos con estaño o renio en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y sílice estabilizado con y modificado por metasilicato de calcio;

(ii) los catalizadores combinan paladio y renio soportado en un soporte de silicio que comprende los seleccionados del grupo que consiste de, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice, el soporte de silicio se promueve opcionalmente con uno a 5% de un promotor seleccionado del grupo que consiste de: metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc;

(iii) platino promovido con cobalto en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice; y

(iv) paladio promovido con cobalto en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice.

000039

En general, el soporte de silicio incorpora un promotor seleccionado del grupo que consiste de: estabilizadores-modificadores que comprenden óxidos y metasilicato de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc y precursores de los mismos en una cantidad de 1 a 5% en peso del catalizador; un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y un modificador ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador, la presencia de un modificador ácido favorece la producción de acetato de etilo en combinación con etanol.

Otro aspecto de la presente invención se relaciona con un catalizador particulado para la hidrogenación de ácidos alcanoicos al alcohol correspondiente, que comprende: un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, sílice promovido con hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio y mezclas de los mismos, el área de superficie del soporte de silicio es por lo menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$; y un promotor de estaño en una cantidad entre aproximadamente 1% y 2% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño está entre aproximadamente 3:2 y 3:2, el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un promotor seleccionado del grupo que consiste de: un promotor seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en

000040

peso del catalizador; un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y un modificador ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador.

Una realización alternativa de la presente invención se relaciona con un catalizador particulado de hidrogenación que consiste esencialmente de: un soporte de silicio que se ha dispersado en un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, y mezclas de los mismos con un promotor seleccionado del grupo que consiste de estaño, cobalto y renio, el soporte de silicio que tiene un área de superficie de por lo menos aproximadamente $175 \text{ m}^2/\text{g}$ y se selecciona del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice; el soporte de silicio se promueve opcionalmente con: 1% a 5% de un promotor seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso del catalizador; un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de : WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y un modificador ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador. En una realización más preferida de la presente invención, el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 2 y 4%, la cantidad de platino presente es por lo menos 2%, el promotor es estaño, la relación mol de

000041

platino a estaño está entre 2:3 y 3:2, y la cantidad de metasilicato de calcio está entre 3 y 7%. En otra realización más preferida de la presente invención, el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5 % y 2%, la cantidad de paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es renio, la relación en peso de renio a paladio está entre 10:1 y 2: 1, y la cantidad de metasilicato de calcio está entre 3 y 90%. En una tercera realización más preferida de la presente invención, el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5 y 2%, la cantidad de platino presente es por lo menos 0.5 %, el promotor es cobalto, la relación en peso de cobalto a platino está entre 20:1 y 3:1, y la cantidad de silicato de calcio está entre 3 y 90 %. En una cuarta realización más preferida de la presente invención, el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5 y 2%, la cantidad de paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es cobalto, con la relación en peso de cobalto a paladio está entre 20:1 y 3:1, y la cantidad de silicato de calcio entre 3 y 90%.

Breve Descripción de los Dibujos

La invención se describe en detalle adelante con referencia a los dibujos adjuntos, en donde como los numerales designan partes similares. En los dibujos:

Figuras 1 y 2 ilustran el desempeño de la selectividad y productividad de los catalizadores de la presente invención.

000042

Figuras 3A - 3C ilustran la insensibilidad de temperatura relativa de la selectividad y productividad de los catalizadores de la presente invención junto con la variación en las propiedades obtenidas cuando el ácido acético se hidrogena a 225° C sobre el catalizador activado a 225° C.

Figuras 4A-4C ilustran las variaciones en selectividad, conversión y productividad pertinentes luego de cambios en la relación de platino a estaño del catalizador preferido de platino estaño de la presente invención.

Figuras 5A y 5B ilustran la selectividad de los catalizadores más preferidos de la presente invención suportados en el sílice de alta área de superficie para la producción de etanol así como la alta productividad obtenida con el mismo.

Figuras 6A y 6B, y Figuras 7A y 7B ilustran la excelente selectividad obtenida a baja temperatura utilizando los catalizadores más preferidos de la presente invención con base en metasilicato de calcio promovido por el sílice de alta área de superficie. Se puede apreciar que la selectividad para el etanol es alta.

Figuras 8, 9, y 10 ilustran el efecto de la fracción de masa de renio en la hidrogenación de ácido acético utilizando un paladio renio en catalizador de sílice de la presente invención.

000043

Figuras 11 y 12 ilustran el desempeño de un catalizador de platino y cobalto soportado en sílice.

Descripción Detallada de la Invención

5

Aunque las condiciones del mercado fluctúan constantemente, para operaciones a gran escala, las selectividades, actividades y vida de catalizador reportadas en la literatura para la hidrogenación catalítica de ácido acético a etanol implican de manera general economías no favorables para aquellos que necesitan competir con otros métodos de producción de etanol. Un estimado de la productividad necesario para viabilidad comercial ha concluido que se necesitaría selectividad para etanol en exceso de aproximadamente 50% con una productividad de aproximadamente 200 g de etanol por kg de catalizador por hora. Los catalizadores de la presente invención exceden aquellos requerimientos.

En la siguiente descripción, todos los números descritos aquí son valores aproximados, independiente de si la palabra "aproximadamente" o "aproximado" se utiliza en relación con este. Estos pueden variar en 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento, o, algunas veces, 10 a 20 por ciento. Cuando se describe un rango numérico con un límite menor, R^L y un límite superior, R^U , cualquier número cae dentro del rango así como también se describe específicamente cualquier sub-rango. En particular, los siguientes números dentro del rango se describen específicamente: $R = R^L + k \cdot (R^U - R^L)$, en donde k es una variable que varía de 1 por

000044

ciento a 100 por ciento con un 1 por ciento de aumento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, . . . , 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, . . . , 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento, o 100 por ciento. Más aún, cualquier rango numérico definido por dos números R como se definió anteriormente también se describe específicamente.

Las **Figuras 1 y 2** ilustran el desempeño de la selectividad y productividad de los catalizadores de la presente invención, que presenta gráficamente la selectividad mejorada y productividad obtenible con estos catalizadores a una variedad de temperaturas de operación. Notablemente, a 280° C y 296° C, la selectividad para etanol es aproximadamente 60%. Al evaluar esto, es importante recordar que el acetato de etilo también es un producto de considerable importancia y valor económicos de tal manera que, aún si el objetivo principal es la producción de etanol, cualquier ácido acético que se convierta a acetato de etilo retiene el valor considerable, mientras que cualesquier alcanos producidos como subproductos son de manera general mucho menores en valor que la materia prima. En la **Figura 1**, la productividad en términos de gramos de etanol producidos por kilogramo de catalizador por hora en la corriente se representan como una función de tiempo (en horas) por cuadrados, aunque la productividad de acetato de etilo se representa por círculos, y la productividad de acetaldehído se representa por diamantes. Significativamente durante esta serie, la temperatura de operación aumenta según se indica durante la serie para

000045

demonstrar el efecto de temperatura de operación luego de productividad y selectividad. En la **Figura 2**, la selectividad para etanol como se define aquí adelante se representa por círculos como una función de tiempo en la corriente aunque la selectividad para acetato de etilo como se define aquí adelante se representa por cuadrados y la selectividad para acetaldehído por diamantes.

Las **Figuras 3A -3C** ilustran la insensibilidad de temperatura relativa de la selectividad de los catalizadores de la presente invención a la temperatura a la que se reducen los precursores de metal. Esta característica es significativa para viabilidad comercial cuando es posible conducir la reacción en un recipiente que no se configura especialmente para mantener la temperatura uniforme en todo, típicamente estos recipientes se denominan como "reactores adiabáticos" cuando existe poca provisión hecha para acomodar los cambios de temperatura que acompañan el proceso de la reacción aunque es común "diluir" el catalizador con pedazos de cuarzo u otras partículas inertes para moderar la reacción. La **Figura 3A**, reporta los resultados de un experimento en el que el catalizador se reduce en la temperatura como se indica en ° C e hidrógeno y ácido acético después de lo cual se hidrogena sobre el catalizador a 250° C. La línea superior indica la selectividad de aquel catalizador particular para etanol aunque la línea inferior representa la selectividad para acetato de etilo. En la **Figura 3B**, la productividad los resultados para aquel experimento se presentan en la línea superior que reporta la productividad de etanol y la línea inferior la productividad de acetato de etilo.

000046

En la **Figura 3C**, la conversión (como se define aquí adelante) que resulta para el experimento se presenta como una función de reducción de la temperatura. Adicionalmente, el ácido acético también se hidrogena en una temperatura de 225° C. sobre el catalizador reducido o activado a 225° C. Los puntos en la **Figura 3B y 3C** que también se incluyen presentan los resultados de aquel experimento en el que se hidrogena ácido acético a 225° C. sobre el catalizador reducido a 225° C. Se puede apreciar que la hidrogenación sobre este catalizador en una temperatura de 225° C. resulta en selectividad reducida a etanol y reduce la conversión.

Las **Figuras 4A-4C** ilustran las variaciones en la selectividad, conversión y productividad inherente luego de cambios en la relación de platino a estaño en el catalizador de platino estaño preferido de la presente invención en correlación con la fracción mol de Pt en $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{(1-x)}$ ($\sum [\text{Pt}] + [\text{Sn}] = 1.20 \text{ mmol}$) en la hidrogenación catalítica de ácido acético utilizando 2.5 ml de catalizador sólido (malla 14/30, diluido 1:1 (v/v, con pedazos de cuarzo, malla 14/30); a una presión de operación $p = 200 \text{ psig}$ (14 bar); índices de carga de ácido acético, hidrógeno y diluyentes de nitrógeno de 0.09 g/min HOAc; 160 sccm/min H_2 ; y 60 sccm/min N_2 respectivamente; la velocidad espacial general, GHSV, es 6570 h^{-1} durante 12 h del tiempo de reacción. Se puede apreciar que, en este experimento, la selectividad para la producción de etanol se maximiza en una relación mol de aproximadamente 1 a 1 para aquellos catalizadores soportados en sílice de alta área de superficie esencialmente puro. (A través

000047

de esta especificación, se utiliza la letra minúscula "l" para litro para evitar la ambigüedad que resulta de la similitud o aún la identidad de los símbolos utilizados para el número uno y la duodécima minúscula del alfabeto Romano en muchos tipos de
5 letras.) En cada una de las **Figuras 4A-4C**, $X_1(\text{Pt})$ en el eje de acceso horizontal representa la fracción de masa de platino en el catalizador que varía entre cero y una selectividad, conversión y productividad que son como se indicó previamente con la **Figura 4A** que representa la selectividad del catalizador hacia etanol y
10 acetato de etilo, con la selectividad para etanol alcanzando un máximo en una fracción de masa de 50%, como se muestra en la Figura 4B, la conversión de ácido acético también alcanza un máximo cuando lo hace la productividad de etanol como se muestra en la **Figura 4C**.

15 Las **Figuras 5A y B** ilustran la selectividad y productividad de los catalizadores más preferidos de la presente invención soportado en el sílice de alta área de superficie para la producción de etanol así como también la alta productividad
20 obtenida con este. En la **Figura 5A**, la productividad en gramos por kilogramo de catalizador por hora en la corriente se indican en el eje vertical en donde la productividad para etanol se representa por cuadrados, la productividad de acetato de etilo se representa por círculos y la productividad de acetaldehído se
25 representa por diamantes. De forma similar en la **Figura 5B**, la selectividad como se define aquí adelante está presente en el eje vertical como una función de tiempo en la corriente en horas en el eje horizontal con selectividad para acetato de etilo de nuevo

000048

se representa por círculos, la selectividad para etanol se representa por cuadrados y la selectividad para acetaldehído se representa por diamantes.

- 5 Las **Figuras 6 A y B**, y **Figuras 7A y B** ilustran la selectividad obtenida a baja temperatura utilizando un catalizador preferido de la presente invención con base en el metasilicato de calcio promovido por el sílice de alta área de superficie utilizando el mismo formato como las Figuras 5A y B.
- 10 Se puede apreciar que la selectividad para etanol es casi 90% a través de la serie.

Las **Figuras 8-12** se discuten en relación con los ejemplos relevantes.

15

- La invención se describe en detalle adelante con referencia a las numerosas realizaciones para propósitos solo de ejemplificación e ilustración. Las modificaciones a las realizaciones particulares dentro del espíritu y alcance de la
- 20 presente invención, establecidas en las reivindicaciones adjuntas, serán fácilmente evidentes para aquellos expertos en la técnica.

- A menos que se defina más específicamente adelante, la
- 25 terminología como se utiliza aquí da su significado ordinario, "%" y como términos con referencia al porcentaje en peso de a menos que se indique otra cosa. En general, cuando la composición de un soporte se discute, los porcentajes en la composición

000049

incluyen el oxígeno así como también los iones o metales unidos a este, aunque cuando los pesos de los metales catalíticos se discuten, en peso del oxígeno unido a estos se ignora. Así, en un soporte que comprende 95% de sílice y 5% de alúmina, esta
 5 composición se basa en alúmina que tiene un peso de fórmula de 101.94 y sílice que tiene un peso de fórmula de 60.09. Sin embargo, cuando nos referimos a un catalizador que tiene 2% de platino y 3% de estaño, el peso de cualquier oxígeno que se puede unir a este se ignora.

10

"Conversión" se expresa como un mol por ciento con base en el ácido acético en la carga.

$$\text{Conversión AcOH (\%)} = 100 * \frac{\text{mmol AcOH en (corriente carga)} - \text{mmol AcOH fuera (GC)}}{\text{mmol AcOH en (corriente de carga)}}$$

15

"Selectividad" se expresa como un mol por ciento con base en el ácido acético convertido. Por ejemplo, si la conversión es 50 mol % y 50 mol % del ácido acético convertido se convierte a
 20 etanol, nos referimos a la selectividad de etanol como 50%. La selectividad de etanol se calcula de los datos de cromatografía de gas (GC) como sigue:

$$\text{Selectividad para EtOH (\%)} = 100 * \frac{\text{mmol EtOH fuera (GC)}}{\text{Total mmol C fuera (GC)} - \text{mmol AcOH fuera (GC)}}$$

25

Sin estar limitado por la teoría, se considera la conversión de ácido acético a etanol de acuerdo con la invención involucra una o más de las siguientes reacciones:

5 Hidrogenación de Ácido Acético a Etanol.

Error! Los objetos no se pueden crear de edición de códigos de campo.

Hidrogenación de Ácido Acético a Acetato de Etilo.

10 **Error! Los objetos no se pueden crear de la de edición de códigos del campo.**

Craqueo de Acetato de etilo a Etileno y Ácido Acético

15 **Error! Los objetos no se pueden crear de la de edición de códigos del campo.**

Deshidratación de Etanol a Etileno

Error! Los objetos no se pueden crear de la de edición de códigos del campo.

20

Los catalizadores selectivos para la hidrogenación catalítica de ácido acético a etanol son aquellos seleccionados del grupo que consiste de:

25 (i) catalizadores que combinan un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, y mezclas de los mismos con estaño o renio en soporte silicios seleccionados del grupo que consiste...

00005!

de sílice, metasilicato de calcio, o sílice promovido con metasilicato de calcio;

(ii) catalizadores que combinan paladio y renio soportado en un soporte de silicio como se describió anteriormente opcionalmente promovido con uno a 5% de un primer promotor seleccionado del grupo que consiste de: metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc, el promotor se agrega preferiblemente a la formulación de catalizador en la forma de nitratos o acetatos respectivos, de estos promotores, particularmente se prefieren potasio, cesio, calcio, magnesio y zinc;

(iii) platino promovido con cobalto en un soporte silicio; y

(iv) paladio promovido con cobalto en un soporte silicio.

El proceso de la invención se puede practicar en una variedad de configuraciones utilizando un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado como un experto en la técnica apreciará fácilmente. En muchas realizaciones de la presente invención, se puede utilizar un reactor "adiabático", es decir, existe poca o ninguna necesidad de tubos internos a través de la zona de reacción para agregar o retirar calor. Alternativamente, se puede utilizar un reactor de cápsula o tubo provisto con un medio de transferencia de calor. En muchos casos, la zona de reacción se puede alojar en un recipiente único o en una serie de

000052

recipientes con intercambio de calor. Se considera significativo que los procesos de reducción de ácido acético utilizando los catalizadores de la presente invención se pueden llevar a cabo en reactores adiabáticos cuando esta configuración del reactor es típicamente más económica que las configuraciones de tubo y cubierta.

Se pueden utilizar diversos soportes de catalizador conocidos en la técnica para soportar los catalizadores de hidrogenación de ácido acético. Ejemplos de tales soportes incluyen sin ninguna limitación, óxido de hierro, sílice, alúmina, titanio, zirconio, óxido de magnesio, silicato de calcio, carbono, grafito y mezclas de los mismos. Preferimos el uso de un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y sílice promovido con silicato de calcio para la presente invención, con sílice pirogénico que tiene un contenido de SiO_2 de por lo menos 99.7% es especialmente deseable cuando se peletiza en una forma suficientemente densa para uso en reactores de lecho fijo. Hemos encontrado que el sílice de alta área de superficie, de alta pureza, especialmente grado HSA SS 61138 de Saint-Gobain NorPro, opcionalmente promovido con metasilicato de calcio es inesperadamente superior a otros soportes para los catalizadores de la presente invención. Se prefiere que el sílice utilizado como un soporte en la presente invención tiene un área de superficie de por lo menos 100 m^2/g , más preferiblemente por lo menos 150 m^2/g , más preferiblemente por lo menos 200 m^2/g y más preferiblemente aproximadamente 250 m^2/g . A lo largo de esta especificación, el

000053

término " sílice de alta área de superficie" se debe entender que significa sílice que tiene un área de superficie de por lo menos 250 m²/g. La actividad/estabilidad del soporte de silicio se puede modificar mediante la inclusión de cantidades menores de
5 otros constituyentes como se describe aquí adelante. Cualquier forma de partícula conveniente que incluye glóbulos, extrudidos, esferas, secados por rociado, se pueden utilizar anillos, penta anillos, trilóbulos y cuadrilóbulos, aunque para esta solicitud de manera general preferimos utilizar glóbulos cilíndricos.

10

Influencia del Soporte de Catalizador.

Aparte de la elección del metal precursor (es decir, halógeno, CI' vs. NO₃ libre de halógeno") y las condiciones de
15 preparación, las interacciones del soporte de metal resultantes dependen fuertemente de la estructura y propiedades del soporte subyacente.

Se estudian los efectos de los modificadores básicos y
20 ácidos para una variedad de materiales Pt-Sn soportados con sílice. La relación molar entre Pt y Sn se mantiene a 1:1 para todos los materiales, y la carga total del metal también se mantiene constante a menos que se indique otra cosa. Notablemente, los catalizadores preparados en soportes acídicos,
25 tales como SiO₂, SiO₂-TiO₂, KA160 (es decir, SiO₂-Al₂O₃), y H-ZSM5 surgen a altas conversiones en ácido acético, pero menor selectividad hacia etanol. De manera interesante, el catalizador H-ZSM5 produce actualmente éter de dietilo como el producto

000054

principal, más probablemente formado por la deshidratación de etanol. Ambos catalizadores con base en $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y KA160 (es decir, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) dan altas conversiones y selectividades similares para EtOH y EtOAc con EtOAc que es el producto principal en ambos casos. Parece, que la presencia de la acidez de Lewis en el soporte de catalizador subyacente puede ser benéfica para mayores conversiones de ácido acético. Aunque la acidez en $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se basa principalmente en acidez Lewis, el material KA160 (sílice-alúmina) también tiene sitios Bronsted fuertemente acídicos que pueden catalizar la formación de EtOAc del ácido acético residual y EtOH. El catalizador con base en H-ZSM5 aún tiene sitios Bronsted zeolíticos, más fuertemente acídicos, y la selectividad de forma debido a los poros pequeños también puede contribuir a la formación de éter de dietilo catalizado por ácido mediante la deshidratación de etanol. La adición de un modificador básico de cualquiera de los soportes estudiados resulta de manera general en un aumento de la selectividad hacia etanol, acompañado por una reducción significativa de la conversión de ácido acético. La mayor selectividad para etanol con 92 % se encuentra para $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$, Tabla A, entrada 2, y aún TiO_2 puro, promovido con CaSiO_3 produce etanol con una selectividad de aproximadamente 20 %. Una comparación entre $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3$ sugiere que la densidad del sitio de los sitios ácidos (Lewis) también puede ser de importancia, y la optimización adicional de las propiedades acídicas de los soportes de catalizador se puede lograr más probablemente mediante la

000055

variación cuidadosa de los promotores básicos y ácidos combinados con métodos específicos de preparación.

Tabla A. Resumen de datos de actividad del catalizador para los modificadores de soporte de catalizador en la hidrogenación de ácido acético de fase de gas. **Condiciones de reacción:** 2.5 ml de catalizador sólido (malla 14/30, diluido 1:1 (v/v, con pedazos de cuarzo, malla 14/30); p = 200 psig (14 bar); 0.09 g/min HOAc; 160 sccm/min H₂; 60 sccm/min N₂; GHSV = 6570 h⁻¹; 12 h de tiempo de reacción.

Entrada No.	Catalizador ¹	Selectividad del Producto (%) ²			HOAc ³ Conv. (%)
		AcH	EtOH	EtOAc	
1	SiO ₂ -Pt ₁ Sn _{1-x} ; x = 0.50	-	74	26	73
2	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)-Sn(1.8)	2	92	6	24
3	SiO ₂ -WO ₃ (10)-Pt(3)-Sn(1.8)	-	77	23	17
4	SiO ₂ -TiO ₂ (10)-Pt(3)-Sn(1.8)	-	47	53	73
5	TiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)-Sn(1.8)	-	22	78	38
6	KA160-Pt(3)-Sn(1.8)	1	47	52	61
7	KA160-CaSiO ₃ (8)-Pt(3)-Sn(1.8)	1	84	15	43
8	(H-ZSM-5)-Pt(3)-Sn(1.8) ⁴	-	-	4	78 ⁴
9	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.75	-	56	44	9
10	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Re(4.5)-Pd(1)	-	83	17	8

¹ La preparación de los catalizadores individuales se describe en detalle aquí. Los números en paréntesis representan la cantidad del componente actual (metal, óxido de metal) en % en peso.

² Se calcula la selectividad del producto (% en peso) de los análisis GC calibrados de muestra auténtica.

³ La conversión de ácido acético (%) se calcula mediante: [HOAc] Conversión, % = {[HOAc] (Carga, mmol/min) - [HOAc] (Efluente, mmol/min) / [HOAc] (Carga, mmol/min)} * 100.

⁴ El producto principal obtenido con este catalizador es éter de dietilo, EtOEt, con una selectividad de 96 %, y una productividad de 2646 g/kg/h.

Se observa un cambio significativo en la selectividad hacia etanol al comprar KA160 (SiO₂-5% de Al₂O₃) con el catalizador promovido por KA160-CaSiO₃. Aunque a 84 %, la selectividad con este catalizador es aún menor que aquella observada para

material con base en $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$, la conversión de ácido acético permanece a 43 %, casi el doble de aquel visto para $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$, ver Tabla A, entradas 2, 6 y 7. Además de las propiedades de "modificador ácido", todos los materiales promovidos por CaSiO_3 parecen mostrar estabilidad a largo plazo mejorada (aunque a bajas conversiones). Específicamente, el catalizador $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ exhibe menos de 10 % de reducción de actividad cerca de más de 220 hrs del tiempo de reacción bajo diversas condiciones de reacción. Los dos catalizadores Re-Pd , preparados en SiO_2 y $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$ también muestran tendencias similares con respecto a la selectividad. Aunque la conversión permanece por debajo de 10% para ambos materiales, un cambio significativo en la selectividad hacia etanol se observa para el material promovido por CaSiO_3 , Tabla A, entradas 9 y 10. La información adicional en las productividades se proporciona en la Tabla 4.

De acuerdo con lo anterior, sin estar limitado por la teoría, la modificación y estabilización de los soportes oxídicos para el catalizador de ácido acético de hidrogenación mediante la incorporación de estabilizadores-modificadores no volátiles que tienen el efecto de: contrarrestar los sitios ácidos presentes luego de la superficie de los mismos; o el efecto de estabilizar térmicamente la superficie hace posible lograr mejoras deseables en la selectividad para etanol, vida de catalizador prolongada; o ambos. En general, los modificadores con base en óxidos en su estado de valencia más estable tienen baja presión de vapor y así no son volátiles. De acuerdo con lo anterior, se prefiere que los

000057

catalizadores de hidrogenación con base en los metales del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt y Os) o otros metales de transición (notablemente Ti, Zn, Cr, Mo y W) un soporte oxídico incorpora estabilizadores-modificadores no volátiles básicos en la superficie de o en el soporte en sí mismo en la forma de óxidos y metasilicatos de metales alcalinotérreos, metales alcalinos, zinc, escandio, itrio, precursores para los óxidos y metasilicatos, y mezclas de los mismos en cantidades suficientes para contrarrestar los sitios ácidos presentes en las superficies de los mismos, impartir resistencia al cambio de forma (principalmente debido a entre otras cosas sinterización, crecimiento del grano, migración de grano de frontera, migración de defectos y dislocaciones, deformación plástica y/o otros cambios inducidos por temperatura en la microestructura) a temperaturas encontradas en la hidrogenación de ácido acético; o ambos.

La cantidad de carga de metal en el soporte no es extremadamente crítica en esta invención y puede variar en el rango de aproximadamente 0.3 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso. Se prefiere particularmente una carga de metal de aproximadamente 0.5 por ciento en peso a aproximadamente 6 por ciento en peso con base en el peso del catalizador. Debido a costos extremos, los metales del grupo del platino se utilizan típicamente en cantidades cuidadosamente controladas, frecuentemente menos de 10% en peso de la composición catalítica completa. Tan poco como 0.25-5 % de platino, cuando se combina con los otros elementos catalíticos como se describe aquí, puede

000058

proporcionar excelente selectividad, vida y actividad. Típicamente, preferimos utilizar entre 0.5-5%, más preferiblemente 1-3% de platino en los catalizadores que contienen platino de la presente invención. En el caso del catalizador de platino-estaño, preferimos utilizar de 0.10 a 5% de estaño, más preferiblemente 0.25 a 3% de estaño, aún más preferiblemente 0.5 a 2.5% estaño y más preferiblemente una combinación de aproximadamente 3% platino y aproximadamente 1.5% estaño que corresponde cercanamente a una relación molar 1:1 de platino a estaño cuando se soporta en el sílice de alta área de superficie/metasilicato de calcio o cantidades menos proporcionales con base en el bajo porcentaje en peso de platino. Para este catalizador, preferimos utilizar un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice de alta área de superficie de alta pureza como se describió anteriormente, metasilicato de calcio y sílice de alta área de superficie promovido con metasilicato de calcio. De acuerdo con lo anterior, se puede apreciar que la cantidad de metasilicato de calcio puede variar ampliamente que varía de 0 hasta 100% en peso. Cuando el metasilicato de calcio tiende a tener menor área de superficie, preferimos incluir por lo menos aproximadamente 10% del sílice de alta área de superficie en nuestros soportes de este catalizador, más preferiblemente como nuestro soporte, preferimos utilizar aproximadamente 95% del sílice de alta área de superficie, Portador de Catalizador de Sílice de alta área de superficie (HSA) SS61138 de Saint-Gobain NorPro que tiene un área de superficie de 250 m²/g; un diámetro de poro medio de 12 nm; un volumen de poro total de 1.0 cm³/g cuando se mide por

000259

porosimetría de intrusión de mercurio y una densidad de empaque de aproximadamente 22 lbs/ft³.

Los catalizadores de la presente invención son catalizadores
5 particulados en el sentido que, a diferencia de ser impregnado en un recubrimiento de lavado en un portador monolítico similar a catalizadores de automóviles y dispositivos de trampa de hollín de diesel, nuestros catalizadores se forman en partículas, algunas veces también denominado como glóbulos o gránulos, que
10 tienen cualquiera de una variedad de formas y los metales catalíticos se proporcionan a la zona de reacción al poner un gran número de estos catalizadores formados en el reactor. Las formas comúnmente encontradas incluyen extrudidos de la sección cruzada arbitraria que toman la forma de un cilindro generalizado
15 en el sentido que los generadores que definen la superficie del extrudido son líneas paralelas. Las esferas, las microesferas secadas por rociado, anillos, penta-anillos y formas multi-lóbulo también se pueden utilizar. Típicamente, las formas se seleccionan empíricamente con base en la capacidad percibida de
20 contactar la fase de vapor con los agentes catalíticos efectivamente.

Un catalizador de platino estaño altamente adecuado comprende aproximadamente 3% de platino, 1.5 % de estaño en peso
25 soportado en un soporte de silicio de área de superficie alta que tiene un área de superficie de aproximadamente 250 m² /g promovido con de aproximadamente 0.5% a 7.5% de metasilicato de calcio. Ya hemos logrado vida de catalizador en cientos de horas

000060

de tiempo en la corriente a 280° C con esta composición. En muchos casos, será posible sustituir parcialmente paladio por platino en las composiciones mencionadas anteriormente.

5 Los catalizadores similares a aquellos descritos en el párrafo anterior pero que contienen cantidades menores del platino promovido extremadamente costoso con grandes cantidades de cobalto proporcionan buenas actividades catalíticas iniciales pero tienden a no exhibirse como vidas prolongadas de catalizador
10 como el catalizador de platino -estaño descrito anteriormente. La jerarquía de preferencia para el soporte de silicio para este catalizador es esencialmente igual como aquel para el catalizador de platino estaño. Los catalizadores preferidos de esta clase incluyen de 0.25 a 5% de platino, más preferiblemente 0.3 a 3% de
15 platino, más preferiblemente 0.5 a 1.5% de platino combinado con de aproximadamente 1% a aproximadamente 20% de cobalto, más preferiblemente de aproximadamente 2% a aproximadamente 15% de cobalto y más preferiblemente de aproximadamente 8 a 12% de cobalto. Aunque estos catalizadores no son durables como los
20 catalizadores de platino estaño descritos anteriormente, en muchos casos, esto será mayormente compensado mediante la cantidad aumentada grandemente de platino requerido, el costo menor del cobalto cuando se compara con el metal del grupo del platino y la excelente selectividad inicial. Por supuesto, se
25 entiende bien que en muchos casos, es posible compensar la carencia de actividad mediante corrientes de reciclaje apropiadas o uso de reactores más grandes, pero es más difícil compensar la pobre selectividad.

000061

Los catalizadores con base en paladio promovido con renio o cobalto proporcionan excelente actividad catalítica con alguna selectividad menor, esta pérdida de selectividad se agrava en
5 temperaturas de reacción por encima de 280° C que resulta en la formación de cantidades aumentadas de acetaldehído, dióxido de carbono y aún hidrocarburos. Los catalizadores que contienen cobalto exhiben típicamente selectividad ligeramente mejor que el catalizador de renio correspondiente; pero, aunque proporciona
10 sorprendentemente actividad catalítica de larga vida, no proporciona vida de catalizador que es tan relevante como aquellos catalizadores de platino/estaño más preferidos en alúmina de alta pureza estabilizada con y modificada mediante metasilicato de calcio. De nuevo este catalizador se puede
15 soportar en los soportes de silicio estabilizados con y modificados por los óxidos y metasilicatos del Grupo I, Grupo II y zinc descritos anteriormente así como también los precursores de los mismos y mezclas de los mismos. Los precursores altamente adecuados incluyen los acetatos y nitratos de zinc, los metales
20 alcalinos y los metales alcalinotérreos que se pueden incorporar opcionalmente en el soporte de silicio en la cantidad de aproximadamente 1 a 5% con base en el peso del metal que excluye las unidades estructurales de acetato y/o nitrato.

25 En otras realizaciones de la presente invención, los catalizadores descritos anteriormente se pueden modificar al incorporar modificadores seleccionados del grupo que consiste de modificadores de reducción y oxidación activos; modificadores

000062

acídicos y mezclas de los mismos en el soporte de silicio cambiando por lo tanto la selectividad relativa entre etanol, acetato de etilo y acetaldehído. Los modificadores de reducción y oxidación activos adecuados incluyen WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 mientras que los modificadores acídicos incluyen TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 . Mediante la incorporación prudente de estos modificadores en el soporte silicio, la actividad del catalizador se puede adaptar para producir distribuciones más deseables de cantidades relativas de la hidrogenación catalítica de los productos de acuerdo con fluctuaciones en los mercados y las demandas para los diversos productos. Típicamente, estos materiales se incluirán en el soporte de silicio en cantidades que varían de aproximadamente 1 a 50% en peso de los mismos.

La impregnación del metal se puede llevar a cabo utilizando cualquiera de los métodos conocidos en la técnica. Típicamente, antes de impregnación, los soportes se secan a 120°C y se forman en partículas que tienen distribución de tamaño en el rango de aproximadamente 0.2 a 0.4 mm. Opcionalmente, los soportes se pueden presionar, triturar y tamizar en una distribución de tamaño deseada. Se puede emplear cualquiera de los métodos conocidos para formar los materiales de soporte en la distribución de tamaño deseado. En un método preferido para preparar el catalizador, un componente de metal del grupo del platino tal como un compuesto y/o complejo adecuado del metal del grupo del platino se puede utilizar para lograr la dispersión del componente catalítico en el soporte, por ejemplo, partículas de soporte. Los compuestos solubles en agua o compuestos

000063

dispersibles en agua de metales del grupo del platino se pueden utilizar para impregnar o depositar los compuestos de metal catalítico en las partículas de soporte. El componente del metal del grupo del platino se descompone luego de calentamiento y/o la aplicación de vacío. En algunos casos, la terminación de la remoción del líquido no tiene lugar hasta que el catalizador se pone en uso y se somete a altas temperaturas encontradas durante operación. De manera general, ambos desde el punto de vista de aspectos económicos y ambientales, se prefieren las soluciones acuosas de compuestos solubles del metal del grupo platino. Por ejemplo, los compuestos adecuados con ácido cloroplatínico, hidróxido de platino solubilizado con amina, nitrato de paladio o cloruro de paladio, cloruro de paladio de sodio, cloruro de platino de sodio y similares, aunque preferimos evitar el uso de halógenos cuando el etanol es el producto deseado. Durante la etapa de calcinación, o por lo menos durante la fase inicial de uso del catalizador, tales compuestos se convierten en una forma catalíticamente activa del metal del grupo del platino o un óxido catalíticamente activo del mismo. En general sin embargo, preferimos utilizar los precursores de metal del grupo del platino que son cloruro libre cuando hemos encontrado que los catalizadores preparados de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_4)_2$ parece exhibir selectividad aumentada al etanol.

25 Puesto que los catalizadores de la presente invención son bimetálicos, se considera de manera general que, en tales casos, un metal actúa como un promotor de metal y el otro metal es el metal principal. Por ejemplo, en el caso del catalizador de

000064

platino estaño, se puede considerar que el platino es el metal principal para preparar el catalizador de hidrogenación de esta invención, mientras que el estaño se consideraría un metal promotor. Sin embargo, cabe notar que algunas veces tales distinciones pueden ser particularmente engañosas en este caso en donde la selectividad del catalizador de platino estaño para etanol, el producto deseado, se acerca a cero en la ausencia de estaño y en la ausencia de platino. Para conveniencia, preferimos referirnos al metal del grupo del platino o metales como el catalizador principal y los otros metales como los promotores. Esto no se debe tomar como una indicación del mecanismo subyacente de actividad catalítica.

Los catalizadores bimetálicos se impregnan frecuentemente en dos etapas. Primero, se agrega el metal "promotor", seguido por metal "principal". Cada etapa de impregnación es seguida de secado y calcinación. También se pueden preparar catalizadores bimetálicos mediante co-impregnación. En el caso de catalizadores bimetálicos promovidos como se describió anteriormente, se puede utilizar una impregnación secuencial, partiendo con la adición del metal promotor seguido por una segunda etapa de impregnación que implica co-impregnación de los dos metales principales, es decir, Pt y Sn. Por ejemplo, se puede preparar PtSn/CaSiO₃ en SiO₂ mediante una primera impregnación en CaSiO₃ en el SiO₂, seguido por la co-impregnación con mezclas diluidas de ácido cloroplatínico, hidróxido de platino solubilizado con amina, nitrato de paladio o cloruro de paladio, cloruro de paladio de sodio, cloruro de platino de sodio, Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y similares. De

000065

nuevo, cada impregnación está seguida por secado y calcinación. En la mayor parte de los casos, la impregnación se puede llevar a cabo utilizando soluciones de nitrato de metal. Sin embargo, también se pueden utilizar diversas otras sales solubles que
5 luego de calcinación libera iones de metal. Ejemplos de otras sales de metal adecuadas para impregnación incluyen, ácidos de metal, tales como solución de ácido perrénico, oxalato de metal, y similares. En aquellos casos en donde el etanol sustancialmente puro se produce, es de manera general preferible evitar el uso de
10 precursores halogenados para el metal del grupo platino, utilizando la amina nitrógena y/o precursores con base en nitrato en su lugar.

La reacción se puede llevar a cabo en el estado de vapor
15 bajo una amplia variedad de condiciones. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo en la fase de vapor. Se pueden emplear temperaturas de reacción, por ejemplo en el rango de aproximadamente 125° C a 350° C, más comúnmente de aproximadamente 200° C a aproximadamente 325° C, preferiblemente
20 de aproximadamente 225° C a aproximadamente 300° C y más preferiblemente de aproximadamente 250° C a aproximadamente 300° C. La presión es de manera general no crítica en la reacción y se pueden emplear las presiones subatmosférica, atmosférica o superatmosférica. En la mayoría de los casos, sin embargo, la
25 presión de la reacción estará en el rango de aproximadamente 1 a 30 atmósferas absolutas. En otro aspecto del proceso de esta invención, la hidrogenación típicamente se lleva a cabo a una presión lo suficientemente justa para superar la caída de

000066

presión a través del lecho catalítico en velocidad espacial horaria en bruto ("GHSV") seleccionada, aunque no existe bar para el uso de presiones mayores, se entiende que la caída de presión considerable a través del lecho de reactor se puede experimentar en velocidades espaciales de 5000 hr^{-1} y $6,500 \text{ hr}^{-1}$ fácilmente utilizable con los catalizadores de la presente invención.

Aunque la reacción consume dos moles de hidrógeno por mol de ácido acético para producir un mol de etanol, la relación molar actual de hidrógeno a ácido acético en la corriente de carga puede variar entre límites amplios, por ejemplo de aproximadamente 100:1 a 1:100. Se prefiere sin embargo que tal relación está en el rango de aproximadamente 1:20 a 1:2, más preferiblemente, la relación molar de hidrógeno a ácido acético es aproximadamente 5: 1.

Las materias primas utilizadas en relación con el proceso de esta invención se pueden derivar de cualquier fuente adecuada que incluye gas natural, petróleo, carbón, biomasa, etc. Se sabe bien cómo producir ácido acético a través de la carbonilación de metanol, oxidación de acetaldehído, oxidación de etileno, fermentación oxidativa, y fermentación anaeróbica, etc. Cuando el petróleo y el gas natural fluctúan llegan a ser más o menos costosos, los métodos para producir ácido acético e intermedios tales como metanol y monóxido de carbono de fuentes de carbono alternas han incrementado en el interés. Particularmente, como el petróleo es relativamente costoso comparado con el gas natural, puede llegar a ser ventajoso producir ácido acético del gas natural.

000087

síntesis ("singás") que se deriva de cualquier fuente de carbono. La Patente Estadounidense No. 6,232,352 de Vidalin, cuya descripción se incorpora aquí como referencia, por ejemplo, enseña un método para retroajustar una planta de metanol para la
5 fabricación de ácido acético. Al retroajustar una planta de metanol los grandes costos de capital asociados con la generación de CO para una nueva planta de ácido acético se reducen significativamente o se eliminan grandemente. Todo o parte del gas de síntesis se deriva desde el circuito de síntesis de
10 metanol y se suministra a una unidad separadora para recuperar CO y hidrógeno, que luego se utilizan para producir ácido acético. Además del ácido acético, el proceso también se puede utilizar para hacer hidrógeno que se utiliza en relación con esta invención.

15

La Patente Estadounidense No. RE 35,377 Steinberg et al., también incorporada aquí como referencia, proporciona un método para la producción de metanol mediante la conversión de materiales carbonáceos tales como petróleo, carbón, gas natural y
20 materiales de biomasa. El proceso incluye hidrogasificación de los materiales carbonáceos sólidos y/o líquidos para obtener un proceso gas que es vapor pirolizado con gas natural adicional para formar el gas de síntesis. El gas de síntesis se convierte a metanol que se puede carbonilar a ácido acético. El método de
25 manera general produce hidrógeno que se puede utilizar en relación con esta invención como se anotó anteriormente. Ver también, la Patente Estadounidense No. 5,821,111 Grady et al., que describe un proceso para convertir el desperdicio de biomasa

000068

a través de la gasificación en el gas de síntesis así como también la Patente Estadounidense No. 6,685,754 Kindig et al., cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia.

5 El ácido acético se puede vaporizar en la temperatura de reacción, y luego se puede cargar junto con hidrógeno en estado diluido o no diluido con un gas portador relativamente inerte, tal como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono y similares.

10 Alternativamente, el ácido acético en forma de vapor se puede tomar directamente como el producto crudo del recipiente flash de una unidad de carbonilación de metanol de la clase descrita en la Patente Estadounidense No. 6,657,078 de Scates et al., cuya descripción se incorpora aquí como referencia. El
15 producto de vapor crudo se puede cargar directamente a las zonas de reacción de la presente invención sin la necesidad de condensar el ácido acético y los extremos ligeros o retirar el agua, ahorrando costos de procesamiento generales.

20 El contacto o tiempo de residencia también puede variar ampliamente, dependiendo de tales variables como la cantidad de ácido acético, catalizador, reactor, temperatura y presión. Los tiempos de contacto típicos varían de una fracción de un segundo a más de varias horas cuando se utiliza un sistema de catalizador
25 diferente a un lecho fijo, con los tiempos de contacto preferidos, por lo menos para reacciones de fase de vapor, entre aproximadamente 0.5 y 100 segundos.

000069

Típicamente, el catalizador se emplea en un reactor de lecho fijo en la forma de una tubería o tubo alargado en donde los reactivos, típicamente en la forma de vapor, pasan sobre o a través del catalizador. Otros reactores, tales como reactores de lecho fluido o efervescente, se pueden emplear, si se desea. En algunos casos, el catalizador de hidrogenación se puede utilizar conjuntamente con un material inerte tal como lana de vidrio para regular la caída de presión del vapor de reactivo a través del lecho de catalizador y el tiempo de contacto de los compuestos de reactivo con las partículas del catalizador.

Los siguientes ejemplos describen los procedimientos utilizados para la preparación de diversos catalizadores empleados en el proceso de esta invención. A lo largo de estas Preparaciones y Ejemplos, cuando se utiliza una letra en "l" en minúscula, se utiliza para evitar ambigüedad entre la letra minúscula "l", el número "1" y la letra mayúscula "l" inherente en muchas fuentes y/o tipos de letra y, debido a que el significado de palabra fluye del uso común, se debe entender que indica "litro" o "litros" a pesar de la falta de una sanción internacional para ello.

Preparación de los catalizadores (general)

Los soportes de catalizador se secan a 120° C durante la noche bajo aire circulante antes de uso. Todos los soportes comerciales (es decir, SiO₂, ZrO₂) se utilizan como una malla 14/30, o en su forma original (glóbulos de 1/16 pulgadas o 1/8

000070

pulgadas) a menos que se mencione otra cosa. Los materiales en polvo (es decir, CaSiO_3) se peletizan, se trituran y se tamizan después que se han agregado los metales. La preparación individual de los catalizadores se describe en detalle en la

5 siguiente Sección.

Preparación del catalizador A

Preparación de 0.5 % en peso platino y 5 % en peso estaño en Sílice de Área de Baja Superficie de Alta Pureza

10

Se secan la malla y el polvo de sílice de alta área de superficie NPSG SS61138 (100 g) de distribución de tamaño de partícula uniforme de aproximadamente 0.2 mm a 120° C en un horno bajo atmósfera de nitrógeno durante la noche y luego se enfría a

15 temperatura ambiente. A esto se agrega una solución de nitrato de platino (Chempur) (0.82 g) en agua destilada (8 ml) y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (8.7 g) en ácido nítrico diluido (IN, 43.5 ml). La suspensión resultante se seca en un horno gradualmente calentado a 110° C (>2 horas, 10°

20 C/min.). Luego se calcina la mezcla de catalizador impregnado a 500° C (6 horas, 1° C/min).

Preparación del catalizador B

Preparación de 1 % en peso platino y 1 % en peso estaño en sílice

25 de alta área de superficie

Los procedimientos de la Preparación del Catalizador A se repiten sustancialmente excepto para utilizar una solución de

000071

nitrate de platino (Chempur) (1.64 g) en agua destilada (16 ml) y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1.74 g) en ácido nítrico diluido (IN, 8.5 ml).

5 Preparación del catalizador C

Preparación de 1 % en peso de platino y 1 % en peso de estaño en Metasilicato de calcio

Los procedimientos de la Preparación de Catalizador B se repiten sustancialmente excepto para utilizar una solución de nitrate de platino (Chempur) (1.64 g) en agua destilada (16 ml) y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1.74 g) en ácido nítrico diluido (IN, 8.5 ml), y se utiliza metasilicato de calcio como un soporte de catalizador.

15

Preparación del catalizador D

Preparación de 0.5 % en peso de platino, 0.5 % en peso de estaño y 0.2 % en peso de cobalto en sílice de alta área de superficie

Se secan el polvo y la malla de sílice de alta área de superficie (100 g) de la distribución del tamaño de partícula uniforme de aproximadamente 0.2 mm a 120° C en un horno bajo atmósfera de nitrógeno durante la noche y luego se enfría a temperatura ambiente. A esto se agrega una solución de nitrate de platino (Chempur) (0.82 g) en agua destilada (8 ml) y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (0.87 g) en ácido nítrico diluido (IN, 4.5 ml). La suspensión resultante se seca en un horno gradualmente calentado a 110° C (>2 horas, 10° C/min.).

000072

La mezcla de catalizador impregnado luego se calcina a 500° C (6 horas, 1° C/min). A este material enfriado y calcinado se agrega una solución de hexahidrato de nitrato de cobalto (0.99 g) en agua destilada (2 ml). La suspensión resultante se seca en un
5 horno gradualmente caliente a 110° C (>2 horas, 10° C/min.). La mezcla de catalizador impregnado luego se calcina a 500° C (6 horas, 1° C/min).

Preparación del catalizador E

- 10 Preparación de 0.5 % en peso de estaño en Sílice de Área de Baja Superficie de Alta Pureza.

Se secan el polvo y la malla de sílice de baja área de superficie de alta pureza (100 g) de la distribución del tamaño
15 de partícula uniforme de aproximadamente 0.2 mm a 120° C en un horno bajo atmósfera de nitrógeno durante la noche y luego se enfría a temperatura ambiente. A esto se agrega una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1.74 g) en ácido nítrico diluido (IN, 8.5 ml). La suspensión resultante se seca en un horno
20 gradualmente caliente a 110° C (>2 horas, 10° C/min.). La mezcla de catalizador impregnado luego se calcina a 500° C (6 horas, 1° C/min).

Preparación del catalizador F

- 25 Preparación de 2 % en peso de platino y 2 % en peso de estaño en sílice de alta área de superficie

000073

Se secan el polvo y la malla de sílice de alta área de superficie NPSG SS61138 (100 g) de distribución del tamaño de partícula uniforme de aproximadamente 0.2 mm a 120° C en una atmósfera de horno de aire circulante durante la noche y luego se
5 enfría a temperatura ambiente. A esto se agrega una solución de hexahidrato de nitrato (Chempur). La suspensión resultante se seca en un horno gradualmente caliente a 110° C (>2 horas, 10° C/min.) luego se calcina. A esto se agrega una solución de nitrato de platino (Chempur) en agua destilada y una solución de
10 oxalato de estaño (Alfa Aesar) en ácido nítrico diluido. La suspensión resultante se seca en un horno gradualmente calentado a 110° C (>2 horas, 10° C/min.). La mezcla de catalizador impregnado luego se calcina a 500° C (6 horas, 1° C/min.).

15 Preparación del catalizador G

Preparación de 1 % en peso de platino y 1 % en peso de estaño en sílice de alta área de superficie Promovido con 5% de ZnO

El procedimiento de la Preparación del Catalizador F se
20 repite sustancialmente excepto que: una solución de hexahidrato de nitrato de zinc se agrega al sílice de alta área de superficie como se describe en la preparación del catalizador F. La suspensión resultante se seca en un horno gradualmente calentado a 110° C (>2 horas, 10° C/min.) luego se calcina. Después de
25 esto, una solución de nitrato de platino (Chempur) en agua destilada y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1.74 g) en ácido nítrico diluido (IN, 8.5 ml) luego se agrega al zinc promovido por sílice de alta área de superficie.

000074

Preparación del catalizador H.

Preparación de 1 % en peso de platino y 1 % en peso de Zn en
 Sílice de alta área de superficie Promovido con 5% de SnO_2

5

El procedimiento de la Preparación del Catalizador G se repite sustancialmente excepto que: una solución de acetato de estaño ($\text{Sn}(\text{OAc})_2$) se agrega al sílice de alta área de superficie en lugar del hexahidrato de nitrato de zinc; y una solución de
 10 nitrato de platino, $\text{Pt}(\text{H}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich) en agua destilada y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) en ácido nítrico diluido.

Preparación del catalizador I

15 Preparación de 1.5 % en peso de platino, 0.5 % en peso de estaño en metasilicato de calcio

El procedimiento de la Preparación del Catalizador C anterior se repite utilizando una solución de nitrato de platino
 20 (Chempur) en agua destilada y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) en ácido nítrico diluido.

Preparación del catalizador J

Preparación de 1.5 % en peso de platino, 10 % en peso de cobalto
 25 e el sílice de alta área de superficie

El procedimiento de la Preparación del Catalizador H. anterior se repite utilizando una solución de nitrato de platino

000075

(Chempur) en agua destilada y, en lugar del octoato estano, una solución de hexahidrato de nitrato de cobalto (II) (1.74 g). Las composiciones de los catalizadores preparados así como también sumarios de las composiciones de otro catalizador preparado mediante procedimientos análogos y probados aquí se indican en la Tabla 1.

Preparación de los catalizadores K - O

10 **$\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$ ($0 < x < 1$).** Se preparan cinco materiales que varía de la fracción mol de Pt mientras se mantiene una cantidad de metal total (Pt + Sn) de 1.20 mmol. La siguiente preparación describe el procedimiento para la preparación del catalizador K, $\text{SiO}_2\text{-Pt}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ (es decir, $x = 0.5$; relación equimolar de ambos metales). Las preparaciones restantes (es decir, $x = 0, 0.25, 0.75, \text{ y } 1.00$; Preparación de los Catalizadores L, M, N y O respectivamente) se llevan a cabo idénticamente utilizando las cantidades apropiadas de los precursores de metal $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Sn}(\text{OAc})_2$. Los catalizadores se preparan al agregar primero $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (acetato de estaño, $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ de Aldrich) (0.1421 g, 0.60 mmol) a un frasco que contiene 6.75 ml de ácido acético glacial diluido 1:1 (Fisher). La mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente, y luego, se agregan 0.2323 g (0.60 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sólido (Aldrich). La mezcla se agita durante otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega en forma de gotas a 5.0 g del soporte de catalizador SiO_2 seco (soporte de catalizador de sílice de alta pureza HSA SS #61138, SA = 250 m^2/g ; SZ #61152, SA = 156 m^2/g ; Saint-Gobain NorPro), en un

000076

matraz de fondo redondo de 100 ml. La solución de metal se agita continuamente hasta que toda la mezcla Pt/Sn se ha agregado al soporte de catalizador SiO_2 mientras se hace girar el matraz después de cada adición de la solución de metal. Después de 5 completar la adición de la solución de metal, el matraz que contiene el catalizador impregnado se deja reposar a temperatura ambiente durante dos horas. El matraz luego se une a un evaporador de rotor (temperatura de tando 80°C), y se evacúa hasta que se seca mientras se hace girar lentamente el matraz. El 10 material luego se seca adicionalmente durante la noche a 120°C , y luego se calcina utilizando el siguiente programa de temperatura: $25^\circ \rightarrow 160^\circ \text{C}$ /ramp 5.0 grad/min; mantenido durante 2.0 horas; $160 \rightarrow 500^\circ \text{C}$ /ramp 2.0 grad/min; mantenido durante 4 horas. Rendimiento: 5.2 g del material gris oscuro.

15

Preparación del catalizador P

$\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$. El material se prepara al agregar primero CaSiCO_3 (Aldrich) al soporte de catalizador SiO_2 , 20 seguido por la adición de Pt/Sn como se describió previamente. Primero, una suspensión acuosa de CaSiO_3 (malla ≤ 200) se prepara al agregar 0.52 g del sólido a 13 ml de H_2O desionizada, seguido por la adición de 1.0 ml de SiO_2 coloidal (15 % en peso de solución, NALCO). La suspensión se agita durante 2 h a 25 temperatura ambiente y luego se agrega a 10.0 g del soporte de catalizador SiO_2 (malla 14/30) utilizando la técnica de humedad incipiente. Después de reposar durante 2 horas, el material se evapora hasta secado, seguido por secado a 120°C durante la

000077

noche bajo aire de circulación y calcinación a 500° C durante 6 horas. Todo el material de $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$ luego se utiliza para impregnación del metal Pt/Sn utilizando 0.6711 g (1.73 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y 0.4104 g (1.73 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ siguiendo el
 5 procedimiento descrito anteriormente para los materiales $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$. Rendimiento: 11.21 g del material gris oscuro.

Preparación del catalizador Q.

10 **CaSiO₃-Pt(1)-Sn(1)**. A un matraz de fondo redondo de 100 ml que contiene una barra de agitación magnética recubierta con Teflón, se agrega 40 ml de 1.0 M NH_4OH , seguido por la adición de 0.2025 g (0.52 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sólido. El complejo Pt se disuelve con agitación y luego se agrega 0.2052 g (0.87 mmol) de
 15 $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ sólido. Luego, se agrega 10.0 g de CaSiO_3 (malla ≤ 200) con agitación; la mezcla luego se calienta a 80° C y se agita durante dos horas en esta temperatura. La suspensión luego se evacúa hasta secado utilizando un evaporador de rotor (temperatura de tando 80° C), el sólido se transfiere en un plato
 20 de porcelana, y se seca a 120° C durante la noche bajo aire de circulación. Después de calcinación (25° C $\rightarrow$ 160° C/ramp @5.0 grad/min; mantenido durante 2.0 horas; 160 $\rightarrow$ 500° C/ramp @2.0 grad/min; mantenido durante 4 horas) el material se presiona, se peletiza bajo presión, nuestra prensa particular aplica una
 25 fuerza de 40,000 lbs durante 15 minutos, y se tritura y se tamiza en una malla 14/30. Rendimiento: 9.98 g de un material de color tostado.

000078

Preparación del catalizador R

SiO₂-TiO₂(10)-Pt(3)-Sn(1.8). El soporte de sílice modificado con TiO₂ se prepara como sigue. Una solución de 4.15 g (14.6 mmol) de Ti{OCH(CH₃)₂}₄ en 2-propanol (14 ml) se agrega en forma de gotas a 10.0 g del soporte de catalizador SiO₂ (extrudidos de 1/16 pulgadas) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. El matraz se deja reposar durante dos horas a temperatura ambiente, y luego se evacúa hasta secado utilizando un evaporador de rotor (temperatura de tando 80° C). Luego, se agrega lentamente 20 ml de H₂O desionizada al matraz, y el material se deja reposar durante 15 min. El agua resultante/2-propanol luego se retira mediante filtración, y la adición de H₂O se repite dos veces más. El material final se seca a 120° C durante la noche bajo aire de circulación, seguido por calcinación a 500° C durante 6 horas. Todo el material de SiO₂-TiO₂ luego se utiliza para impregnación del metal Pt/Sn utilizando 0.6711 g (1.73 mmol) de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y 0.4104 g (1.73 mmol) de Sn(OAc)₂ siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para los materiales SiO₂-Pt_xSn_{1-x}. Rendimiento: 11.98 g de extrudidos gris oscuros de 1/16 pulgadas.

Preparación del catalizador S

SiO₂-WO₃(10)-Pt(3)-Sn(1.8). El soporte de sílice modificado con WO₃ se prepara como sigue. Una solución de 1.24 g (0.42 mmol) de (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ n H₂O, (AMT) en H₂O desionizada (14 ml) se agrega en forma de gotas a 10.0 g del soporte de catalizador SiO₂ NPSGSS 61138 (SA = 250 m²/g/ extrudidos de 1/16 pulgadas) en un matraz

000079

de fondo redondo de 100 ml. El matraz se deja reposar durante dos horas a temperatura ambiente, y luego se evacúa hasta secado utilizando un evaporador de rotor (temperatura de tando 80° C). El material resultante se seca a 120° C durante la noche bajo
 5 aire de circulación, seguido por calcinación a 500° C durante 6 horas. Todo el material de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ (amarillo claro) luego se utiliza para impregnación del metal Pt/Sn utilizando 0.6711 g (1.73 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y 0.4104 g (1.73 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para los
 10 materiales $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$. Rendimiento: 12.10 g de extrudidos gris oscuros de 1/16 pulgadas.

Preparación del catalizador T

15 **(H-ZSM-5) -Pt (3) -Sn (1.8)**. El material se prepara mediante la impregnación de la suspensión de H-ZSM-5 (preparada de $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ mediante calcinación a 550° C durante 8 horas bajo aire). Una solución acuosa de 0.6711 g (1.73 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y 0.4104 g (1.73 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ se prepara al agregar los componentes a
 20 40 ml de ácido acético diluido 1:1 en un matraz de fondo redondo de 100 ml y se agita la mezcla durante 15 min a temperatura ambiente. Luego, se agrega 10.0 g del sólido, H-ZSM-5 en polvo fino a la solución con agitación, y la mezcla se agita durante otras dos horas a temperatura ambiente. El matraz luego se evacúa
 25 hasta secado utilizando un evaporador de rotor (temperatura de tando 80° C), y el material resultante se seca a 120° C durante la noche bajo aire de circulación. Después de calcinación (250° C → 160° C/ramp 5.0 grad/min; mantenido durante 2.0 horas; 160 →

000080

500° C/ramp 2.0 grad/min; mantenido durante 4 horas) el material se presiona, se peletiza, se tritura y se tamiza en una malla 14/30. Rendimiento: 9.55 g de un material de color gris.

5 Preparación del catalizador U

$\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($0 < x < 1$). Se preparan cinco materiales que varían de la fracción mol de Re mientras se mantiene una cantidad de metal total (Re + Pd) de 1.20 mmol. La siguiente preparación describe el procedimiento para $\text{SiO}_2\text{-Re}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ (es decir, $x = 0.5$; relación equimolar de ambos metales). Las preparaciones restantes (es decir, $x = 0, 0.25, 0.75, \text{ y } 1.00$) se llevan a cabo idénticamente utilizando las cantidades apropiadas de los precursores de metal NH_4ReO_4 y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Las soluciones de metal se preparan al agregar primero NH_4ReO_4 (0.1609 g, 0.60 mmol) a un frasco que contiene 6.75 ml de H_2O desionizada. La mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega 0.1154 g (0.60 mmol) del sólido $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. La mezcla se agita durante otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega en forma de gotas a 5.0 g del soporte de catalizador SiO_2 seco (malla 14/30) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Después de completar la adición de la solución de metal, el matraz que contiene el catalizador impregnado se deja reposar a temperatura ambiente durante dos horas. El matraz luego se une a un evaporador de rotor (temperatura de tando 80° C), y se evacúa hasta secado. Todas las otras manipulaciones (secado, calcinación) se llevan a cabo como se describió anteriormente

000081

para los materiales $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$, vide supra. Rendimiento: 5.1 g de un material café.

Preparación del catalizador V

5

$\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Re}(4.5)\text{-Pd}(1)$. El soporte de catalizador modificado $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ se prepara como se describe para $\text{SiO}_2\text{-CaSiP}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$, vide supra. El catalizador Re/Pd se prepara luego al impregnar el $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ (extrudidos de 1/16

10 pulgadas) con una solución acuosa que contiene NH_4ReO_4 y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Las soluciones de metal se preparan al agregar primero NH_4ReO_4 (0.7237 g, 2.70 mmol) a un frasco que contiene 12.0 ml de H_2O desionizada. La mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega 0.1756 g (0.76 mmol) del sólido

15 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. La mezcla se agita durante otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega en forma de gotas a 10.0 g del soporte de catalizador $\text{SiO}_2\text{-(0.05)CaSiO}_3$ seco en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Después de completar la adición de la solución de metal, el matraz que contiene el catalizador

20 impregnado se deja reposar a temperatura ambiente durante dos horas. Todas las otras manipulaciones (secado, calcinación) se llevan a cabo como se describió anteriormente para los materiales $\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$, vide supra. Rendimiento: 10.9 g de material café.

25 Preparación del catalizador W

$\text{CaSiO}_3\text{-Re}(5)\text{-Pd}(2.5)$. El material se prepara mediante la impregnación de la suspensión de CaSiO_3 (polvo, malla ≤ 200). Una

000082

solución acuosa de 0.6169 g (2.30 mmol) de NH_4ReO_4 y 0.5847 g (2.53 mmol) de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ se prepara al agregar los componentes a 40 ml de H_2O desionizada en un matraz de fondo redondo de 100 ml y agitación la mezcla durante 15 min a temperatura ambiente.

5 Luego, se agrega 10.0 g del sólido, CaSiO_3 de polvo fino a la solución con agitación, y la mezcla se agita durante otras horas a temperatura ambiente. El matraz luego se evacúa hasta secado utilizando un evaporador de rotor (temperatura de tando 80°C), y el material resultante se seca a 120°C durante la noche bajo

10 aire de circulación. Todas las otras manipulaciones (secado, calcinación) se llevan a cabo como se describió anteriormente para los materiales $\text{SiO}_2\text{-Re}_x\text{Pd}_{1-x}$, vide supra. El material final se presiona, se peletiza utilizando una prensa que aplica una fuerza de 40,000 lbs durante 15 minutos, se tritura y se tamiza

15 en una malla 14/30. Rendimiento: 10.65 g de un material color café.

Preparación del catalizador X

20 **$\text{SiO}_2\text{-Co(10)-Pt(1)}$** . El material se prepara al impregnar HSA SiO_2 (malla 14/30) con una solución acuosa que contiene $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. Las soluciones de metal se preparan al agregar primero $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (5.56 g, 19.1 mmol) a un frasco que contiene 12.0 ml de H_2O desionizada. La mezcla se agita durante

25 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega 0.2255 g (0.58 mmol) del sólido $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. La mezcla se agita durante otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega en forma de gotas a 10.0 g del soporte de catalizador SiO_2 seco (malla 14/30)

000083

en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Después de completar la adición de la solución de metal, el matraz que contiene el catalizador impregnado se deja reposar a temperatura ambiente durante dos horas. Todas las otras manipulaciones (secado, calcinación) se llevan a cabo como se describió anteriormente para los materiales $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$, vide supra. Rendimiento: 11.35 g de un material negro.

Preparación del catalizador Y

10

$\text{CaSiO}_3\text{-Co(10)-Pt(1)}$. El material se prepara mediante la impregnación de la suspensión de CaSiO_3 (polvo, malla ≤ 200). Una solución acuosa de 5.56 g (19.1 mmol) de $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ y 0.2255 g (0.58 mmol) de $\text{Pt(NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ se prepara al agregar los componentes a 40 ml de H_2O desionizada en un matraz de fondo redondo de 100 ml y agitación la mezcla durante 15 min a temperatura ambiente. Luego, 10.0 g del sólido, se agrega CaSiO_3 en polvo finamente dividido a la solución con agitación. La mezcla luego se calienta a 65°C , y se agita durante otras dos horas en esta temperatura. El matraz luego se evacúa hasta secado utilizando un evaporador de rotor (temperatura de tanda 80°C), y el material resultante se seca a 120°C durante la noche bajo aire de circulación. Todas las otras manipulaciones (secado, calcinación) se llevan a cabo como se describió anteriormente para el material $\text{SiO}_2\text{-Co(10)-Pt(1)}$, vide supra. El material final se presiona, se peletiza bajo presión, se tritura y se tamiza en una malla 14/30. Rendimiento: 10.65 g de un material negro.

000084

Preparación del catalizador Z

ZrO₂-Co(10)-Pt(1). El material se prepara al impregnar ZrO₂ (SZ 61152, Saint-Gobain NorPro, malla 14/30) con una solución acuosa que contiene Co(NO₃)₂ 6 H₂O y Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Las soluciones de metal se preparan al agregar primero Co(NO₃)₂ 6 H₂O (5.56 g, 19.1 mmol) a un frasco que contiene 5.0 ml de H₂O desionizada. La mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega 0.2255 g (0.58 mmol) de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ sólido. La mezcla se agita durante otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega en forma de gotas a 10.0 g del soporte de catalizador ZrO₂ seco (malla 14/30) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Después de completar la adición de la solución de metal, el matraz que contiene el catalizador impregnado se deja reposar a temperatura ambiente durante dos horas. Todas las otras manipulaciones (secado, calcinación) se llevan a cabo como se describió anteriormente para el material SiO₂-Co(10)-Pt(1), vide supra. Rendimiento: 11.35 g de un material negro.

20 Preparación del catalizador AA**SiO₂-CaSiO₃(2.5)-Pt(1.5)-Sn(0.9)**.

El material se prepara como se describió anteriormente para SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1.8) utilizando 0.26 g de CaSiO₃, 0.5 ml de SiO₂ coloidal (15 % en peso solución, NALCO), 0.3355 g (0.86 mmol) de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y 0.2052 g (0.86 mmol) de Sn(OAc)₂. Rendimiento: 10.90 g del material gris oscuro.

000085

Preparación del catalizador BB**TiO₂-CaSiO₃(5) -Pt(3) -Sn(1.8) .**

El material se prepara al agregar primero CaSiO₃ al soporte
5 de catalizador TiO₂ (Anatase, malla 14/30), seguido por la
adición de Pt/Sn como se describió previamente. Primero, una
suspensión acuosa de CaSiO₃ (malla $\leq$ 200) se prepara al agregar
0.52 g del sólido a 7.0 ml de H₂O desionizada, seguido por la
adición de 1.0 ml de SiO₂ coloidal (15 % en peso solución,
10 NALCO). La suspensión se agita durante 2 h a temperatura ambiente
y luego se agrega a 10.0 g del soporte de catalizador TiO₂ (malla
14/30) utilizando la técnica de humedad incipiente. Después de
reposar durante 2 horas, el material se evapora hasta secado,
seguido por secado a 120° C durante la noche bajo aire de
15 circulación y calcinación a 500° C durante 6 horas. Todo el
material de TiO₂-CaSiO₃ luego se utiliza para impregnación del
metal Pt/Sn utilizando 0.6711 g (1.73 mmol) de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ y
0.4104 g (1.73 mmol) de Sn(OAc)₂ siguiendo el procedimiento
descrito anteriormente para los materiales SiO₂-Pt_xSn_{1-x}.
20 Rendimiento: 11.5 g del material gris claro.

Preparación del catalizador CC**KA160-Pt(3) -Sn(1.8) .**

25 El material se prepara mediante impregnación de humedad
incipiente del soporte de catalizador KA160 (SiO₂-(0.05) Al₂O₃,
Sud Chemie, malla 14/30) como se describió previamente para SiO₂-
Pt_xSn_{1-x}, vide infra. Las soluciones de metal se preparan al

000086

agregar primero $\text{Sn}(\text{Oac})_2$ (0.2040 g, 0.86 mmol) a un frasco que contiene 4.75 ml de ácido acético glacial diluido 1:1. La mezcla se agita durante 15 min a temperatura ambiente, y luego, se agregan 0.3350 g (0.86 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ sólido. La mezcla se agita durante otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agrega en forma de gotas a 5.0 g de soporte de catalizador KA160 seco (malla 14/30) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Todas las otras manipulaciones, secado y calcinación se llevan a cabo como se describió anteriormente para $\text{SiO}_2\text{-Pt}_x\text{Sn}_{1-x}$. Rendimiento: 5.23 g del material color tostado.

Preparación del catalizador DD

KA160-CaSiO₃(8)-Pt(3)-Sn(1.8) .

El material se prepara al agregar primero CaSiO_3 al soporte de catalizador KA160, seguido por la adición de Pt/Sn como se describió anteriormente para KA160-Pt(3)-Sn(1.8). Primero, una suspensión acuosa de CaSiO_3 (malla ≤ 200) se prepara al agregar 0.42 g del sólido a 3.85 ml de H_2O desionizada, seguido por la adición de 0.8 ml de SiO_2 coloidal (15 % en peso solución, NALCO). La suspensión se agita durante 2 h a temperatura ambiente y luego se agrega a 5.0 g del soporte de catalizador KA160 (malla 14/30) utilizando la técnica de humedad incipiente. Después de reposar durante 2 horas, el material se evapora hasta secado, seguido por secado a 120°C durante la noche bajo aire de circulación y calcinación a 500°C durante 6 horas. Todo el material KA160- CaSiO_3 luego se utiliza para impregnación del metal Pt/Sn utilizando 0.3350 g (0.86 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y

000087

0.2040 g (0.86 mmol) de Sn(Oac)₂ siguiendo el procedimiento descrito anteriormente para los materiales SiO₂-Pt_xSn_{1-x}. Rendimiento: 5.19 g del material color tostado.

5 Tabla 1

Resumen de Catalizador					
CP	PGM	Promotor	Otro	Soporte	Ej.
A	0.5 % en peso Pt	5 % en peso Sn	--	HP LSA SiO ₂	<u>1</u>
B.	1 % en peso Pt	1 % en peso Sn	--	HP LSA SiO ₂	2
C	1 % en peso Pt	1 % en peso Sn	--	CaSiO ₂	4
D.	0.5 % en peso Pt	0.5 % en peso Sn	0.2 % en peso Co	HP LSA SiO ₂	--
E	--	0.5 % en peso Sn	--	HP LSA SiO ₂	CE1
F.	2 % en peso Pt	2 % en peso Sn	.	HSA SiO ₂	
G	1 % en peso Pt	1 % en peso Sn	5 % en peso ZnO	HSA SiO ₂	4
H	1 % en peso Pt	1 % en peso Zn	5SnO ₂	HSA SiO ₂	4
I	1.5 % en peso Pt	0.5 % en peso Sn	--	Ca SiO ₂	4
J.	1 % en peso Pt	--	10 % en peso Pt	HSA SiO ₂	4
K	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0.5		--	HSA SiO ₂	
L	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0		--	HSA SiO ₂	
M	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0.75		--	HSA SiO ₂	
N	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=0.25		--	HSA SiO ₂	
O	SiO ₂ -Pt _x Sn _(1-x) (Σ [Pt] + [Sn] = 1.20 mmol X=1			HSA SiO ₂	
P	3 % en peso Pt	1.8 % en peso Sn	5 % en peso CaSiO ₃	HSA SiO ₂	
Q	1 % en peso Pt	1 % en peso Sn		CaSiO ₃	
R	3 % en peso Pt	1.8 % en peso Sn	10 % en peso TiO ₂	HSA SiO ₂ ?	
S	3 % en peso Pt	1.8 % en peso Sn	WO ₃	HSA SiO ₂	
T	3 % en peso Pt	1.8 wt% Pt		H-ZSM-5	
U	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) (Σ [Re] + [Pd] = 1.20 mmol X=0.5			HSA SiO ₂	

Tabla 1 Resumen de Catalizador (cont.)					
CP	PGM		Promotor	Otro	Soporte
V	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) {Σ [Re] + [Pd] = 1.20 mmol X=0			HSA SiO ₂	
W	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) {Σ [Re] + [Pd] = 1.20 mmol X=.25			HSA SiO ₂	
X	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) {Σ [Re] + [Pd] = 1.20 mmol X=.75			HSA SiO ₂	
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _(1-x) {Σ [Re] + [Pd] = 1.20 mmol X=1			HSA SiO ₂	
Z	1 mol% Pd	4.5 mol% Re	5% en pesoCaSiO ₃	HSA SiO ₂ ?	
AA	1.5%Pt	0.9% en peso Sn	2.5% en pesoCaSiO ₃	SiO ₂	
BB	3%Pt	1.8% en peso Sn	5% en pesoCaSiO ₃	TiO ₂	
CC	3%-Pt	1.8% en peso Sn		KA160	
DD	3%Pt	1.8% en peso Sn	8% en pesoCaSiO ₃	KA-160	
AAA	2.5% en peso Pt	5% en peso Re		CaSiO ₃	
BBB	1% en peso Pt	10% en peso Co		HSA SiO ₂	
CCC	1% en peso Pt	10% en peso Co		CaSiO ₃	
DDD	1% en peso Pt	10% en peso Co		ZrO ₂	

Análisis Cromatográfico de gas (GC) de los Productos

5 El análisis de los productos se lleva a cabo mediante GC en línea. Un GC compacto de tres canales equipado con un detector de ionización de flama (FID) y se utilizan 2 detectores de conducción térmica (TCDs) para analizar los reactivos y los productos.

10

 El canal frontal se equipa con un FID y una columna CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m) y se utiliza para cuantificar: Acetaldehído; Etanol; Acetona; Acetato de metilo; Acetato de vinilo; Acetato de etilo; Ácido acético; Diacetato de etilenglicol; Etilenglicol; Diacetato de Etilideno; y Paraldehído.

El canal medio se equipa con una columna TCD y Porabond Q y se utiliza para cuantificar: CO₂; etileno; y etano.

El canal posterior se equipa con una columna TCD y Molsieve 5A y se utiliza para cuantificar: Helio; Hidrógeno; Nitrógeno; Metano; y Monóxido de carbono.

Antes de las reacciones, el tiempo de retención de los diferentes componentes se determina mediante adición de compuestos individuales y los GC se calibran con un gas de calibración de la composición conocida o con soluciones líquidas de composiciones conocidas. Esto permite la determinación de los factores de respuesta para los diversos componentes.

15 Ejemplo 1

En un reactor tubular hecho de acero inoxidable, que tiene un diámetro interno de 30 mm y capaz de ser elevado a una temperatura controlada, se disponen 50 ml del catalizador preparado como se describe en la preparación del catalizador C anterior. La longitud del lecho de catalizador combinado después de carga es aproximadamente 70 mm.

El líquido de carga está comprendido esencialmente de ácido acético. El líquido de carga de reacción se evapora y se carga al reactor junto con hidrógeno y helio como un gas portador con una velocidad espacial horaria de gas combinado promedio (GHSV) de 2500 hr⁻¹ en una temperatura de 250° C y presión de 100 psig. La

000090

corriente de carga contiene un porcentaje mol de ácido acético de aproximadamente 6.1% a aproximadamente 7.3% y mol por ciento de hidrógeno de aproximadamente 54.3% a aproximadamente 61.5%. Una porción del efluente de vapor del reactor se pasa a través de una cromatografía de gas para el análisis de los contenidos de los efluentes. La selectividad para etanol es 93.4% en una conversión de ácido acético 85%.

El catalizador utilizado es 1 por ciento en peso de platino y 1 por ciento en peso de estaño en sílice preparado de acuerdo con el procedimiento de la preparación del catalizador A.

Ejemplo 2

El catalizador utilizado es 1 por ciento en peso de platino y 1 por ciento en peso de estaño en silicato de calcio preparado de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo C.

El procedimiento como se establece en el Ejemplo 1 se repite sustancialmente con velocidad espacial horaria de gas combinado promedio (GHSV) de $2,500 \text{ hr}^{-1}$ de la corriente de carga del ácido acético e hidrógeno vaporizado en una temperatura de 250°C y presión de 22 bar. Una Porción del efluente de vapor se pasa a través de una cromatografía de gas para el análisis de los contenidos de los efluentes. La conversión de ácido acético es mayor de 70% y la selectividad de etanol es 99%.

Ejemplo Comparativo 1

000091

El catalizador utilizado es 1 por ciento en peso de estaño es el área de superficie baja de la alta pureza de sílice preparada de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo E.

5

El procedimiento como se establece en el Ejemplo 1 se repite sustancialmente con una velocidad espacial horaria de gas combinado promedio (GHSV) de $2,500 \text{ hr}^{-1}$ de la corriente de carga del ácido acético e hidrógeno vaporizado en una temperatura de 10 250° C y presión de 22 bar. Una porción del efluente de vapor se pasa a través de una cromatografía de gas para el análisis de los contenidos de los efluentes. La conversión de ácido acético es menos de 10% y la selectividad de etanol es menos de 1%.

15 Ejemplo 3

El procedimiento del Ejemplo 2 se repite utilizando una variedad de catalizadores en una temperatura como se establece en la Tabla 2 que establece los porcentajes de monóxido de carbono 20 (CO), acetaldehído (AcH) y etano en los productos así como también la selectividad para, y productividad de, acetato de etilo (EtOAc); etanol (EtOH) así como también el porcentaje de conversión de ácido acético (HOAc) (MCD p. 4). A lo largo de la relación mol de H_2 a ácido acético se mantiene a 5:1. Para 25 conveniencia, los resultados de los ejemplos 1 y 2 y ejemplo Comparativo 1 también se incluyen en la Tabla 2. De manera general hablando cuando se desea producir etanol como el producto principal, las selectividades para etanol por encima de 80% o son

000092

así deseables; se desean las selectividades para acetato de etilo de menos de 5%, preferiblemente menos de 3%.

Tabla 2										
CP#	Catalizador	Temp Reactor (°C)	CO	AcH %	Etano %	EtOAc %	EtOH %	EtOAc g/kg/h	Et OH g/kg/h	HOAc Conv. %
K	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x = 0	250	-	-	-	-	-	-	-	-
L	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x = 0.25	250	-	-	-	41	59	473	683	28
M	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x = 0.50	250	-	-	-	26	74	788	2217	73
N	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x = 0.75	250	-	-	-	72	28	482	186	17
O	SiO ₂ -Pt _x Sn _{1-x} ; x = 1.00	250	-	-	-	100	-	125	-	3
U	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0		-	-	-	62	38	126	77	5
V	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.25		-	-	-	80	20	305	75	9
W	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.50		-	-	-	77	23	344	102	11
X	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.75		-	-	-	44	56	170	218	9

000093

000000

Tabla 2										
CP#	Catalizador	Temp Reactor (°C)	CO	AcH %	Etano %	EtOAc %	EtOH %	EtOAc g/kg/h	Et OH g/kg/h	HOAc Conv. %
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 1.00		-	-	-	100	-	52	0	1
S	SiO ₂ -TiO ₂ (10)-Pt(3)-Sn(1.8)		-	-	-	53	47	1648	1454	73
T	(H-ZSM-5)-Pt(3)-Sn(1.8) ⁷		-	-	-	4	-	107	-	78 ⁷
U	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0		-	-	-	62	38	126	77	5
V	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.25		-	-	-	80	20	305	75	9
W	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.50		-	-	-	77	23	344	102	11
X	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 0.75		-	-	-	44	56	170	218	9
Y	SiO ₂ -Re _x Pd _{1-x} ; x = 1.00		-	-	-	100	-	52	0	1
CC	KA160-Pt(3)-Sn(1.8).	250		3	-	50	47	1036	946	61

Se pasan ácido acético e hidrógeno vaporizado sobre un catalizador de hidrogenación de la presente invención que comprende 2 % en peso de Pt; y 2 % en peso de Sn sobre el sílice

Ejemplo 4

Tabla 2										
CP#	Catalizador	Reactor Temp (°C)	CO	ACH %	Etano %	EtOAc %	EtOH %	EtOAc g/kg/h	Et OH g/kg/h	HOAc Conv. %
DD	KA160-CaSiO ₃ (8)- Pt(3)-Sn(1.8).	250		3	-	13	84	213	1151	43
P	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)- Sn(1.8)	250	-	2	-	6	92	62	926	24

- 1. La preparación de los catalizadores individuales se describe en detalle aquí. Los números en paréntesis representan la cantidad del componente actual (metal, óxido de metal) en % en peso.
- 2 La selectividad del producto (% en peso) se calcula por análisis GC calibrados de muestra auténtica.
- 3 La conversión de ácido acético (%) se calcula por: [HOAc] Conversión, % = {[HOAc] (Carga, mmol/min) - [HOAc] (Efluente, mmol/min)}/ [HOAc] (Carga, mmol/min))* 100.
- 4 El STY se calcula como: [Producto] (g)/[catalizador] (kg)/hora.
- 5 Adicionalmente, algo CH₄ y CO [5 % en peso cada uno] también se observan.
- 6 Los datos en la primera fila se obtienen después de 2 hrs del tiempo de reacción. La segunda fila resume los datos obtenidos después de 8 hrs. Adicionalmente, algunos de CH₄ y CO también se observan: 2h; CH₄, 4 % en peso; CO, 4 % en peso; CH₄, 10 % en peso, CO, 9 % en peso.
- 7 El producto principal obtenido con este catalizador es éter de dietilo, EtOEt, con una selectividad de 96 %, y una productividad de 2646 g/kg/h.

de alta área de superficie (NPSG SS61138) que tiene un área de superficie de aproximadamente 250 m²/g en una relación de hidrógeno a ácido acético de aproximadamente 160 sccm/min H₂: 0.09 g/min HOAc, el hidrógeno se diluye con aproximadamente 60 sccm/min N₂ a una velocidad espacial de aproximadamente 6570 hr⁻¹ y una presión de 200 psig. La temperatura aumenta a aproximadamente 50 hrs, 70 hrs y 90 h como se indica en las Figuras 1 y 2 en donde la productividad en gramos de los productos indicados (etanol, acetaldehído, y acetato de etilo) por kilogramo de catalizador por hora se indican en la Figura 1 y la selectividad de un catalizador para los diversos productos se indican en la Figura 2 con la línea superior que indica productividad de o selectividad para acetato de etilo, la línea intermedia indica etanol y la línea inferior indica acetaldehído. Se considera especialmente que la producción significativa de, y selectividad para, acetaldehído son bajas. Los resultados se resumen en los Datos de Resumen adelante.

Resumen de datos

20

	<u>225° C</u>	<u>250° C</u>	<u>280° C</u>	<u>296° C</u>
Conversión de HOAc (%):	11.15	26.49	36.65	33.77
Productividad de EtOH (g/kg/h):	187.65	380.59	517.62	434.67
Selectividad de EtOH (% en peso):	41.96	35.83	35.67	33.07
Productividad de EtOAc (g/kg/h):	244.04	638.20	882.55	835.50
Selectividad de EtOAc (% en peso):	57.08	62.79	62.36	63.56

000096

Ejemplo 5

El procedimiento como se establece en Ejemplo 1 se repite sustancialmente utilizando un catalizador que tiene 2 % en peso Pt; 2 % en peso Sn soportado en un catalizador que comprende glóbulos del sílice de alta área de superficie SS61138 de Saint-Gobain NorPro con una velocidad espacial horaria de gas combinado promedio (GHSV) de 2500 hr^{-1} de la corriente de carga de ácido acético, hidrógeno y helio vaporizado en la temperatura indicada establecida en la tabla 2 y presión de 100 psig. La corriente de carga resultante contiene un porcentaje mol de ácido acético de aproximadamente 7.3% y mol por ciento de hidrógeno de aproximadamente 54.3%. Una porción del efluente de vapor se pasa a través de una cromatografía de gas para el análisis de los contenidos de los efluentes. Los resultados son como se presenta en la Tabla 1.

Tabla 3

Estabilizador de Catalizador 2% en peso Pt/2% en peso Catalizador Sn "F"? soportado en HSA SiO₂ Temperatura de Reacción 225° C- 296° C; TOS total= 115 h.				
	<u>225° C</u>	<u>250° C</u>	<u>280° C</u>	<u>296° C</u>
% de Conversión de HOAc:	11.15	26.49	36.65	33.77
Productividad de EtOH g/kg/h:	187.65	380.59	517.62	434.67
% en peso de Selectividad de EtOH:	41.96	35.83	35.67	33.07
Productividad de EtOAc g/kg/h:	244.04	638.20	882.55	835.50
% en peso de Selectividad de	57.08	62.79	62.36	63.56

000097

EtOAc:				
--------	--	--	--	--

Los resultados del Ejemplo 5 se resumen en Figura 3, que demuestra que la insensibilidad relativa del catalizador a cambios en la temperatura hace este catalizador muy adecuado para uso en un así llamado reactor adiabático en el que la temperatura puede variar sustancialmente sobre el lecho de catalizador debido a un índice bajo y desigual de la remoción de calor del reactor.

Ejemplo 6

La influencia de la relación molar $[Sn]/[Pt]$ en catalizadores $SiO_2-Pt_xSn_{(1-x)}$ se estudia al (i) variar la fracción mol de Pt en una carga de metal constante ($[Pt]+[Sn] = 1.20$ mmol), y (ii) como una función de la temperatura de reducción. Un máximo distinto en una fracción Pt mol de 0.5 (es decir, $[Sn]/[Pt] = 1.0$) se observa para la conversión de ácido acético, y la selectividad hacia etanol. La selectividad hacia acetato de etilo cambia bruscamente en $[Sn]/[Pt] = 1.0$ en favor del etanol. En una fracción Pt mol de 25% o 75%, acetato de etilo se observa como el producto principal. La presencia de una relación equimolar de Pt y Sn parece ser preferible para el aumento en la conversión de ácido acético y la selectividad hacia etanol, c.f. Figuras 4A-C.

El ácido acético (0.09 g/min HOAc) e hidrógeno vaporizado (160 sccm/min H_2 ; 60 sccm/min N_2) se pasan sobre un catalizador de hidrogenación de la presente invención que comprende Pt y Sn

000098

en el sílice de alta área de superficie que tiene un área de superficie de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$ en una temperatura de $= 250^\circ \text{ C}$ GHSV $= 6570 \text{ h}^{-1}$; 12 h de tiempo de reacción. En este ejemplo 6, la cantidad de metal (Pt + Sn) se mantiene constante y la fracción de masa de platino varía entre 0 y 1. Las Figuras 4A-4C ilustran la selectividad, actividad y productividad de los catalizadores en cada uno. A partir de este ejemplo, se puede apreciar, que ocurre un máximo en selectividad, actividad y productividad cuando la fracción de masa de platino es aproximadamente 0.5, es decir, la cantidad de platino en peso es sustancialmente igual a la cantidad de estaño en el catalizador.

Ejemplo 7

El ácido acético e hidrógeno vaporizado se pasan sobre un catalizador de hidrogenación de la presente invención que comprende 3 % en peso de Pt, 1.5 % en peso de Sn y 5 % en peso CaSiO_3 , como un promotor en alta pureza, el área alta de superficie de sílice que tiene un área de superficie de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$ en una relación molar de hidrógeno a ácido acético de aproximadamente 5:1 en una temperatura de aproximadamente 225° C . Las Figuras 5A y 5B ilustran la selectividad, y productividad de los catalizadores como una función de tiempo en corriente durante la porción inicial de la vida de los catalizadores. A partir de los resultados de este ejemplo como se reporta en las Figuras 6A y 6B, se puede apreciar, que es posible para obtener una actividad de selectividad de cerca de 90% y productividad de cerca de 500 g de etanol por kilogramo de catalizador por hora.

000099

Ejemplo 8

El procedimiento del Ejemplo 8 se repite (igual catalizador?) en una temperatura de aproximadamente 250° C. las Figuras 7A- 7B ilustran la selectividad y productividad de los catalizadores como una función de tiempo en corriente durante la porción inicial de la vida de los catalizadores. A partir de los resultados de este ejemplo, como se reporta en las Figuras 7A y 7B, se puede apreciar, que es aún posible para obtener una actividad de selectividad de cerca de 90% pero con productividad de cerca de 800 g de etanol por kilogramo de catalizador por hora a esta temperatura.

15

Ejemplo 9

Para investigar la sensibilidad de la temperatura utilizada para la reducción del platino bimetálico y los precursores de estaño a las especies catalíticas, la influencia de la temperatura de reducción se estudia al activar el catalizador Pt/Sn optimizado, $\text{SiO}_2-(\text{Pt}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})$, vide infra, en experimentos independientes de 225 a 500° C. En cuatro experimentos, el material se activa a 280, 350, 425, y 500° C bajo flujo de hidrógeno durante 4 hrs, seguido por reducción de ácido acético en una temperatura de reacción de 250° C. (Se lleva a cabo la activación del catalizador utilizando una mezcla de 10 mol% de H_2/N_2 (275 sccm/min) a presión ambiente utilizando el siguiente programa de temperatura: RT - Temperatura de Reducción (225 -

000100

500° C), ramp 2 grad/min; mantenida durante 4.0 hrs, luego se baja (o se eleva según sea necesario) a 250° C para reducción de HOAc). Adicionalmente, el material activado a 225° C, se estudia en una temperatura de reacción de 225 y 250° C en la
5 hidrogenación HOAc. No se observa cambio significativo de la selectividad hacia etanol y acetato de etilo a través del rango de temperatura completo, que incluye el catalizador activado a 225° C para ambas temperaturas de reacción, 225 y 250° C. De forma interesan, se observa un aumento significativo en la
10 conversión (y productividades) para los catalizadores activados en temperaturas de reducción menores, 225 y 280° C. Una reducción en la conversión a temperaturas de reacción mayores se puede atribuir a una sinterización de partículas de metal. (Ver Figuras 7A y 7B) Debido a que no se observa cambio en la selectividad, la
15 composición de las partículas de metal (es decir, aleación de PtSn) parece permanecer sin cambio. Los resultados de este Ejemplo se ilustran en las Figuras 3A-3C.

En estos ejemplos se detectan diversos otros productos que
20 incluyen acetaldehído, etanol, acetato de etilo, etano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, isopropanol, acetona y agua.

Ejemplo 10

25 El desempeño catalítico de una variedad de catalizadores se evalúa en la hidrogenación catalítica de ácido acético utilizando 2.5 ml de catalizador sólido de los catalizadores indicados en la Tabla 4. En cada caso las partículas de catalizador tienen un

000101

tamaño de malla 14/30, y se diluyen 1:1 v/v con malla 14/30 pedazos de cuarzo. En cada serie la presión de operación es 200 psig (14 bar) con un índice de carga de 0.09 g/min de ácido acético; 120 sccm/min de hidrógeno; 60 sccm/min de nitrógeno a una velocidad espacial horaria de gas combinado promedio de 6570 h^{-1} sobre un periodo de 24 h en la corriente (TOS). Los resultados son como se indicna en la Tabla 4.

Tabla 4. La actividad catalítica de diversos catalizadores de metal soportados en la hidrogenación catalítica de HOAc. Las condiciones de reacción: 2.5 ml de catalizador sólido (malla 14/30, diluido 1:1 (v/v, con pedazos de cuarzo, malla 14/30); $p = 200$ psig (14 bar); 0.09 g/min HOAc; 120 sccm/min H_2 ; 60 sccm/min N_2 ; GHSV = 6570 h^{-1} ; 24 h de tiempo en la corriente (TOS).

000102

000103

Catalizador de Entrada ¹ No.	Temp. (°C)	Selectividades de Producto (%) ³				Productividades (g/kg/h)			HOAc ⁴ Conv. (%)
		CO	AcH	Etano	EtOAc	EtOH	EtOAc	EtOH	
+ CuO-MnO ₂ {10}-Al ₂ O ₃ {34}	275				31	71	71	165	58
2 {SA_250-SiO ₂ }-Pt{2.0}-Sn{2.0}	275	-	5	-	57	38	286	194	81
3 {SA_160-SiO ₂ }-Re{5.0}-Pd{2.5}	248	31	4	8	6	51	14	126	20
4 {SA_250-SiO ₂ }-Re{5.0}-Pd{2.5}	225	-	11	-	43	46	52	55	10
5 {SA_160-SiO ₂ }-Co{10.0}-Pt{1.0}	275	-	-	-	17	82	31	154	13
6 {SA_250-SiO ₂ }-Co{10.0}-Pt{1.0}	275	4	5	2	6	79	41	534	50
7 {SA_250-SiO ₂ -ZnO}-Pt{1.0}-Sn{1.0}	275	-	3	-	21	76	84	116	22
8 {SA_250-SiO ₂ -SnO ₂ }-Pt{1.0}-Zn{1.0}	275	-	7	-	44	48	93	100	13
9 CaSiO ₃ -Pt{1.0}-Sn{1.0}	275	-	4	-	17	79	56	261	22
10 {SA_250-SiO ₂ -MgSiO ₃ {5}-Pt{1.0}-(Sn1.0)	250	-	2	-	10	88	35	192	22
11 CaSiO ₃ -Pt{1.5}-Sn{0.5}	275	-	1	-	11	87	12	94	8
12 CaSiO ₃ -Co{10.0}-Pt{1.0}	275	-	5	-	7	87	18	224	24
13 CaSiO ₃ -Co{10.0}-Pt{1.0}-Sn{1.0}	275	4	2	2	60	30	188	93	26
14 CaSiO ₃ - Re{5.0}-Pd{2.5}	225	5	2	3	5	79	16	259	29

Tabla 4. (cont.)

Catalizador de Entrada ¹		Temp. (°C)	Selectividades de Producto (%) ³					Productividades (g/kg/h)		HOAc ⁴ Conv (%)
No.			CO	AcH	Etano	EtOAc	EtOH	EtOAc	EtOH	
15	CaSiO ₃ -Pt(1.0)-Zn(1.0)	275	-	3	-	56	41	58	11	7
16	C-Pt(2.0)-Sn(1.0)	275	-	-	-	43	57	66	88	12
17	CuO(12)-ZnO(62)-Al ₂ O ₃ (25)	225	-	-	-	-	100	6	-	1

1 Los números en paréntesis se refieren a los componentes del catalizador actual en % en peso. Todos los materiales se reducen in situ bajo hidrógeno antes de la prueba catalítica a menos que se indique otra cosa.
2 Se obtiene T-4489 de SCid Chemie y se utiliza cuando se recibe. Las condiciones de reacción: 5.0 mL de catalizador sólido (malla 14/30, diluido 1:1 (v/v, con quartz chips, malla 14/30); p = 200 psig (14 bar); 0.038 g/min HOAc; 120 sccm/min H₂; 80 sccm/min N₂; GHSV = 2676 h⁻¹; 24 h de tiempo en corriente (TOS)
3 Se obtienen análisis de producto mediante análisis GC calibrado de muestra auténtica.
4 Conversión de HOAc se define como $\frac{[HOAc]_t=0 - [HOAc]_t}{[HOAc]_0} \times 100\%$.

Ejemplo 11

5 **Estabilidad de Catalizador: SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1.8).** El desempeño catalítico y la estabilidad inicial de SiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1.8) se evalúa a temperatura constante (260° C) durante

100 hrs de tiempo de reacción. Solo pequeños cambios en el desempeño del catalizador y selectividad se observan durante las 100 hrs de tiempo de reacción total. El acetaldehído parece ser solo el producto colateral, su concentración (~3 % en peso) permanece mayormente sin cambio sobre el curso del experimento. Se proporciona un resumen de la productividad del catalizador y selectividad en las Figuras 5A & 5B. La influencia de la temperatura de reacción en la selectividad del producto se estudia en un experimento separado sobre un tiempo de reacción total de 125 horas, vide supra.

Ejemplo 12

La productividad y Selectividad de 3% de Pt:1.5% de Sn en Área de alta de superficie SiO₂ de alta superficie estabilizado con 5% de CaSiO₃ en la hidrogenación de ácido acético se estudia en una serie de duración de 15 horas a 225° C utilizando un sistema de reactor de lecho continuo fijo para producir principalmente acetaldehído, etanol, acetato de etilo a través de las reacciones de hidrogenación y esterificación en un rango típico de condiciones de operación que emplean 2.5 ml de catalizador sólido (malla 14/30, diluido 1:1 (v/v, con pedazos de cuarzo, malla 14/30); en una presión de 200 psig; con un índice de carga de 0.09 g/min de HOAc; 160 sccm/min H₂; 60 sccm/min N₂; y GHSV = 6570 h⁻¹ Los resultados se establecen en las Figuras 6A y 6B.

Ejemplo 13

000105

La productividad y Selectividad de los catalizadores que comprenden Re y Pd en SiO_2 en el que la relación molar de $\text{Re}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ se modifica entre los catalizadores se estudia al variar la fracción mol de Re en una carga de metal constante ($[\text{Pt}]+[\text{Sn}] =$
5 1.20 mmol) utilizando 2.5 mL del catalizador sólido (malla 14/30, diluido 1:1 (v/v, con pedazos de cuarzo, malla 14/30); en una presión de 200 psig (14 bar); carga de 0.09 g/min de ácido acético; acompañado por 160 sccm/min de hidrógeno y ; 60 sccm/min de nitrógeno como diluyente; en una temperatura de 250° C; un
10 GHSV = 6570 h^{-1} ; o 12 h de tiempo de reacción. Aunque la conversión máxima de ácido acético se observa en una fracción Re mol de aproximadamente 0.6, el etanol solo llega a ser el producto principal en una fracción Re mol de aproximadamente 0.78. En esta relación molar entre la selectividad Re y Pd (que
15 indica " Re_7Pd_2 ") hacia acetato de etilo cambia estrechamente en favor de etanol. De manera importante, y como se muestra para la serie Pd/Sn anterior, la presencia de una relación específica de los dos metales parece ser un requerimiento estructural clave para la selectividad del producto específico, es decir, la
20 selectividad cambia hacia etanol a $[\text{Re}]/[\text{Re}+\text{Pd}] = 0.78$, c.f. Figuras 8, 9, y 10 presentadas en el mismo formato como las Figuras 4A-C excepto que $X_i(\text{Re})$ representa la fracción de masa de renio en el catalizador. En contraste a los materiales Pt/Sn, sin embargo, la conversión máxima de ácido acético y selectividad
25 hacia etanol no coincide con estos materiales, y favorable selectividad hacia etanol solo se observa a baja Conversión de HOAc. Posteriormente, se ven productividades máximas para acetato de etilo, a diferencia de etanol, c.f., Figura 8. Adicionalmente,

la formación de hidrocarburos (metano y etano; 5.3 y 2.4 % en peso, respectivamente) se observan utilizando un catalizador $\text{CaSiO}_3\text{-Re(5)-Pd(2.5)}$ en una conversión de ácido acético de aproximadamente 30 % y una temperatura de reacción de solo 225 °

- 5 C. Aunque una conversión mayor de ácido acético se puede obtener más probablemente al aumentar la temperatura de la reacción, las cantidades de hidrocarburos también se aumentarán probablemente, limitando así la eficiencia general de un sistema catalítico con base en Re/Pd.

10

Ejemplo 14

La detección del catalizador inicial utilizando un catalizador de cobalto y platino soportado por sílice (1%) (carga
15 de Co de 10 % en peso) en SiO_2 resulta en conversión alta de ácido acético y aproximadamente 80% de selectividad hacia etanol. Ver Figuras 11 y 12 en las que la selectividad y actividad son como se definió previamente con los resultados para etanol que se representa por cuadrados, los resultados para acetato de etilo se
20 representan por círculos, acetaldehído por diamantes y etano por triángulos. Parece, sin embargo, que el catalizador se degrada cuando la selectividad ácido acético declina de aproximadamente 80 % a 42% sobre el curso de nueve horas de tiempo de reacción. Adicionalmente, se observan también cambios significativos en la
25 productividad, y se acompaña el decline de la selectividad de etanol con un aumento en la selectividad hacia acetato de etilo y acetaldehído. Se obtienen resultados similares con 10% de cobalto soportado en Sílice.

000107

Ejemplo 15

El ácido acético (0.09 g/min HOAc) e hidrógeno vaporizado
5 (160 sccm/min H₂; 60 sccm/min N₂) en una presión de 200 psig se
pasan sobre un catalizador de hidrogenación de la presente
invención que comprende 3% en peso de Pt y 1.8% en peso de Sn en
un soporte que comprende hidrógeno forma el tamiz molecular ZSM-5
en una temperatura de = 250°C; GHSV = 6570 h⁻¹; 12 h de tiempo se
10 reacción. Se obtiene éter de dietilo en una selectividad de 96% y
una productividad de 2646 g/kg/h acompañado por 4% de acetato de
etilo con 78% de ácido acético que permanece sin reacción.

Ejemplo 16

15 El ácido acético (0.09 g/min HOAc) e hidrógeno vaporizado
(160 sccm/min H₂; 60 sccm/min N₂) en una presión de 200 psig se
pasan sobre un catalizador de hidrogenación de la presente
invención que comprende 2% en peso de Pt y 1% en peso de Sn en un
20 soporte que comprende el área alta de superficie grafito a 275°
C; GHSV = 6570 h⁻¹; 12 h de tiempo de reacción. La selectividad
para acetato de etilo es 43%, la selectividad para etanol 57%, la
productividad de acetato de etilo es 66 g/kg/hr, la productividad
de etanol es 88 g/kg/hr y la conversión de ácido acético es 12%.

25 Aunque la invención se ha descrito en detalle, serán
fácilmente evidentes modificaciones dentro del espíritu y alcance
de la invención para aquellos expertos en la técnica. En vista de

000103

la anterior discusión, el conocimiento relevante en la técnica y las referencias discutidas anteriormente en relación con los Antecedentes y la Descripción Detallada, cuyas descripciones se incorporan aquí como referencia, la ejemplificación adicional
5 parece innecesaria. Adicionalmente, se debe entender que los aspectos de la invención y las porciones de diversas realizaciones y varias características mencionadas adelante y/o en las reivindicaciones adjuntas se puede combinar o intercambiar completo o en parte. Adicionalmente, aquellos expertos en la
10 técnica apreciarán que la descripción anterior es solo por vía de ejemplo, y no está destinada a limitar la invención.

Así se proporciona de acuerdo con la presente invención, procesos novedosos y catalizadores para proporcionar productos
15 hidrogenados con base en ácido acético.

Realización #1, por ejemplo es un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido
20 acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende platino y estaño disperso en un soporte de silicio en donde las cantidades y
25 estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño, y el soporte de silicio se seleccionan, se componen y se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a

000109

etanol; (ii) menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina
5 mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 168 horas.

10 Realización #2 es el proceso de la realización #1, en donde el catalizador de hidrogenación consiste esencialmente de platino y estaño disperso en el soporte de silicio y el soporte de silicio es un soporte de silicio modificado, dicho soporte de silicio modificado incluye una cantidad efectiva de un
15 modificador de soporte seleccionado del grupo que consiste de: (i) óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para cualquiera de (i)-(vi), y mezclas de cualquiera
20 de (i)-(vii).

Realización #3, es un proceso de la realización #2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y
25 zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

000110

Realización #4 es un proceso de la realización #2, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

5

Realización #5 es un proceso de la realización #3, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #6 es un proceso de la realización #2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #7 es un proceso de la realización #5, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

Realización #8 es un proceso de la realización #6, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #9 es un proceso de la realización #2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

000111

Realización #10 es un proceso de la realización #9, en donde: (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

5

Realización #11 es un proceso de la realización #10, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #12 es un proceso de la realización #2, en donde
10 el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

15 Realización #13 es un proceso de la realización #12, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

20 Realización #14 es un proceso de la realización #12, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #15 es un proceso de la realización #2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de
25 metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

000112

Realización #16 es un proceso de la realización #15, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

5

Realización #17 es un proceso de la realización #16, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #18 es un proceso de la realización #2, en donde
10 (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

Realización #19 es un proceso de la realización #16, en
15 donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #20 es un proceso de la realización #18, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 100 m²/g.

20

Realización #21 es un proceso de la realización #20 en donde la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

25 Realización #22 es un proceso de la realización #20 en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

000113

Realización #23 es un proceso de la realización #20 en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

5 Realización #24 es un proceso de la realización #2, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 150 m²/g.

10 Realización #25 es un proceso de la realización #24, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 5%.

15 Realización #26 es un proceso de la realización #24, en donde el soporte comprende de por lo menos aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

20 Realización #27 es un proceso de la realización #24, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

25 Realización #28 es un proceso de la realización #24, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

Realización #29 es un proceso de la realización #24, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

000114

Realización #30 es un proceso de la realización #2; en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g.

5

Realización #31 es un proceso de la realización #30, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

10

Realización #32 es un proceso de la realización #30, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

15

Realización #33 es un proceso de la realización #30, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 9:10 a aproximadamente 10:9.

20

Realización #34 es un proceso de la realización #33, en donde el área de superficie del soporte de silicio modificado tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g.

25

Realización #35 es un proceso de la realización #2, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde (a) el área de superficie del soporte de silicio modificado tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g; (b) el platino está presente en el catalizador de hidrogenación en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0.75% en peso; (c) la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a

000115

aproximadamente 4:5; y (d) el soporte de silicio modificado comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% modificado con por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de metasilicato de calcio.

5

Realización #36 es un proceso de la realización #35, en donde la cantidad de platino presente es por lo menos 1% en peso.

Realización #37 es un proceso de la realización #2,
10 conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300°
C, en donde (a) el área de superficie del soporte de silicio modificado tiene por lo menos aproximadamente 100 g/m; (b) en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2; y (c) el soporte de silicio modificado
15 comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% modificado con por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de metasilicato de calcio.

Realización #38 es un proceso de la realización #37, en
20 donde la cantidad de platino presente es por lo menos 0.75% en peso.

Realización #39 es un proceso de la realización #38, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente
25 gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 1000 hr⁻¹.

000116

Realización #40 es un proceso de la realización #38, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una
5 velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 2500 hr⁻¹.

Realización #41 es un proceso de la realización #40, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y el soporte de
10 silicio modificado se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol: (ii) menos de 2% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, y etileno y mezclas de
15 los mismos; y (III) y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500
hr⁻¹ durante un periodo de 336 horas.

20

Realización #42 es un proceso de la realización #38, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una
25 velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 5000 hr⁻¹.

Realización #43 es un proceso de la realización #42, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño,

000117

así como también la relación de platino a estaño y el soporte de silicio modificado se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol; (ii) menos de 2% del ácido acético se convierte a alcanos; (iii) la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C a un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 168 horas.

10

Realización #44 es un proceso de la realización #43, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde (a) el área de superficie del soporte de silicio modificado tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g; (b) la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5; (c) el soporte de silicio modificado comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% y el modificador comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

20

Realización #45 es un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende platino y estaño disperso en un

25

000118

soporte oxidico en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño, y el soporte oxidico se seleccionan, se componen y se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol; (ii) menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 500 horas.

Realización #46 es un proceso de la realización #45, en donde el catalizador de hidrogenación consiste esencialmente de platino y estaño disperso en el soporte oxidico y el soporte oxidico es un soporte oxidico modificado, dicho soporte oxidico modificado incluye una cantidad efectiva de un modificador de soporte seleccionado del grupo que consiste de: (i) óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para cualquiera de (i)-(vi), y mezclas de cualquiera de (i)-(vii).

Realización #47 es un proceso de la realización #46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que

000119

consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

5 Realización #48 es un proceso de la realización #47, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

10 Realización #49 es un proceso de la realización #47, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #50 es un proceso de la realización #46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que
15 consiste de metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #51 es un proceso de la realización #50, en
20 donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

Realización #52 es un proceso de la realización #51 en donde
25 la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #53 es un proceso de la realización #46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que

000120

consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

5 Realización #54 es un proceso de la realización #53, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

10 Realización #55 es un proceso de la realización #54, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #56 es un proceso de la realización #46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que
15 consiste de metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #57 es un proceso de la realización #56, en
20 donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

Realización #58 es un proceso de la realización #57, en
25 donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #59 es un proceso de la realización #46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que

000121

consiste de metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

5 Realización #60 es un proceso de la realización #59, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

10 Realización #61 es un proceso de la realización #60, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #62 es un proceso de la realización #46, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5%
15 del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

Realización #63 es un proceso de la realización #62, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

20

Realización #64 es un proceso de la realización #62, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 100 m²/g.

25 Realización #65 es un proceso de la realización #64, en donde la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

000122

Realización #66 es un proceso de la realización #64 en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

5 Realización #67 es un proceso de la realización #64 en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

10 Realización #68 es un proceso de la realización #46, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 150 m²/g.

15 Realización #69 es un proceso de la realización #68, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 5%.

20 Realización #70 es un proceso de la realización #68, en donde el soporte comprende de por lo menos aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

25 Realización #71 es un proceso de la realización #68, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

Realización #72 es un proceso de la realización #68, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

000123

Realización #73 es un proceso de la realización #68, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

5

Realización #74 es un proceso de la realización #46, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g.

10

Realización #75 es un proceso de la realización #74, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

15

Realización #76 es un proceso de la realización #74, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

20

Realización #77 es un proceso de la realización #74, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 9:10 a aproximadamente 10:9.

25

Realización #78 es un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de platino y estaño

000124

disperso en un soporte de silicio estabilizado modificado, el soporte de silicio estabilizado modificado que comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% en peso modificado con un estabilizador-modificador seleccionado del grupo que consiste de (i) óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para cualquiera de (i)-(vi), y mezclas de cualquiera de (i)-(vii), en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, la relación de platino a estaño y las proporciones relativas de estabilizador-modificador de sílice en el soporte de silicio estabilizado modificado así como también la pureza del sílice en el soporte de silicio estabilizado modificado se controlan de tal manera que por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos.

20

Realización #79 es un proceso de la realización #78, en donde (a) está presente el platino en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

25

Realización #80 es un proceso de la realización #79, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 100 m²/g.

000125

Realización #81 es un proceso de la realización #80, en donde la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

5

Realización #82 es un proceso de la realización #80, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

10 Realización #83 es un proceso de la realización #79, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

15 Realización #84 es un proceso de la realización #78, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 150 m²/g.

20 Realización #85 es un proceso de la realización #84, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y (b) el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 5%.

25 Realización #86 es un proceso de la realización #84, en donde el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

000126

Realización #87 es un proceso de la realización #84, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

5 Realización #88 es un proceso de la realización #84, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

10 Realización #89 es un proceso de la realización #84, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

15 Realización #90 es un proceso de la realización #87, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g.

20 Realización #91 es un proceso de la realización #90, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 9:10 a aproximadamente 10:9.

Realización #92 es un proceso de la realización #90, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

25 Realización #93 es un proceso de la realización #90, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

000127

Realización #94 es un proceso de la realización #90, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g.

5 Realización #95 es un proceso de la realización #78, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde (a) el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g; (b) el platino está presente en el catalizador de
10 hidrogenación en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0.75% en peso; (c) la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5; y (d) el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de
15 calcio.

Realización #96 es un proceso de la realización #95, en donde la cantidad de platino presente es por lo menos 1% en peso.

20 Realización #97 es un proceso de la realización #78 conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde (a) el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 100 g/m; (b) en donde la relación mol de estaño a platino es de
25 aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2; y (c) el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

000128

Realización #98 es un proceso de la realización #97, en donde la cantidad de platino presente es por lo menos 0.75% en peso.

5

Realización #99 es un proceso de la realización #98, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una
10 velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 1000 hr^{-1} .

Realización #100 es un proceso de la realización #98, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de
15 vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 2500 hr^{-1} .

Realización #101 es un proceso de la realización #100, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño,
20 así como también la relación de platino a estaño y la composición del soporte de silicio estabilizado modificado se controlan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 2% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo
25 que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, y etileno y mezclas de los mismos.

000129

Realización #102 es un proceso de la realización #98, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una
5 velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 5000 hr^{-1} .

Realización #103 es un proceso de la realización #79, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y la composición
10 del soporte de silicio estabilizado modificado se controlan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 2% del ácido acético se convierte a alcanos.

15 Realización #104 es un proceso de la realización #79, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250°C y 300°C , en donde (a) en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y la acidez del soporte de silicio estabilizado modificado
20 se controlan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 1% del ácido acético se convierte a alcanos; (b) el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$; (c) la relación mol de estaño a platino
25 es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5; (d) el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

000130

Realización #105 es un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de: un metal catalítico seleccionado del grupo que consiste de : Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Re, Os, Ti, Zn, Cr, Mo y W así como también mezclas de los mismos en una cantidad de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso; y un promotor opcional, disperso en un soporte adecuado en donde las cantidades y estados de oxidación de los metales catalíticos y las composiciones del soporte y el promotor opcional así como también las condiciones de reacción se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol; (ii) menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno, éter de dietilo y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 500 horas.

Realización #106 es un proceso de la realización #105, en donde el soporte es un soporte oxidico modificado con un

000131

modificador seleccionado del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

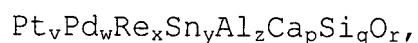
5

Realización #107 es un proceso de la realización #105, en donde el soporte es un soporte de carbón y los metales catalíticos incluyen platino y estaño.

10

Realización #108 es un proceso de la realización #107, en donde el soporte de carbón se modifica con un óxido de metal reducible.

Realización #109 es un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de componentes metálicos dispersos en un soporte oxídico, dicho catalizador de hidrogenación tiene la composición:



en donde v y y están entre 3:2 y 2:3; w y x están entre 1:3 y 1:5, en donde p y z y las ubicaciones relativas de átomos de calcio y aluminio presentes se controlan de tal manera que los sitios de ácido Bronsted presentes luego de la superficie de los

000132

mismos se contrarrestan por silicato de calcio; p y q se seleccionan de tal manera que p:q es de 1:20 a 1:200 con r se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan de tal manera que

5

$$0.005 \leq \frac{(3.25p + 1.75w)}{q} \leq 0.05.$$

10

Realización #100 es un proceso de la realización #109, en donde el catalizador de hidrogenación tiene un área de superficie de por lo menos aproximadamente 100 m²/g y en donde z y p se controlan de tal manera que $p \geq z$.

15

Realización #111 es un proceso de la realización #110, en donde p se selecciona, en vista de cualesquier impurezas menores presentes, para asegurar que la superficie del soporte está esencialmente libre de los sitios de ácido Bronsted.

20

Realización #112 es un proceso para hidrogenar ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de: un metal catalítico seleccionado del grupo que consiste de : Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Re, Os, Ti, Zn, Cr, Mo y W así como también mezclas de los mismos en una cantidad de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso; y un promotor opcional, disperso en un soporte adecuado en donde las cantidades

25

000133

y estados de oxidación de los metales catalíticos y las composiciones del soporte y el promotor opcional así como también las condiciones de reacción se controlan de tal manera que menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno, éter de dietilo y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 500 horas, con la condición adicional: (i) en donde el soporte es un soporte oxídico modificado con un modificador seleccionado del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores; (ii) el soporte es un soporte de carbón y los metales catalíticos incluyen platino y estaño o (iii) el soporte es un soporte de carbón modificado con un óxido de metal reducible.

20

Realización #113 es un proceso para hidrogenar ácidos alcanoicos que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y un ácido alcanoico en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido alcanoico de por lo menos aproximadamente 2:1 en una temperatura entre aproximadamente 125° C y 350° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, renio y mezclas de los mismos en un

000134

soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice; y un promotor seleccionado del grupo que consiste de estaño, renio y mezclas de los mismos, el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un promotor seleccionado del grupo que consiste de (a) un promotor seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso del catalizador; (b) un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO₃; MoO₃; Fe₂O₃ y Cr₂O₃ en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y (c) un modificador ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO₂; ZrO₂; Nb₂O₅; Ta₂O₅; y Al₂O₃ en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador.

Realización #114 es un proceso de la realización # 113, en donde dicho ácido alcanoico es ácido acético, y en donde (a) por lo menos uno de platino y paladio está presente en una cantidad de 0.25 % a 5% del peso del catalizador; (b) la cantidad combinada de platino y paladio presente es por lo menos 0.5% en peso de catalizador; y (c) la cantidad combinada de renio y estaño presente es por lo menos 0.5 a 10% en peso.

Realización #115 es un proceso de la realización # 114, en donde el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente 150 m²/g.

Realización #116 es un proceso de la realización # 115, en donde (a) las cantidades y estados de oxidación del metal del

000135

grupo platino, los promotores de renio y estaño, así como también (b) la relación mol del metal del grupo del platino a moles combinados de renio y estaño presentes; y (c) el número de los sitios de ácido Bronsted en el soporte de silicio se controlan de tal manera que por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a un compuesto seleccionado del grupo que consiste de etanol y acetato de etilo aunque menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos.

Realización #117 es un proceso de la realización # 115, en donde (a) por lo menos uno de platino y paladio está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; (b) la cantidad combinada de platino y paladio presente es por lo menos 0.75% a 5% del peso del catalizador; y (c) la cantidad combinada de estaño y renio presente es por lo menos 1.0% en peso de catalizador.

Realización #118 es un proceso de la realización # 117, en donde (a) las cantidades y estados de oxidación de (i) el metal del grupo platino, (ii) los promotores de renio y estaño, así como también (iii) la relación del metal del grupo del platino a los promotores de renio y estaño; y (iv) la acidez del soporte de silicio se controlan de tal manera que por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos

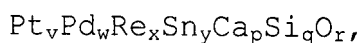
000136

seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos.

Realización #119 es un proceso de la realización # 118, en donde el peso combinado de renio y estaño presente es de aproximadamente 1 a 10% en peso del catalizador.

Realización #120 es un proceso de la realización # 119, en donde la relación mol del metal del grupo del platino a moles de renio y estaño combinado es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

Realización #121 es un proceso para la hidrogenación de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de componentes metálicos dispersos en un soporte oxidico, dicho catalizador de hidrogenación tiene la composición:



en donde la relación de v:y está entre 3:2 y 2:3; la relación de w:x está entre 1:3 y 1:5, p y q se seleccionan de tal manera que p:q es de 1:20 a 1:200 con r se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se selecciona de tal manera que

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05.$$

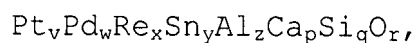
000137

Realización #122 es un proceso de la realización #121, en donde las condiciones del proceso y los valores de v , w , x , y , p , q , y r se seleccionan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a un compuesto seleccionado del grupo que consiste de etanol y acetato de etilo aunque menos de 4% del ácido acético se convierte a alcanos.

Realización #123 es un proceso de la realización # 122, en donde las condiciones del proceso y los valores de v , w , x , y , p , q , y r se seleccionan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 2% del ácido acético se convierte a alcanos.

Realización #124 es un proceso de la realización # 122, en donde p se selecciona, en vista de cualesquier impurezas menores presentes, para asegurar que la superficie del soporte es esencialmente básica.

Realización #125 es un proceso para la hidrogenación de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de componentes metálicos dispersos en un soporte oxidico, dicho catalizador de hidrogenación tiene la composición:



000138

en donde v y y están entre 3:2 y 2:3; w y x están entre 1:3 y 1:5, en donde p y z y las ubicaciones relativas de átomos de calcio y aluminio presentes se controlan de tal manera que los sitios de ácido Bronsted presentes luego de la superficie de los mismos se contrarrestan por silicato de calcio; p y q se seleccionan de tal manera que p:q es de 1:20 a 1:200 con r se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan de tal manera que

$$0.005 \leq \frac{(3.25x + 1.75w)}{q} \leq 0.05.$$

10

Realización #126 es un proceso de la realización #125, en donde el catalizador de hidrogenación tiene un área de superficie de por lo menos aproximadamente 100 m²/g y en donde z y p se controlan de tal manera que p > z.

15

Realización #127 es un proceso de la realización #125, en donde p se selecciona, en vista de cualesquier impurezas menores presentes, para asegurar que la superficie del soporte está esencialmente libre de los sitios de ácido Bronsted.

20

Realización #128 es un proceso para hidrogenar ácidos alcanoicos que comprenden pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y un ácido alcanoico en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido alcanoico de por lo menos aproximadamente 5:1 en una temperatura entre aproximadamente 125° C y 350° C en un GHSV de por lo menos aproximadamente 1000 hr⁻¹ a una presión de por lo menos 2 atm sobre un catalizador de

000139

hidrogenación, dicho catalizador de hidrogenación comprende (a) un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice; y (b) un promotor metálico seleccionado del grupo que consiste de estaño y renio y mezclas de los mismos, (c) el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un segundo promotor seleccionado del grupo que consiste de: (i) un promotor donante seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso del catalizador; (ii) un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de : WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; (iii) un modificador ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; y (iv) combinaciones de i, ii, y iii.

Realización #129 es un proceso de la realización #128, en donde dicho ácido alcanóico es ácido acético, y en donde (a) platino, si está presente, está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; (b) paladio, si está presente, está presente en una cantidad de 0.5% a 5% del peso del catalizador; y (c) el promotor metálico está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

000140

Realización #130 es un proceso de la realización #129, en donde el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

5 Realización #131 es un proceso de la realización # 130, en donde (a) el platino está presente en una cantidad de 1 % a 5% del peso del catalizador; (b) paladio, si está presente, está presente en una cantidad de 0.25% a 5% del peso del catalizador; y (c) la cantidad combinada de platino y paladio presente es por
10 lo menos 1.25% en peso de catalizador.

Realización #132 es un proceso de la realización #131, en donde el estaño está presente en una cantidad de 1 a 3% en peso del catalizador.

15 Realización #133 es un proceso de la realización #132, en donde la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

20 Realización #134 es un proceso de la realización #132, en donde la relación molar de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

25 Realización #135 es un proceso de la realización #132, en donde el soporte de silicio es esencialmente libre de los sitios de ácido Bronsted no contrarrestado con metasilicato de calcio y el área de superficie del mismo tiene por lo menos aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

000141 .

Realización #136 es un proceso de la realización #132, en donde la relación en peso de estaño un metal del grupo del platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

5

Realización #137 es un proceso de la realización # 128, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

10 Realización #138 es un proceso para hidrogenar ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un
15 catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de: un metal catalítico seleccionado del grupo que consiste de : Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Os, Ti, Zn, Cr, Mo y W así como también mezclas de los mismos en una cantidad de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso; y un promotor opcional,
20 disperso en un soporte adecuado en donde las cantidades y estados de oxidación de los metales catalíticos y las composiciones del soporte y el promotor opcional así como también las condiciones de reacción se controlan de tal manera que menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos
25 seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno, éter de dietilo y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e

000142

hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 500 horas.

5 Realización #139 es un proceso de la realización #138, en donde el soporte se selecciona de: soportes de tamiz molecular; soporte de silicio modificado con un modificador seleccionado del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio y zinc así como también
10 precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores, y soportes de carbón.

Realización #140 es un proceso de la realización # 139, en donde los metales catalíticos incluyen platino y estaño y la
15 selectividad para éter de dietilo es casi 80%.

Realización #141 es un proceso de la realización # 107, en donde el soporte es un soporte de zeolita, y la selectividad para éter de dietilo es casi 90%.

20 Realización #142 es un proceso para la producción de etanol y acetato de etilo mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de
25 hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende: (a) un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino,

y mezclas de platino y paladio en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, y sílice promovido con hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, la cantidad del metal del grupo del platino presente es por lo menos
5 aproximadamente 2.0%, la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.5%; y (b) un promotor metálico seleccionado del grupo que consiste del grupo que consiste de una cantidad de renio y estaño entre aproximadamente 1% y 2% en peso del catalizador, la relación mol de platino al promotor metálico
10 está entre aproximadamente 3:1 y 1:2; (c) el soporte de silicio se promueve opcionalmente con un segundo promotor seleccionado del grupo que consiste de (i) un promotor donante seleccionado del grupo que consiste de metales alcalinos; elementos alcalinotérreos y zinc en una cantidad de 1 a 5% en peso del
15 catalizador; (ii) un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del catalizador; (iii) un modificador ácido seleccionado del grupo que consiste de TiO_2 ; ZrO_2 ; Nb_2O_5 ; Ta_2O_5 ; y Al_2O_3 en una cantidad de 1 a 50% en peso del
20 catalizador; y (iv) combinaciones de i, ii, y iii.

Realización #143 es un proceso de la realización # 142, en donde la relación mol del promotor metálico al grupo de metal de platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

25

Realización #144 es un proceso de la realización #142, en donde la relación mol del promotor metálico al grupo de metal de platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

000144

Realización #145 es un proceso de la realización #142, en donde el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g y la cantidad de metasilicato de calcio es suficiente para hacer la superficie del soporte de silicio esencialmente libre de Ácido Bronsted.

Realización #146 es un proceso de la realización #145, en donde la relación mol del promotor metálico al grupo de metal de platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

Realización #147 es un proceso de la realización #146, en donde el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g y el número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en las superficies de los mismos no es más que el número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en la superficie de sílice Saint-Gobain NorPro SS61138.

Realización #148 es un proceso de la realización #142, en donde el área de superficie del soporte de silicio tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g y el número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en las superficies de los mismos no es más que la mitad del número mol de los sitios de ácido Bronsted presentes en la superficie de sílice Saint-Gobain NorPro HSA SS61138.

Realización #149 es un proceso de la realización #142, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300°

000145

C, en donde (a) el catalizador de hidrogenación comprende paladio en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de sílice, y sílice promovido con hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, la cantidad de paladio presente es por lo menos aproximadamente 1.5%; y (b) el promotor metálico es renio en una cantidad entre aproximadamente 1% y 10% en peso del catalizador, la relación mol de renio a paladio está entre aproximadamente 3:1 y 5:1.

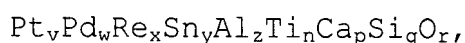
10 Realización #150 es un proceso para la reducción de ácido acético de la realización #142, en donde el catalizador de hidrogenación consiste esencialmente de platino, en un soporte de silicio que consiste esencialmente de sílice promovido con aproximadamente 3 hasta aproximadamente 7.5% silicato de calcio, 15 la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.0%, y un promotor de estaño en una cantidad entre aproximadamente 1% y 5% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño está entre aproximadamente 9:10 y 10:9.

20 Realización #151 es un proceso para la reducción de ácido acético de la realización #142, en donde la cantidad del metal del grupo del platino presente tiene por lo menos aproximadamente 2.0%, la cantidad de platino presente es por lo menos aproximadamente 1.5%, y un promotor de estaño en una cantidad 25 entre aproximadamente 1% y 5% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño está entre aproximadamente 9:10 y 10:9.

000146

Realización #152 es un proceso de la realización #151, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250°C y 300°C, en donde dicho catalizador de hidrogenación comprende: entre 2.5 y 3.5 por ciento en peso de platino, entre 2 % en peso y 5 % en peso estaño disperso en el sílice de alta área de superficie que tiene un área de superficie de por lo menos 200 m² por gramo, dicha sílice de alta área de superficie se promueve con entre 4 y 7.5% de metasilicato de calcio.

Realización #153 es un proceso para la producción de una corriente que comprende etanol y por lo menos aproximadamente 40% acetato de etilo mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de componentes metálicos dispersos en un soporte oxidico, dicho catalizador de hidrogenación tiene la composición:



en donde la relación de v y y está entre 3:2 y 2:3; la relación de w y x está entre 1:3 y 1:5, en donde p y z y p, q y n se seleccionan de tal manera que

$$0.005 \leq \frac{2p}{q+1.33x+1.77z} \leq 0.2$$

cuando r se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan de tal manera que

000147

$$0.005 \leq \frac{(3.25p + 1.75w)}{q + 1.33n + 1.77z} \leq 0.05.$$

Realización #154 es un proceso de la realización #153, en donde el catalizador de hidrogenación tiene un área de superficie
5 de por lo menos aproximadamente 100 m²/g.

Realización #155 es un proceso para hidrogenar ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de
10 hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de: un metal catalítico seleccionado del grupo que consiste de : Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Os, Ti, Zn, Cr, Mo y W así como
15 también mezclas de los mismos en una cantidad de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso; y un promotor opcional, disperso en un soporte adecuado en donde las cantidades y estados de oxidación de los metales catalíticos y las composiciones del soporte y el promotor opcional así como también las condiciones
20 de reacción se controlan de tal manera que: i) más de 50% del ácido acético convertido se convierte a acetato de etilo; (ii) menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno, éter de
25 dietilo y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de

. 000148

10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 500 horas.

Realización #156 es un catalizador particulado para la
5 hidrogenación de ácidos alcanoicos al alcohol correspondiente,
que comprende: (a) un metal del grupo del platino seleccionado
del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los
mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que
consiste de sílice, y sílice promovido con aproximadamente 3.0
10 hasta aproximadamente 7.5 metasilicato de calcio, el área de
superficie del soporte de silicio es por lo menos aproximadamente
150 m²/g; y (b) un promotor de estaño en una cantidad entre
aproximadamente 1% y 3% en peso del catalizador, la relación mol
de platino a estaño está entre aproximadamente 4:3 y 3:4; (c) la
15 composición y estructura del soporte de silicio se selecciona de
tal manera que la superficie del mismo está esencialmente libre
de los sitios de ácido Bronsted no contrarrestado con
metasilicato de calcio.

20 Realización #157 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #156, en donde el peso total de los metales del grupo
del platino presentes está entre 2 y 4%, la cantidad de platino
presente es por lo menos 2%, la relación en peso de platino a
estaño está entre 4:5 y 5:4, y la cantidad de silicato de calcio
25 presente está entre 3 y 7.5%.

Realización #158 es un catalizador particulado de
hidrogenación que consiste esencialmente de: un soporte de

000149

silicio que se ha dispersado en un metal del grupo del platino
seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, y
mezclas de los mismos con un promotor seleccionado del grupo que
consiste de estaño, cobalto y renio, el soporte de silicio que
5 tiene un área de superficie de por lo menos aproximadamente 175
m²/g y se selecciona del grupo que consiste de sílice,
metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por
sílice que tiene metasilicato de calcio se dispone sobre la
superficie del mismo, la superficie del soporte de silicio está
10 esencialmente libre de los sitios de ácido Bronsted debido a que
la alúmina no se balancea por calcio.

Realización #159 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #158, en donde el peso total de los metales del grupo
15 del platino presentes está entre 0.5% y 2%, la cantidad de
paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es renio, la
relación en peso de renio a paladio está entre 10:1 y 2:1, y la
cantidad de metasilicato de calcio está entre 3 y 90%.

20 Realización #160 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #159, en donde el peso total de los metales del grupo
del platino presentes está entre 0.5 y 2%, la cantidad de platino
presente es por lo menos 0.5 %, el promotor es cobalto, la
relación en peso de cobalto a platino está entre 20:1 y 3:1, y la
25 cantidad de silicato de calcio está entre 3 y 90%.

Realización #161 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #158, en donde el peso total de los metales del grupo

000150

del platino presentes está entre 0.5 y 2%, la cantidad de paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es cobalto, la relación en peso de cobalto a paladio está entre 20:1 y 3:1, y la cantidad de silicato de calcio está entre 3 y 90%.

5

Realización #162 es un catalizador de hidrogenación que comprende: entre 2.5 y 3.5 por ciento en peso de platino, entre 3 % en peso y 5 % en peso estaño disperso en el área alta de superficie de sílice pirogénico que tiene un área de superficie de por lo menos 200 m² por gramo, dicha área alta de superficie de sílice se promueve con entre 4 y 6% de metasilicato de calcio, la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #163 es un catalizador de hidrogenación que comprende: entre 0.5 y 2.5 por ciento en peso de paladio, entre 2 % en peso y 7 % en peso renio, la relación en peso de renio a paladio está por lo menos 1.5:1.0, dicho renio y paladio está disperso en un soporte silicio, dicho soporte de silicio comprende por lo menos 80% metasilicato de calcio.

20

Realización #164 es un catalizador particulado para la hidrogenación de ácidos alcanóicos al alcohol correspondiente, que comprende: (a) un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio y mezclas de los mismos en un soporte de silicio seleccionado del grupo que consiste de soporte de silicio estabilizado modificado, dicho soporte de silicio se modifica y estabiliza con un estabilizador-modificador seleccionado del grupo que consiste de (i) óxidos

000151

alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para cualquiera de (i)-(vi), y mezclas de cualquiera de (i)-(vii), el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado es por lo menos aproximadamente 150 m²/g; y (b) un promotor de estaño en una cantidad entre aproximadamente 1% y 3% en peso del catalizador, la relación mol de platino a estaño está entre aproximadamente 4:3 y 3:4.

10

Realización #165 es un catalizador de hidrogenación de la realización #164, en donde el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 2 y 4%, la cantidad de platino presente es por lo menos 2%, la relación en peso de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4, y la cantidad de estabilizador-modificador presente está entre 3 y 7.5%.

15

Realización #166 es un catalizador de hidrogenación de la realización #165, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

20

Realización #167 es un catalizador de hidrogenación de la realización #165, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también

25

000152

precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #168 es un catalizador de hidrogenación de la
5 realización #165, en donde el modificador de soporte se
selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de
magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los
mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

10 Realización #169 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #165, en donde el modificador de soporte se
selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de
magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los
mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

15 Realización #170 es un catalizador de hidrogenación de la
realización # 165, en donde el modificador de soporte se
selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio,
precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato
20 de calcio y precursores de los mismos.

Realización #171 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #164, en donde el modificador de soporte se
selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de
25 sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también
precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los
anteriores.

Realización #172 es un catalizador de hidrogenación de la realización #164, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también
5 precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #173 es un catalizador de hidrogenación de la realización #164, en donde el modificador de soporte se
10 selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #174 es un catalizador de hidrogenación de la
15 realización #164, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

20 Realización #175 es un catalizador de hidrogenación de la realización #164, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

25

Realización #176 es un catalizador particulado de hidrogenación que consiste esencialmente de: un soporte de silicio estabilizado modificado que se ha dispersado en un metal

000154

del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, y mezclas de los mismos con un promotor seleccionado del grupo que consiste de estaño, cobalto y renio, el soporte de silicio que comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos 95% y que tiene un área de superficie de por lo menos aproximadamente 175 m²/g modificado y estabilizado con un estabilizador-modificador seleccionado del grupo que consiste de (i) óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para cualquiera de (i)-(vi), y mezclas de cualquiera de (i)-(vii), la superficie del soporte de silicio está esencialmente libre de los sitios de ácido Bronsted debido a que la alúmina no se balancea por estabilizador-modificador.

Realización #177 es un catalizador de hidrogenación de la realización #176, en donde el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5% y 2%, la cantidad de paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es renio, la relación en peso de renio a paladio está entre 10:1 y 2:1, y la cantidad del soporte-modificador está entre 3 y 90%.

Realización #178 es un catalizador de hidrogenación de la realización #177, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

000155

Realización #179 es un catalizador de hidrogenación de la realización #177, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #180 es un catalizador de hidrogenación de la realización #177, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #181 es un catalizador de hidrogenación de la realización #177, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

20

Realización #182 es un catalizador de hidrogenación de la realización #177, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

Realización #183 es un catalizador de hidrogenación de la realización #176, en donde el modificador de soporte se

000156

selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

5

Realización #184 es un catalizador de hidrogenación de la realización #176, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

10

Realización #185 es un catalizador de hidrogenación de la realización #176, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

15

Realización #186 es un catalizador de hidrogenación de la realización #176, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

20

Realización #187 es un catalizador de hidrogenación de la realización #176, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio,

25

. 000157

precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

Realización #188 es un catalizador de hidrogenación de la
5 realización #176, en donde el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5 y 2%, la cantidad de platino presente es por lo menos 0.5 %, el promotor es cobalto, la relación en peso de cobalto a platino está entre 20:1 y 3:1, y la cantidad del modificador de soporte está entre 3 y 90%.

10

Realización #189 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #188, en donde el modificador de soporte se
selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de
sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también
15 precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los
anteriores.

Realización #190 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #188, en donde el modificador de soporte se
20 selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de
sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también
precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los
anteriores.

25 Realización #191 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #188, en donde el modificador de soporte se
selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de

. 000158

magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #192 es un catalizador de hidrogenación de la
5 realización #188, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

10 Realización #193 es un catalizador de hidrogenación de la realización #188, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

15 Realización #194 es un catalizador de hidrogenación de la realización #176, en donde el peso total de los metales del grupo del platino presentes está entre 0.5 y 2%, la cantidad de paladio presente es por lo menos 0.5%, el promotor es cobalto, la
20 relación en peso de cobalto a paladio está entre 20:1 y 3:1, y la cantidad del modificador de soporte está entre 3 y 90%.

Realización #195 es un catalizador de hidrogenación de la realización #194, en donde el modificador de soporte se
25 selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

. 000159

Realización #196 es un catalizador de hidrogenación de la realización #194, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #197 es un catalizador de hidrogenación de la realización #194, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

Realización #198 es un catalizador de hidrogenación de la realización #194, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

20

Realización #199 es un catalizador de hidrogenación de la realización #194, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

Realización #200 es un catalizador de hidrogenación que comprende: entre 2.5 y 3.5 por ciento en peso de platino, entre 3

000160

% en peso y 5 % en peso estaño disperso en el área alta de superficie de sílice pirogénico que tiene un área de superficie de por lo menos 200 m² por gramo, dicha sílice de alta área de superficie se promueve con entre 4 y 6% de metasilicato de calcio, la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

Realización #201 es un catalizador de hidrogenación que comprende: entre 0.5 y 2.5 por ciento en peso de paladio, entre 2 % en peso y 7 % en peso renio, la relación en peso de renio a paladio está por lo menos 1.5:1.0, dicho renio y paladio está disperso en un soporte silicio, dicho soporte de silicio comprende por lo menos 80% de metasilicato de calcio.

Realización #202 es un catalizador de hidrogenación que incorpora metales catalíticos seleccionados del grupo que consiste de: Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Os, Ti, Zn, Cr, Mo y W en una cantidad de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso en un soporte oxidico estabilizado modificado que incorpora estabilizadores-modificadores no volátiles básicos en la forma de óxidos y metasilicatos de metales alcalinotérreos, metales alcalinos, zinc, escandio y itrio precursores para los óxidos y metasilicatos, así como también mezclas de los mismos en cantidades suficientes para contrarrestar los sitios ácidos presentes en las superficies de los mismos, impartir resistencia al cambio de forma (principalmente debido a inter alia sinterización, crecimiento del grano, migración de grano de frontera, migración de defectos y dislocaciones, deformación

. 000161

plástica y/o otros cambios inducidos por temperatura en la microestructura) a temperaturas encontradas en la hidrogenación de ácido acético o ambos.

5 Realización #203 es un catalizador de hidrogenación de la realización #202 en donde la cantidad y ubicación del modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la superficie del soporte oxidico por debajo del número de sitios
10 ácidos encontrados por metro cuadrado en la superficie de sílice pirogénico que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 99.7% en peso.

Realización #204 es un catalizador de hidrogenación de la
15 realización #202 en donde la cantidad y ubicación del modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la superficie del soporte oxidico por debajo del número de sitios
ácidos encontrados por metro cuadrado en la superficie de Saint-
20 Gobain NorPro HSA SS 61138 que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 99.7% en peso.

Realización #205 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #202 en donde la cantidad y ubicación del
25 modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la superficie del soporte oxidico por debajo de la mitad del número de sitios ácidos encontrados por metro cuadrado en la superficie

000162

de sílice pirogénico que tiene una pureza de aproximadamente 99.7% en peso.

Realización #206 es un catalizador de hidrogenación de la
5 realización #202 en donde la cantidad y ubicación del
modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el
número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la
superficie del soporte oxidico por debajo de la mitad del número
de sitios ácidos encontrados por metro cuadrado en la superficie
10 de Saint-Gobain NorPro HSA SS 61138 que tiene una pureza de por
lo menos aproximadamente 99.7% en peso.

Realización #207 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #202 en donde la cantidad y ubicación del
15 modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el
número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la
superficie del soporte oxidico por debajo de veinticinco por
ciento del número de sitios ácidos encontrados por metro cuadrado
en la superficie de sílice pirogénico que tiene una pureza de
20 aproximadamente 99.7% en peso.

Realización #208 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #202 en donde la cantidad y ubicación del
modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el
25 número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la
superficie del soporte oxidico por debajo de veinticinco por
ciento del número de sitios ácidos encontrados por metro cuadrado

000163

en la superficie de Saint-Gobain NorPro HSA SS 61138 que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 99.7% en peso.

Realización #209 es un catalizador de hidrogenación de la
5 realización #202 en donde la cantidad y ubicación del
modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el
número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la
superficie del soporte oxídico por debajo de diez por ciento del
número de sitios ácidos encontrados por metro cuadrado en la
10 superficie de sílice pirogénico que tiene una pureza de
aproximadamente 99.7% en peso.

Realización #210 es un catalizador de hidrogenación de la
realización #202 en donde la cantidad y ubicación del
15 modificador-estabilizador básico es suficiente para reducir el
número de sitios ácidos presentes por metro cuadrado en la
superficie del soporte oxídico por debajo de diez por ciento del
número de sitios ácidos encontrados por metro cuadrado en la
superficie de Saint-Gobain NorPro HSA SS 61138 que tiene una
20 pureza de por lo menos aproximadamente 99.7% en peso.

En las descripciones los anteriores de las diversas
realizaciones, aquellas realizaciones que se refieren a otra
realización se pueden combinar apropiadamente con otras
25 realizaciones como se apreciará por un experto en la técnica.

. 000164

REIVINDICACIONES

Reivindicamos como nuestra invención:

- 5 1. Un proceso para la producción de etanol mediante la
reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente
gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase
de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de
por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre
10 aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de
hidrogenación que comprende platino y estaño disperso en un
soporte de silicio en donde las cantidades y estados de
oxidación del platino y estaño, así como también la relación
de platino a estaño, y el soporte de silicio se seleccionan,
15 se componen y se controlan de tal manera que: (i) por lo
menos 80% del ácido acético convertido se convierte a
etanol; (ii) menos de 4% del ácido acético se convierte a
compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del
grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de
20 etilo, etileno y mezclas de los mismos; y la actividad del
catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a
una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una
relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una
temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un
25 periodo de 168 horas.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador
de hidrogenación consiste esencialmente de platino y estaño

. 000165

disperso en el soporte de silicio y el soporte de silicio es un soporte de silicio modificado, dicho soporte de silicio modificado incluye una cantidad efectiva de un modificador de soporte seleccionado del grupo que consiste de: (i) 5 óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para (i)-(vi), y mezclas de (i)-(vii).

10 3. El proceso de la reivindicación 2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

15

4. El proceso de la reivindicación 2, en donde:

a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

20 b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

5. El proceso de la reivindicación 3, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

25

6. El proceso de la reivindicación 2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc

000166

así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

7. El proceso de la reivindicación 5, en donde:

5

- a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y
- b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

10

8. El proceso de la reivindicación 6, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

9. El proceso de la reivindicación 2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

15

10. El proceso de la reivindicación 9, en donde:

20

- a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y
- b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

25

11. El proceso de la reivindicación 10, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

. 000167

12. El proceso de la reivindicación 2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

5

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde:

a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

10

b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

14. El proceso de la reivindicación 12, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

15

15. El proceso de la reivindicación 2, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

20

16. El proceso de la reivindicación 15, en donde:

a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

25

b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

. 000168

17. El proceso de la reivindicación 16, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

18. El proceso de la reivindicación 2, en donde:

5

- a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y
- b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

10

19. El proceso de la reivindicación 16, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

15

20. El proceso de la reivindicación 18, en donde el área de superficie del soporte es por lo menos aproximadamente 100 m²/g.

20

21. El proceso de la reivindicación 20 en donde la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

25

22. El proceso de la reivindicación 20 en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

23. El proceso de la reivindicación 20 en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

. 000169

24. El proceso de la reivindicación 2, en donde el área de superficie del soporte es por lo menos aproximadamente 150 m²/g.

5

25. El proceso de la reivindicación 24, en donde:

a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

10

b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 5%.

26. El proceso de la reivindicación 24, en donde el soporte comprende de por lo menos aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

15

27. El proceso de la reivindicación 24 en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

20

28. El proceso de la reivindicación 24, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

25 29. El proceso de la reivindicación 24, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

30. El proceso de la reivindicación 2, en donde el área de superficie del soporte es por lo menos aproximadamente 200 m²/g.

5 31. El proceso de la reivindicación 30, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

10 32. El proceso de la reivindicación 30, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

15 33. El proceso de la reivindicación 30, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 9:10 a aproximadamente 10:9.

20 34. El proceso de la reivindicación 33, en donde el área de superficie del soporte de silicio modificado es por lo menos aproximadamente 250 m²/g.

35. El proceso de la reivindicación 2, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde:

25 a. el área de superficie del soporte de silicio modificado tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g;

000171

- b. el platino está presente en el catalizador de hidrogenación en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0.75% en peso;
- c. la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5; y
- d. el soporte de silicio modificado comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% modificado con por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de metasilicato de calcio.

36. El proceso de la reivindicación 35, en donde la cantidad de platino presente es por lo menos 1% en peso.

37. El proceso de la reivindicación 2, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde:

- a. el área de superficie del soporte de silicio modificado tiene por lo menos aproximadamente 100 g/m;
- b. en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2; y
- c. el soporte de silicio modificado comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% modificado con por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de metasilicato de calcio.

38. El proceso de la reivindicación 37, en donde la cantidad de platino presente es por lo menos 0.75% en peso.
- 5 39. El proceso de la reivindicación 38, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 1000 hr^{-1} .
- 10 40. El proceso de la reivindicación 38, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 2500 hr^{-1} .
- 15 41. El proceso de la reivindicación 40, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y el soporte de silicio modificado se controlan de tal manera que: (i) por
- 20 lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol: (ii) menos de 2% del ácido acético se convierte a los compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, y etileno y mezclas de los mismos; y (III) y la
- 25 actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2

000173

atm y una temperatura de 275°C y un GHSV de 2500 hr^{-1} durante un periodo de 336 horas.

42. El proceso de la reivindicación 38, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 5000 hr^{-1} .

43. El proceso de la reivindicación 42, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y el soporte de silicio modificado se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol; (ii) menos de 2% del ácido acético se convierte a alcanos; (iii) la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275°C a un GHSV de 2500 hr^{-1} durante un periodo de 168 horas.

44. El proceso de la reivindicación 43, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250°C y 300°C , en donde:

a. el área de superficie del soporte de silicio modificado tiene por lo menos aproximadamente $200\text{ m}^2/\text{g}$;

000174

b. la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5;

c. el soporte de silicio modificado comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% y el modificador comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

45. Un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende platino y estaño disperso en un soporte oxídico en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño, y el soporte oxídico se seleccionan, se componen y se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol; (ii) menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 500 horas.

000175

46. El proceso de la reivindicación 45, en donde el catalizador de hidrogenación consiste esencialmente de platino y estaño disperso en el soporte oxídico y el soporte oxídico es un soporte oxídico modificado, dicho soporte oxídico modificado incluye una cantidad efectiva de un modificador de soporte seleccionado del grupo que consiste de: (i) óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para (i)-(vi), y mezclas de (i)-(vii).

47. El proceso de la reivindicación 46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

48. El proceso de la reivindicación 47, en donde:

- a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y
- b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

49. El proceso de la reivindicación 47, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

000176

50. El proceso de la reivindicación 46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

51. El proceso de la reivindicación 50, en donde:

c. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

d. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

52. El proceso de la reivindicación 51 en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

53. El proceso de la reivindicación 46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de magnesio, calcio, y así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

54. El proceso de la reivindicación 53, en donde:

a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

. 000177

55. El proceso de la reivindicación 54, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

56. El proceso de la reivindicación 46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicatos de magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.

57. El proceso de la reivindicación 56, en donde:

- a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y
- b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

58. El proceso de la reivindicación 57, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

59. El proceso de la reivindicación 46, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de metasilicato de calcio, precursores para metasilicato de calcio y mezclas de metasilicato de calcio y precursores de los mismos.

60. El proceso de la reivindicación 59, en donde:

- a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

000178

b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

61. El proceso de la reivindicación 60, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

62. El proceso de la reivindicación 46, en donde:

e. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

f. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

63. El proceso de la reivindicación 62, en donde la relación molar de platino a estaño está entre 4:5 y 5:4.

64. El proceso de la reivindicación 62, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 100 m²/g.

65. El proceso de la reivindicación 64, en donde la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

66. El proceso de la reivindicación 64 en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

000179

67. El proceso de la reivindicación 64 en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

5

68. El proceso de la reivindicación 46, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 150 m²/g.

10 69 El proceso de la reivindicación 68, en donde:

a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

15 b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 5%.

20 70. El proceso de la reivindicación 68, en donde el soporte comprende de por lo menos aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

71. El proceso de la reivindicación 68, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

25

72. El proceso de la reivindicación 68, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

. 000180

73. El proceso de la reivindicación 68, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

5

74. El proceso de la reivindicación 46, en donde el área de superficie del soporte tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g.

10 75. El proceso de la reivindicación 74, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

15 76. El proceso de la reivindicación 74, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

20 77. El proceso de la reivindicación 74, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 9:10 a aproximadamente 10:9.

25 78. Un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de platino y estaño

000181

disperso en un soporte de silicio estabilizado modificado, el soporte de silicio estabilizado modificado comprende sílice que tiene una pureza de por lo menos aproximadamente 95% en peso modificado con un estabilizador-modificador seleccionado del grupo que consiste de (i) óxidos alcalinotérreos, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v) óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para (i)-(vi), y mezclas de (i)-(vii), en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, la relación de platino a estaño y las proporciones relativas de estabilizador-modificador de sílice en el soporte de silicio estabilizado modificado así como también la pureza del sílice en el soporte de silicio estabilizado modificado se controlan de tal manera que por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos.

79. El proceso de la reivindicación 78, en donde:

- a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y
- b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 10%.

000182

80. El proceso de la reivindicación 79, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente $100 \text{ m}^2/\text{g}$.

5

81. El proceso de la reivindicación 80, en donde la relación mol del metal del grupo estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

10 82. El proceso de la reivindicación 80, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

15 83. El proceso de la reivindicación 79, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

20 84. El proceso de la reivindicación 78, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente $150 \text{ m}^2/\text{g}$.

85. El proceso de la reivindicación 84, en donde:

25 a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

b. el estaño está presente en una cantidad de por lo menos 0.5 a 5%.

000183

86. El proceso de la reivindicación 84, en donde el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

87. El proceso de la reivindicación 84, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

88. El proceso de la reivindicación 84, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

89. El proceso de la reivindicación 84, en donde la relación en peso de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

90. El proceso de la reivindicación 87, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g.

91. El proceso de la reivindicación 90, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 9:10 a aproximadamente 10:9.

000184

92. El proceso de la reivindicación 90, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2.

5 93. El proceso de la reivindicación 90, en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5.

10 94. El proceso de la reivindicación 90, en donde el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g.

95. El proceso de la reivindicación 78, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde:

15

a. el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 250 m²/g;

20

b. el platino está presente en el catalizador de hidrogenación en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0.75% en peso;

25

c. la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5; y

000185

- d. el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

5 96. El proceso de la reivindicación 95, en donde la cantidad de platino presente es por lo menos 1% en peso.

97. El proceso de la reivindicación 78 conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde:

10

- a. el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 100 g/m;

15

- b. en donde la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 2:3 a aproximadamente 3:2; y

20

- c. el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

98. El proceso de la reivindicación 97, en donde la cantidad de platino presente es por lo menos 0.75% en peso.

25 99. El proceso de la reivindicación 98, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se

000186

pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 1000 hr^{-1} .

5 100. El proceso de la reivindicación 98, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos aproximadamente 2500 hr^{-1} .

10 101. El proceso de la reivindicación 100, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y la composición del soporte de silicio estabilizado modificado se controlan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido
15 se convierte a etanol y menos de 2% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, y etileno y mezclas de los mismos.

20

102. El proceso de la reivindicación 98, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad
25 espacial de por lo menos aproximadamente 5000 hr^{-1} .

103. El proceso de la reivindicación 79, en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como

000187

también la relación de platino a estaño y la composición del soporte de silicio estabilizado modificado se controlan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 2% del ácido acético se convierte a alcanos.

104. El proceso de la reivindicación 79, conducido a una temperatura entre aproximadamente 250° C y 300° C, en donde:

- a. en donde las cantidades y estados de oxidación del platino y estaño, así como también la relación de platino a estaño y la acidez del soporte de silicio estabilizado modificado se controlan de tal manera que por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol y menos de 1% del ácido acético se convierte a alcanos;
- b. el área de superficie del soporte de silicio estabilizado modificado tiene por lo menos aproximadamente 200 m²/g;
- c. la relación mol de estaño a platino es de aproximadamente 5:4 a aproximadamente 4:5;
- d. el soporte de silicio estabilizado modificado comprende de por lo menos aproximadamente 2.5% a aproximadamente 10% en peso de silicato de calcio.

000188

105. Un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos aproximadamente 4:1 en una temperatura entre aproximadamente 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que consiste esencialmente de: un metal catalítico seleccionado del grupo que consiste de : Fe, Co, Cu, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Sn, Re, Os, Ti, Zn, Cr, Mo y W así como también mezclas de los mismos en una cantidad de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso; y un promotor opcional, disperso en un soporte adecuado en donde las cantidades y estados de oxidación de los metales catalíticos y las composiciones del soporte y el promotor opcional así como también las condiciones de reacción se controlan de tal manera que: (i) por lo menos 80% del ácido acético convertido se convierte a etanol; (ii) menos de 4% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno, éter de dietilo y mezclas de los mismos; y la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10:1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C y un GHSV de 2500 hr⁻¹ durante un periodo de 500 horas.

106. El proceso de la reivindicación 105, en donde el soporte es un soporte oxidico modificado con un modificador

000189

seleccionado del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de cualquiera de los anteriores.

5

107. El proceso de la reivindicación 105, en donde el soporte es un soporte de carbón y los metales catalíticos incluyen platino y estaño.

10 108. El proceso de la reivindicación 107, en donde el soporte de carbón se modifica con un óxido de metal reducible.

1/7

Figura 1

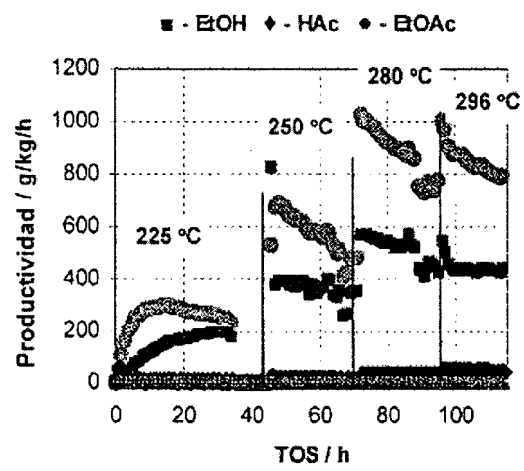
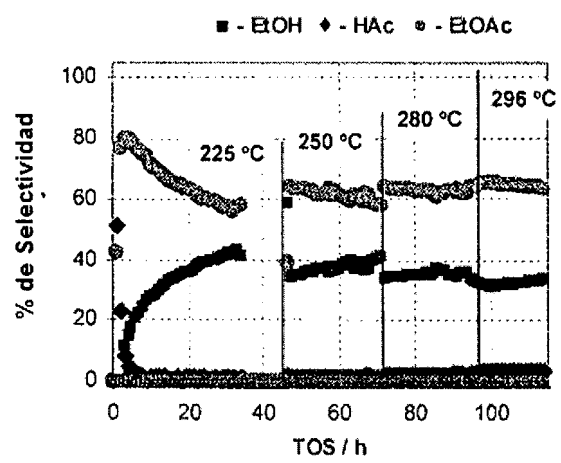
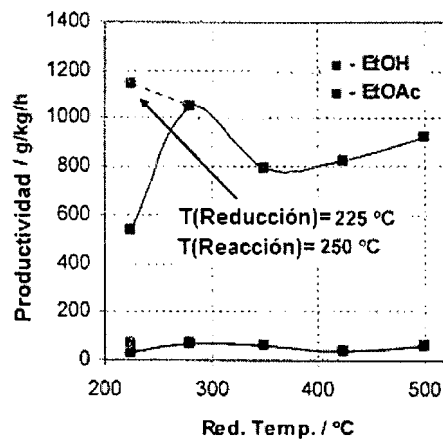
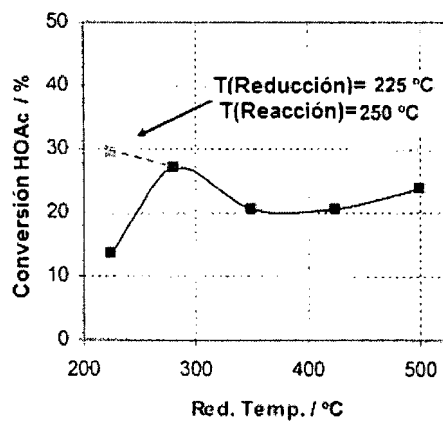
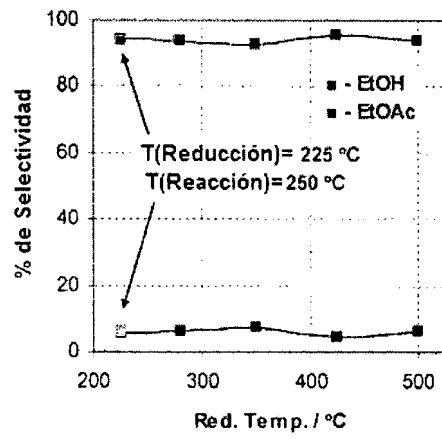


Figura 2



2/7

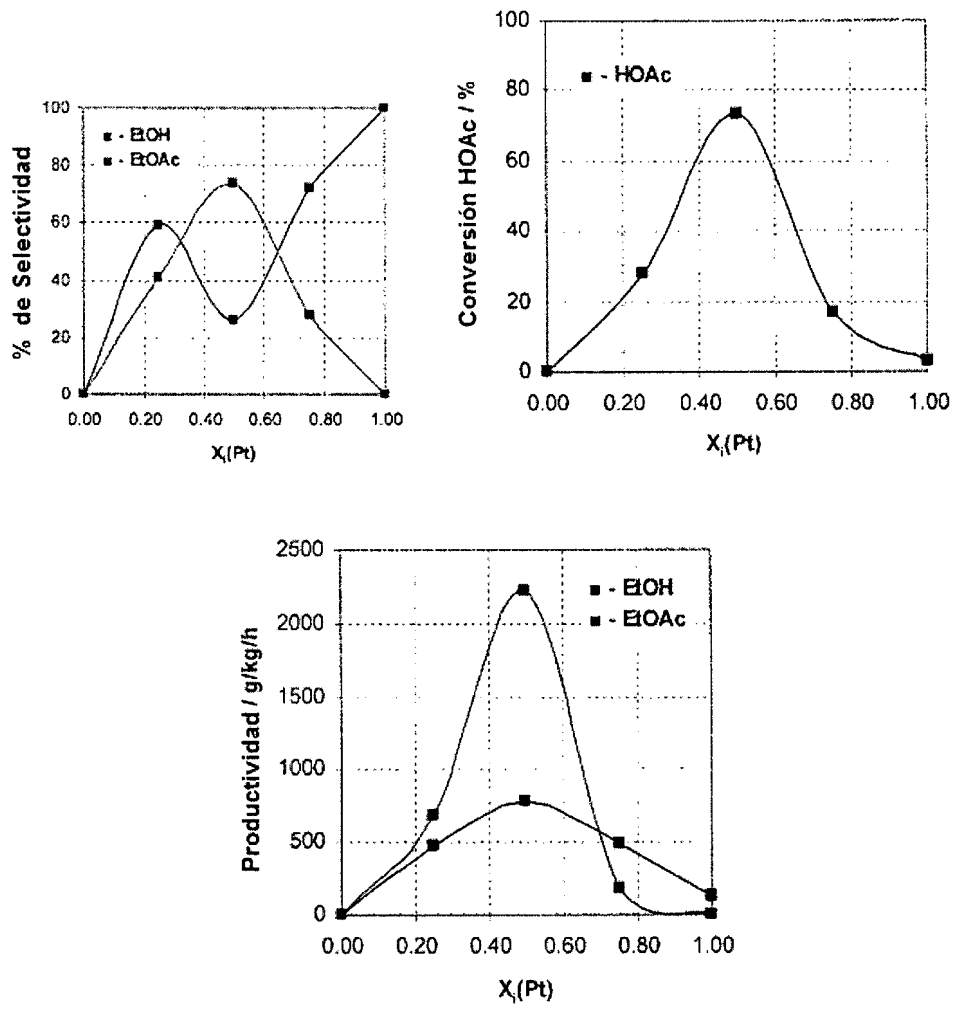
Figuras 3A-C



000192

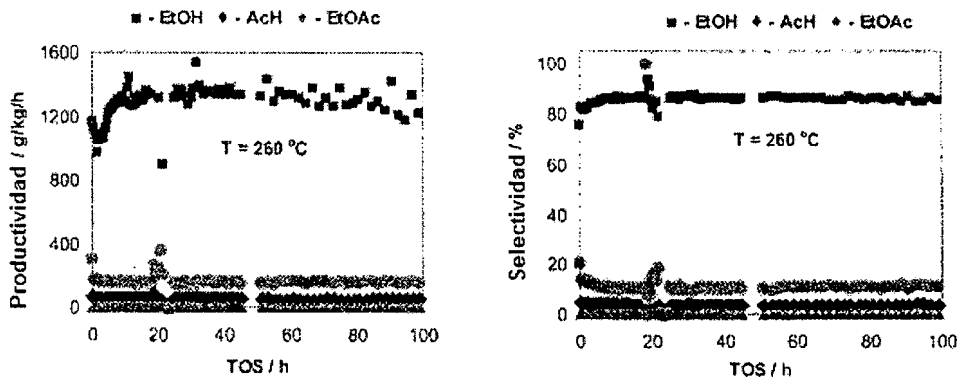
3/7

Figuras 4A-4C

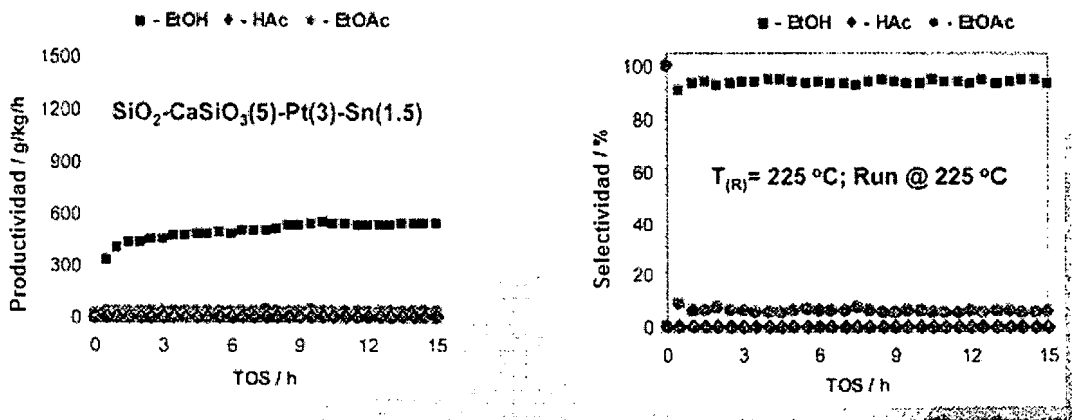


000193

Figuras 5A-B

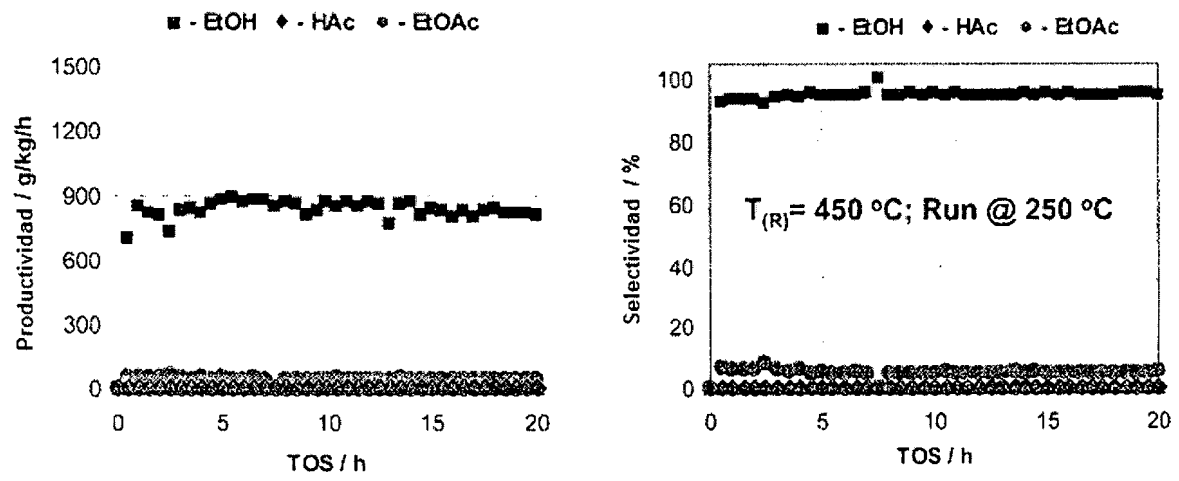


Figuras 6A-B



5/7

Figuras 7A-B



000195

6/7

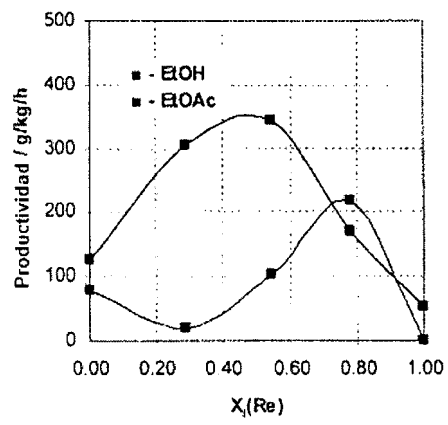


Fig 8

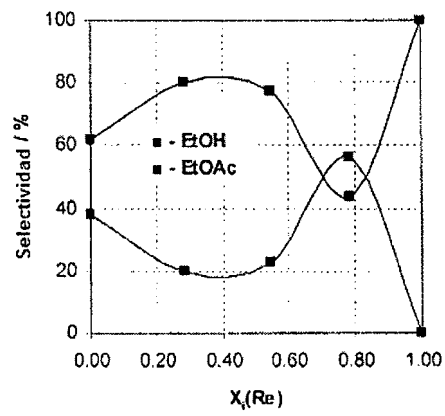


Fig 9

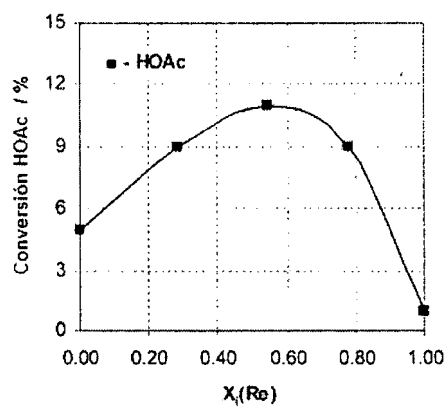


Fig 10

000196

7/7

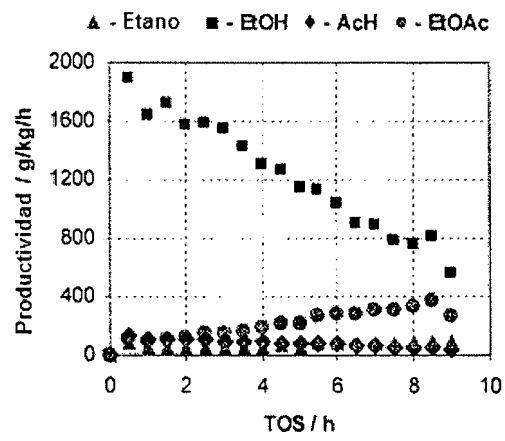


Fig 11

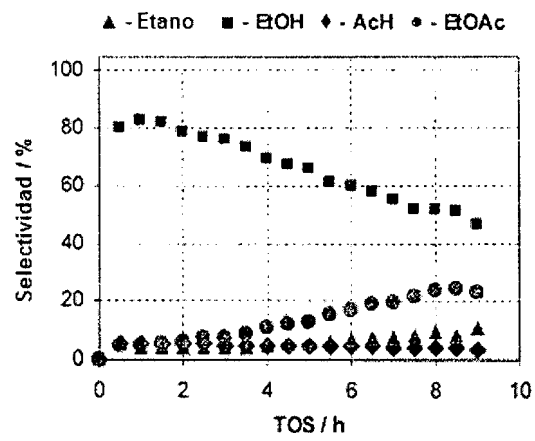


Fig 12

000197

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 342234-02002	FOR FURTHER ACTION		See Form PCT/PEA/416
International application No. PCT/US2010/054134	International filing date (day/month/year) 26.10.2010	Priority date (day/month/year) 26.10.2009	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC INV. B01J21/16			
Applicant Celanese International Corporation			
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of <u>13</u> sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☒ (sent to the applicant and to the International Bureau) a total of <u>26</u> sheets, as follows: ☒ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority, unless those sheets were superseded or cancelled, and any accompanying letters (see Rules 46.5, 66.8, 70.16, 91.2, and Section 607 of the Administrative Instructions). ☐ sheets containing rectifications, where the decision was made by this Authority not to take them into account because they were not authorized by or notified to this Authority at the time when this Authority began to draw up this report, and any accompanying letters (Rules 66.4bis, 70.2(e), 70.16 and 91.2). ☐ superseded sheets and any accompanying letters, where this Authority either considers that the superseding sheets contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, or the superseding sheets were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box (see Rule 70.16(b)). b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing, in electronic form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see paragraph 3bis of Annex C of the Administrative Instructions).			
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the report ☒ Box No. II Priority ☒ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☒ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand		Date of completion of this report	
26.08.2011		02.02.2012	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Fischbach, Malaika Telephone No. +49 89 2399-4860 000198 	

Re Item I

Basis of the report

The applicant submitted new claims on 23.12.2011 via telefax. Claim 1 comprises the combination of originally filed claims 1 and 2 and the deletion of the feature "wherein the amounts and oxidation states of the platinum and tin, as well as the ratio of platinum to tin, and the siliceous support are selected, composed and controlled such that: (i) at least 80% of the acetic acid converted is converted to ethanol; (ii) less than 4% of the acetic acid is converted to compounds other than compounds chosen from the group consisting of ethanol, acetaldehyde, ethyl acetate, ethylene and mixtures thereof; and the activity of the catalyst declines by less than 10% when exposed to a vaporous mixture of acetic acid and hydrogen at a molar ratio of 10:1 at a pressure of 2 atm and a temperature of 275 °C and a GHSV of 2500 hr for a period of 168 hours". An objection regarding this omission has already been raised in the written opinion of the IPEA dated 25.11.2011. This technical feature, even though defined as a result to be achieved, restricts the possible catalysts for said process. The definition of the technical feature was not clear in the originally filed claim but still implied certain restrictions on the used catalyst, e.g., the amount and oxidation state of the platinum and tin, and the ratio of platinum to tin. The omission of the desired result or the features necessary to achieve this desired effect results in a broader definition of the catalyst which can be used for this process. The present definition includes also catalysts which do not necessarily achieve this result. It is further noted, that in view of the presented examples and the description, it seems possible to define the catalyst in terms of technical features which result in the desired effect in order to overcome the earlier raised clarity objections (e.g., specific metal concentrations, ratios).

Furthermore the originally filed description does not support the broader scope of the newly filed claim 1. On page 5, lines 5-17, a basis for the newly amended claim 1 can be found only in part. Especially lines 15-17 emphasise, that "the amount and oxidation state of the platinum and tin, as well as the ratio of platinum and tin and the modified stabilized siliceous support are controlled" to obtain a high selectivity in conversion to ethanol. This restriction/combination is missing in newly filed claim 1. Therefore no basis can be found for the newly submitted claims. The basis indicated by the applicant seems not to refer to the catalyst definition of claim 1 (basic calcium metasilicate/silica support). The newly submitted claims therefore do not comply with Article 34(2)(b) PCT.

000'99

As already indicated in the WOISA, dated 28.02.2011 under item III, the search had been restricted to a process for producing ethanol by reduction of acetic acid in the presence of a catalyst comprising platinum and tin supported on a siliceous support. The amount for platinum was restricted to 0.5-5 wt% and for tin to 0.5-10 wt% (dependent claims 4, 7, 10, 13, 16, 18, 25). The molar ratio of tin to platinum was restricted to 5:4 to 4:5 (dependent claims 8, 14, 17, 19, 23, 29, 32). The same restrictions applied to dependent claims 2-44, which depend on claim 1.

The restricted scope of search in combination with the newly filed claims (date 23.12.2011) in addition to the above discussed additional features yielding a specific conversion of ethanol will form the basis for the present International Preliminary Report on Patentability.

Re Item II

Priority

The document WO2010014151 (D5) discloses a process for the selective production of ethanol by vapor phase reaction of acetic acid over a supported platinum/tin catalyst. The catalyst support is selected from silica, graphite, calcium silicate or silica-alumina (abstract). The reaction is carried out in the vapor phase at 200-300 °C, preferably at 225-275 °C with a molar ratio of hydrogen to acetic acid of about 5:1 (page 14, lines 5-18). Example D of D5 comprises tin and platinum on calcium silicate.

The catalyst of the present application used for the production of ethanol comprises platinum and tin on a siliceous support and at least one support modifier selected from the group consisting of: (i) alkaline earth oxides, (ii) alkali metal oxides, (iii) alkaline earth metasilicates, (iv) alkali metal metasilicates, (v) zinc oxide, (vi) zinc metasilicate and (vii) precursors for (i)-(vi), and mixtures of (i)-(vii) (amended claim 1). Amended claim 3 discloses calcium silicate as support modifier. Calcium silicate clearly has to be seen as a siliceous support. No difference can be made between the calcium silicate used as support and the calcium silicate used as support modifier.

The catalyst of example D of WO2010014151 discloses a catalyst comprising platinum and tin on calcium silicate for the production of ethanol from acetic acid. The catalyst D of WO2010014151 is therefore a specific embodiment of to the present application which is used in a process for hydrogenating acetic acid for producing ethanol.

Document WO2010014151 claims the priority date 31.07.2008. The applicant/inventor of the present application and WO2010014151 is the same. It is therefore obvious, that the priority document of the present application (US 588727 of 26.10.2009) is not

the first application of said embodiment, which renders the priority date of the present application (26.10.2009) in regard of said embodiment invalid. Document WO2010014151 forms therefore prior art according Rule 33(1)(a) PCT for said embodiment. For the discussion of novelty and inventive step for said embodiment, the filing date of the present application (26.10.2010) will be relevant.

Re Item III

Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

Notwithstanding the objections raised under item I, the scope of the international search of the originally filed claims had been restricted due to the following reasons.

Originally filed claim 1 relates to a process for the production of ethanol by reduction of acetic acid in the presence of a catalyst comprising platinum and tin dispersed on a siliceous support, wherein the:

- amounts of platinum and tin
- oxidation states of platinum and tin
- ratio of platinum and tin
- support

are selected such that the desired conversion of acetic acid, selectivity towards ethanol and stability of the catalyst during the reaction are obtained.

The subject matter of claim 1 is consequently defined in terms of the desired result to be achieved.

Originally filed claim 1 does not indicate which features are necessary for obtaining the desired result.

It is clear from the application itself that not any Pt-Sn on siliceous support catalyst is suitable for obtaining the desired ethanol conversion of at least 80% (see table A on page 35, table 2 on pages 64-66, table 4 on page 72-73).

It is not clear from originally filed claim 1 which amounts of platinum and tin, which oxidation state for platinum and tin, which ratio of platinum and tin and which support should be selected to achieve the desired result, in particular the ethanol conversion of at least 80%.

Therefore the scope of originally filed claim 1 might not be determined and no meaningful search of the entire scope of originally filed claim 1 was possible.

000201

The search had therefore been restricted to a process for producing ethanol by reduction of acetic acid in the presence of a catalyst comprising platinum and tin supported on a siliceous support. The amount for platinum was restricted to 0.5-5 wt% and for tin to 0.5-10 wt% (dependent claims 4, 7, 10, 13, 16, 18, 25). The molar ratio of tin to platinum was restricted to 5:4 to 4:5 (dependent claims 8, 14, 17, 19, 23, 29, 32).

The same restrictions applied to dependent claims 2-44, which depend on claim 1.

Originally filed claims 45 and 78 also define a process for production of ethanol by reduction of acidic acid in the presence of a supported platinum-tin catalyst. The catalyst of originally filed claims 45 and 78 is again defined in terms of the result to be achieved, including a conversion of at least 80% of the converted acidic acid to ethanol.

The same considerations applied as indicated with regard to claim 1 and the same limitations would be necessary.

Moreover, originally filed independent claims 1, 45 and 78 effectively relate to the same subject matter, the claims as a whole consequently lacking conciseness. There is no clear distinction between the independent claims 1, 45 and 78 because of overlapping scope. There are so many claims, and they are drafted in such a way that the claims as a whole are not in compliance with the provisions of clarity and conciseness of Article 6 PCT, as it is particularly burdensome for a skilled person to establish the subject matter for which protection is sought. The non-compliance with the substantive provisions is to such an extent, that the search was performed taking into consideration the non-compliance in determining the extent of the search (PCT Guidelines 9.19 and 9.25).

A separate search for the subject matter of claims 45 and 78 was not meaningful and no search was carried out for the subject matter of claims 45 and 78. The same restrictions applied to dependent claims 46-77 and 79-104 which depend on claims 45 and 78.

Out of independent originally filed claims 1, 45 and 78, only originally filed claim 1 was searched, imposing the limitations indicated above.

Originally filed Claim 105 forms another independent claim defining a process for production of ethanol by reduction of acetic acid in the presence of a supported catalyst. Originally filed claim 105 relates therefore to the same subject matter as do originally filed claims 1, 45 and 78 and therefore lacks conciseness. Furthermore, originally filed claim 105 relates to a great number of possible catalyst metals, which

can be used in combination with optional promoters on a suitable support. The catalyst is only defined in the result to be achieved which is a conversion of at least 80% of the acetic acid converted is converted to ethanol. To achieve this result, the selection of metal, the amount of said metal, the oxidation state of said metal, the composition of the support and optional promoter and the reaction conditions has to be carried out. The description does not provide support for such extensive selections. The subject matter of originally filed claim 105 therefore lacks support and disclosure.

Processes for converting acidic acid using supported metal catalysts are in general known and are acknowledged as prior art in the present application.

Originally filed claim 105 now requires for each metal a selection of the amount of said metal, the oxidation state of said metal, the composition of the support and optional promoter and the reaction conditions to obtain the desired conversion of acetic acid to ethanol.

The description does not comprise sufficient support for such extensive selections.

Therefore the scope of originally filed claim 105 might not be determined and no meaningful search of originally filed claim 105 was possible and no search was carried out for originally filed claim 105. No search is carried out for originally filed dependent claims 106-108 which depend on originally filed claim 105.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as the International Preliminary Examination Authority is normally not to carry out preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report during Chapter II procedure. If the applicant proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during the examination before the EPO (see EPO Guidelines C-VI, 8.2), should the problems which led to Article 17(2) declaration be overcome.

Re Item V

000203

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
citations and explanations supporting such statement

1. Reference is made to the following documents:

- D1 ALCALA R: "Experimental and DFT studies of the conversion of ethanol and acetic acid on PtSn-based catalysts",
JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY. B, MATERIALS, SURFACES,
INTERFACES AND BIOPHYSICAL, WASHINGTON, DC, US,
vol. 109, no. 6, 1 January 2005 (2005-01-01), pages 2074-2085,
XP009133392,
ISSN: 1089-5647
- D2 JP 11 147845 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 2 June 1999 (1999-06-02)
- D3 SANTORI G F: "Hydrogenation of carbonylic compounds on Pt/SiO₂
catalysts modified with SnBu₄",
STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, ELSEVIER BV, NL,

vol. 130, 1 January 2000 (2000-01-01), pages 2063-2068, XP009132668,
ISSN: 0167-2991
- D4 EP 1 277 826 A1 (ATOFINA RES [BE]) 22 January 2003 (2003-01-22)

The following documents were not cited in the international search report. Copies of the documents are appended hereto.

- D5 WO 2010/014151 A2 (CELANESE INT CORP [US]; JOHNSTON VICTOR J [US]; CHEN LAIYUAN [US]; KIM) 4 February 2010 (2010-02-04)
- D6 US 2010/121114 A1 (WEINER HEIKO [US] ET AL) 13 May 2010 (2010-05-13)

2. Novelty

000204

2.1 Documents D1-D4 do not disclose a subject matter comprising a process for production of ethanol by reduction of acetic acid comprising passing a gaseous stream comprising hydrogen and acetic acid in the vapor phase in a molar ratio of hydrogen to acetic acid of at least about 4:1 at a temperature of between about 225-300 °C over a hydrogenation catalyst comprising:

- platinum and tin dispersed on a modified siliceous support, said modifier selected from the group consisting of : (i) alkaline earth oxides, (ii) alkali metal oxides, (iii) alkaline earth metasilicates, (iv) alkali metal metasilicates, (v) zinc oxide, (vi) zinc metasilicate and (vii) precursors for (i)-(vi), and mixtures of (i)-(vii)

- an amount for platinum of 0.5-5 wt% and for tin of 0.5-10 wt% and a molar ratio of tin to platinum of 5:4 to 4:5

- wherein the amounts and oxidation states of the platinum and tin, as well as the ratio of platinum to tin, and the siliceous support are selected, composed and controlled such that: (i) at least 80% of the acetic acid converted is converted to ethanol; (ii) less than 4% of the acetic acid is converted to compounds other than compounds chosen from the group consisting of ethanol, acetaldehyde, ethyl acetate, ethylene and mixtures thereof; and the activity of the catalyst declines by less than 10% when exposed to a vaporous mixture of acetic acid and hydrogen at a molar ratio of 10:1 at a pressure of 2 atm and a temperature of 275 °C and a GHSV of 2500 hr for a period of 168 hours.

Subject matter comprising a process for the production of ethanol by reduction of acetic acid comprising a specific temperature and H₂/acetic acid molar ratio in the presence of a catalyst comprising platinum and tin in an amount and oxidation state suitable to produce a specific conversion of acetic acid to ethanol as lined out under item I is therefore novel in view of D1-D4.

2.2 D5 discloses a process for the selective production of ethanol by vapor phase reaction of acetic acid over a supported platinum/tin catalyst. The catalyst support is selected from silica, graphite, calcium silicate or silica-alumina (abstract). The reaction is carried out in the vapor phase at 200-300 °C, preferably at 225-275 °C with a molar ratio of hydrogen to acetic acid of about 5:1 (page 14, lines 5-18). Example D of D5 comprises tin and platinum on calcium silicate.

The catalyst of the present application used for the production of ethanol comprises platinum and tin on a siliceous support and at least one support modifier selected from the group consisting of: (i) alkaline earth oxides, (ii) alkali metal oxides, (iii) alkaline earth metasilicates, (iv) alkali metal metasilicates, (v) zinc oxide, (vi) zinc metasilicate and (vii) precursors for (i)-(vi), and mixtures of (i)-(vii), (amended claim 1).

000205

Amended claim 3 discloses calcium silicate as support modifier. Calcium silicate clearly has to be seen as a siliceous support. No difference can be made between the calcium silicate used as support and the calcium silicate used as support modifier.

The catalyst of example D of D5 is therefore a catalyst according to the present application which is used in a process for hydrogenating acetic acid for producing ethanol, thereby taking away novelty of the subject matter as defined under item I (see also discussion under item II).

2.3 D6 discloses a catalyst comprising platinum and tin on calcium silicate (example C, paragraph 125)

Subject matter which does not benefit from the right of priority as discussed under item II is not novel over D6.

3. Inventive step

3.1 D1 discloses a Pt-Sn-SiO₂ catalyst for the conversion of acetic acid in the presence of hydrogen. D1 does not suggest any support modifier to increase the selectivity to ethanol. An inventive activity could be acknowledged over D1.

3.2 D2 discloses a Ru-Pt-Sn catalyst on a carrier for the hydrogenation of carboxylic acid to produce alcohols in high yields (paragraphs 6, 11). As carrier can be used the following alternatives: activated carbon, graphite, diatomaceous earth, silica, alumina, titania, zirconia and chromia. Diatomaceous earth comprises silica, alumina and iron oxide. It therefore forms a siliceous support comprising modifiers (aluminum oxide, iron oxide). The restricted subject matter as defined under item I differs from D2 in the support modifier being selected from the group consisting of: (i) alkaline earth oxides, (ii) alkali metal oxides, (iii) alkaline earth metasilicates, (iv) alkali metal metasilicates, (v) zinc oxide, (vi) zinc metasilicate and (vii) precursors for (i)-(vi), and mixtures of (i)-(vii). The present application does not indicate or give examples, which unexpected technical effect is obtained by this difference. The given examples are not sufficient to show an effect of all the possible alternative support modifiers, especially in view of aluminum oxide and iron oxide.

Without such an unexpected technical effect, an inventive activity can not be acknowledged in view of D2.

3.3 D3 discloses a Pt-Sn-SiO₂ catalyst for the conversion of acetic acid in the presence of hydrogen. D1 does not suggest any support modifier to increase the selectivity to ethanol. An inventive activity could be acknowledged over D3.

000206

3.4 D4 discloses a Pt-Sn catalyst on calcium metasilicate for the hydrogenation of unsaturations in petrochemical feedstocks. D4 does not suggest to use this catalyst for the hydrogenation of acetic acid to produce ethanol. An inventive activity could be acknowledged over D4.

Re Item VII

Certain defects in the international application

1. The originally filed description comprises more inventions than presently claimed, e.g., hydrogenation catalyst PtvPdwRexSnyCapSiOr, which should be removed.
2. The reference to the priority document on page 1 of the description should be deleted. The invention should be normally sufficiently disclosed in the present application.
3. Paragraphs relating to the "spirit" of the invention on page 29 should be removed (Guidelines II-5.30 PCT).

Re Item VIII

Certain observations on the international application

1. Present claim 21 refers to a ratio of a "platinum group metal" and refers back to claim 1, which does not comprise a "platinum group metal", which renders the subject matter of said claims not clear.

000207

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2010/054134

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the **language**, this report is based on
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of:
 - ☐ international search (under Rules 12.3(a) and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4(a))
 - ☐ international preliminary examination (under Rules 55.2(a) and/or 55.3(a) and (b))
2. With regard to the **elements*** of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report):*

Description, Pages

1-121 as originally filed

Claims, Numbers

1, 3-5, 20-23, 26, 33, filed with telefax on 23-12-2011
35-40, 42, 44

Drawings, Sheets

1/7-7/7 as originally filed

- ☐ a sequence listing - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing.

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since either they are considered to go beyond the disclosure as filed, or they were not accompanied by a letter indicating the basis for the amendments in the application as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rules 70.2(c) and (c-bis)):
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
5. ☐ This report has been established:
- ☐ taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.1(d-bis) and 70.2(e)).
 - ☐ without taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rules 66.4bis and 70.2(e)).

000208

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/US2010/054134

6. ☐ Supplementary international search report(s) from Authority(ies) has/have been received and taken into account in establishing this report (Rule 45bis.8(b) and (c)).

Box No. II Priority

1. ☐ This report has been established as if no priority had been claimed due to the failure to furnish within the prescribed time limit the requested:
- ☐ copy of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 66.7(a)).
 - ☐ translation of the earlier application whose priority has been claimed (Rule 66.7(b)).
2. ☒ This report has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found invalid (Rule 64.1). Thus for the purposes of this report, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.
3. Additional observations, if necessary:

see separate sheet

Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

1. The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non-obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:
- ☐ the entire international application,
 - ☒ claims Nos. 45-106
- because:
- ☐ the said international application, or the said claims Nos. relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*):
 - ☐ the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):
 - ☐ the claims, or said claims Nos. are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed (*specify*).
 - ☒ no international search report has been established for the said claims Nos. 45-106
 - ☐ a meaningful opinion could not be formed without the sequence listing; the applicant did not, within the prescribed time limit:
 - ☐ furnish a sequence listing on paper complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.
 - ☐ furnish a sequence listing in electronic form complying with the standard provided for in Annex C of the Administrative Instructions, and such listing was not available to the International Preliminary Examining Authority in a form and manner acceptable to it.
 - ☐ pay the required late furnishing fee for the furnishing of a sequence listing in response to an invitation under Rules 13ter.1(a) or (b) and 13ter.2.
 - ☐ See separate sheet for further details

000209

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY

International application No.
PCT/US2010/054134

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>1</u>
	No: Claims	
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1, 3-5, 20-23, 26, 33, 35-40, 42, 44</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1, 3-5, 20-23, 26, 33, 35-40, 42, 44</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

000210

Claims

1. A process for production of ethanol by reduction of acetic acid comprising passing a gaseous stream comprising hydrogen and acetic acid in the vapor phase in a mole ratio of hydrogen to acetic acid of at least 4:1 at a temperature of between 225°C and 300°C over a hydrogenation catalyst comprising platinum and tin dispersed on a modified support, said modified support comprising a support material and an effective amount of a support modifier, selected from the group consisting of: (i) alkaline earth metal oxides, (ii) alkali metal oxides, (iii) alkaline earth metal metasilicates, (iv) alkali metal metasilicates, (v) zinc oxide, (vi) zinc metasilicate and (vii) precursors for (i)-(vi), and mixtures of (i)-(vii).
2. The process of claim 1, wherein the molar ratio of platinum to tin is from 1:2 to 2:1, preferably from 2:3 to 3:2.
3. The process of claim 1-2, wherein the support material is a siliceous support.
4. The process of claim 1-2, wherein the support material is selected from the group consisting of silica, iron oxide, alumina, titania, zirconia, magnesium oxide, carbon, graphite and mixtures thereof.
5. The process of any of the preceding claims, wherein the support modifier is chosen from the group consisting of oxides and metasilicates of sodium, potassium, magnesium, calcium, and zinc as well as precursors therefor and mixtures of the foregoing.
6. The process of any of the preceding claims, wherein:
 - a. platinum is present in an amount from 0.5% to 5% of the weight of the catalyst;
 - b. tin is present in an amount from 0.5 to 10%.
7. The process of any of the preceding claims, wherein surface area of the modified support is at least 100 m²/g, preferably at least 200 m²/g, most preferably at least 250 m²/g.
8. The process of any of the preceding claims, wherein the modified support comprises from 1% to 10% by weight of the support modifier.
9. The process of any of the preceding claims, wherein the amount of platinum is at least 0.75% by weight, preferably at least 1% by weight.
10. The process of any of the preceding claims, wherein the process is, conducted at a temperature of between 250°C and 300°C, wherein the modified support comprises from 2.5% to 10% by weight of calcium metasilicate.

000211

11. The process of any of the preceding claims, wherein the catalyst occupies a reactor volume and the gaseous stream comprising hydrogen and acetic acid in the vapor phase is passed through said reactor volume at a space velocity of at least 1000 hr^{-1} , preferably at least 2500 hr^{-1} , most preferably at least 5000^{-1} .

12. The process of any of the preceding claims, wherein (i) at least 80%, preferably at least 90% and acetic acid converted is converted to ethanol: (ii) less than 4%, preferably less than 2% of the acetic acid is converted to compounds other than compounds chosen from the group consisting of ethanol, acetaldehyde, ethyl acetate, and ethylene and mixtures thereof; and (iii) the activity of the catalyst declines by less than 10% when exposed to a vaporous mixture of acetic acid and hydrogen at a molar ratio of 10:1 at a pressure of 2 atm and a temperature of 275°C for a period of 336 hours or 500 hours.

13. A process for hydrogenating alkanoic acids comprising passing a gaseous stream comprising hydrogen and an alkanoic acid in the vapor phase over a hydrogenation catalyst comprising: a platinum group metal selected from the group consisting of platinum, palladium, rhenium and mixtures thereof on a support; and a metallic promoter selected the group consisting of tin, rhenium and mixtures thereof, the siliceous support being promoted with a redox promoter selected from the group consisting of: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 and Cr_2O_3 .

14. The process of claim 13, wherein the redox promoter is in an amount from 1% to 50% by weight of the catalyst.

15. The process of claims 13-14, wherein the platinum group metal is in an amount from 0.25% to 5% by weight of the catalyst.

16. The process of claims 13-15, wherein the metallic promoter is in an amount from 0.5% to 10% by weight of the catalyst.

17. The process of claims 13-16, wherein the platinum group metal to the metallic promoter molar ratio is from 1:10 to 2:1.

18. The process of claims 13-17, wherein at least 80% of the alkanoic acid is converted to ethanol, ethyl acetate, or mixtures thereof, and less than 4% of the alkanoic acid is converted to compounds other than compounds selected from the group consisting of ethanol, acetaldehyde, ethyl acetate, ethylene and mixtures thereof.

19. The process of claims 13-18, wherein the hydrogen to alkanoic acid molar ratio is at least 2:1, preferably at least 5:1.

000212

20. The process of claims 13-19, wherein the gaseous stream is passed over the hydrogenation catalyst at a temperature of between 125°C and 350°C, preferably between 225°C and 300°C.
21. The process of claims 13-20, wherein the support is selected from the group consisting of silica, calcium metasilicate and calcium metasilicate promoted silica.
22. The process of claim 21, wherein the calcium metasilicate promoted silica comprises from 1% to 10% calcium metasilicate, by weight of the catalyst.
23. The process of claims 13-20, wherein the support is selected from the group consisting of iron oxide, alumina, titania, zirconia, magnesium oxide, carbon, graphite and mixtures thereof.
24. The process of claims 13-22, wherein the catalyst occupies a reactor volume and the gaseous stream is passed through said reactor volume at a space velocity of at least 1000 hr⁻¹.
25. The process of claims 13-24, wherein the alkanoic acid is formed from methanol and carbon monoxide, wherein each of the methanol, the carbon dioxide, and the hydrogen for the hydrogenating step is derived from syngas.
26. The process of claim 25, wherein the syngas is derived from a carbon source selected from the group consisting of natural gas, oil, petroleum, coal, biomass, and combinations thereof.
27. The process of claims 13-26, wherein the surface area of the support is at least 150 m²/g.

000213

Clarke, Modet & Co

Conjunto de Reivindicaciones Corregidas

Catalizador Para la Producción de Etanol Mediante la Hidrogenación de Ácido Acético que Comprende el Soporte de silicio de Platino-Estaño

Referencia Celanese: AC-2008- 1004-CO-PCT[7]

Referencia RMSC: 342234-02039

Por favor reemplazar el conjunto de reivindicaciones presentadas originalmente con el siguiente conjunto de reivindicaciones:

REIVINDICACIONES

Como nuestra invención, reivindicamos:

1. Un proceso para la producción de etanol mediante la reducción de ácido acético que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor en una relación mol de hidrógeno a ácido acético de por lo menos 4: 1 en una temperatura entre 225° C y 300° C sobre un catalizador de hidrogenación que comprende platino y estaño disperso en un soporte modificado, dicho soporte modificado comprende un material de soporte y una cantidad efectiva de un modificador de soporte seleccionado del grupo que consiste de: (i) óxidos de metal alcalinotérreo, (ii) óxidos de metal alcalino, (iii) metasilicatos de metal alcalinotérreo, (iv) metasilicatos de metal alcalino, (v)

000214

óxido de zinc, (vi) metasilicato de zinc y (vii) precursores para (i)-(vi), y mezclas de (i)-(vii).

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la relación molar de platino a estaño es de 1:2 a 2: 1, preferiblemente de 2:3 a 3:2.
3. El proceso de la reivindicación 1-2, en donde el soporte material es un soporte silicio.
4. El proceso de la reivindicación 1-2, en donde el soporte material se selecciona del grupo que consiste de sílice, óxido de hierro, alúmina, titanio, zirconio, óxido de magnesio, carbono, grafito y mezclas de los mismos.
5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, y zinc así como también precursores de los mismos y mezclas de los anteriores.
6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde:
 - a. el platino está presente en una cantidad de 0.5 % a 5% del peso del catalizador; y

000215

b. el estaño está presente en una cantidad de 0.5 a 10%.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el área de superficie del soporte modificado es por lo menos 100 m²/g, preferiblemente por lo menos 200 m²/g, más preferiblemente por lo menos 250 m²/g.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el soporte modificado comprende de 1% a 10% en peso del modificador de soporte.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de platino es por lo menos 0.75% en peso, preferiblemente por lo menos 1 % en peso.
10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el proceso se conduce a una temperatura entre 250° C y 300° C, en donde el soporte modificado comprende de 2.5% a 10% en peso de metasilicato de calcio.
11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa que comprende hidrógeno y ácido acético en la fase de vapor se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos

000216

1000 hr^{-1} , preferiblemente por lo menos 2500 hr^{-1} , más preferiblemente por lo menos 5000 hr^{-1} .

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde (i) por lo menos 80%, preferiblemente por lo menos 90% del ácido acético convertido se convierte a etanol: (ii) menos de 4%, preferiblemente menos de 2% del ácido acético se convierte a compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, y etileno y mezclas de los mismos; y (iii) la actividad del catalizador declina mediante menos de 10% cuando se expone a una mezcla vaporosa de ácido acético e hidrógeno en una relación molar de 10: 1 en una presión de 2 atm y una temperatura de 275° C durante un periodo de 336 horas o 500 horas.
13. Un proceso para hidrogenar ácidos alcanoicos que comprende pasar una corriente gaseosa que comprende hidrógeno y un ácido alcanoico en la fase de vapor sobre un catalizador de hidrogenación que comprende: un metal del grupo del platino seleccionado del grupo que consiste de platino, paladio, renio y mezclas de los mismos en un soporte; y un promotor metálico seleccionado del grupo que consiste de estaño, renio y mezclas de los mismos, el soporte de silicio se promueve con un promotor de reducción y oxidación seleccionado del grupo que consiste de: WO_3 ; MoO_3 ; Fe_2O_3 y Cr_2O_3 .

000217

14. El proceso de la reivindicación 13, en donde el promotor de reducción y oxidación está en una cantidad de 1% a 50% en peso del catalizador.
15. El proceso de las reivindicaciones 13-14, en donde el metal del grupo del platino está en una cantidad de 0.25% a 5% en peso del catalizador.
16. El proceso de las reivindicaciones 13- 15, en donde el promotor metálico está en una cantidad de 0.5% a 10% en peso del catalizador.
17. El proceso de las reivindicaciones 13-16, en donde el metal del grupo del platino a la relación molar del promotor metálico es de 1 : 10 a 2: 1.
18. El proceso de las reivindicaciones 13 - 17, en donde por lo menos 80% del ácido alcanoico se convierte a etanol, acetato de etilo, o mezclas de los mismos, y menos de 4% del ácido alcanoico se convierte a los compuestos diferentes a los compuestos seleccionados del grupo que consiste de etanol, acetaldehído, acetato de etilo, etileno y mezclas de los mismos.
19. El proceso de las reivindicaciones 13 - 18, en donde la relación molar del ácido alcanoico a hidrógeno es por lo menos 2: 1, preferiblemente por lo menos 5: 1.

000218

20. El proceso de las reivindicaciones 13 - 19, en donde la corriente gaseosa se pasa sobre el catalizador de hidrogenación en una temperatura entre 125°C y 350°C , preferiblemente entre 225°C y 300°C .
21. El proceso de las reivindicaciones 13 - 20, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste de sílice, metasilicato de calcio y metasilicato de calcio promovido por sílice.
22. El proceso de la reivindicación 21, en donde el metasilicato de calcio promovido por sílice comprende de 1% a 10% metasilicato de calcio, en peso del catalizador.
23. El proceso de las reivindicaciones 13 - 20, en donde el soporte se selecciona del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, titanio, zirconio, óxido de magnesio, carbono, grafito y mezclas de los mismos.
24. El proceso de las reivindicaciones 13 - 22, en donde el catalizador ocupa un volumen de reactor y la corriente gaseosa se pasa a través de dicho volumen de reactor a una velocidad espacial de por lo menos 1000 hr^{-1} .
25. El proceso de las reivindicaciones 13 - 24, en donde el ácido alcanóico se forma de metanol y monóxido de carbono, en donde cada uno del metanol, el dióxido de carbono, y el

000219

hidrógeno para la etapa de hidrogenación se deriva de gas de síntesis.

26. El proceso de la reivindicación 25, en donde el gas de síntesis se deriva de una fuente de carbono seleccionada del grupo que consiste de gas natural, petróleo, petróleo, carbón, biomasa, y combinaciones de los mismos.
27. El proceso de las reivindicaciones 13-26, en donde el área de superficie del soporte es por lo menos 150 m²/g.

000220

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
12 May 2011 (12.05.2011)

(10) International Publication Number
WO 2011/056595 A1

PCT

(51) International Patent Classification:

B01J 21/16 (2006.01) B01J 23/656 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) C07C 29/149 (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01) C07C 31/08 (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/054134

(22) International Filing Date:

26 October 2010 (26.10.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

12/588,727 26 October 2009 (26.10.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
[US/US]; 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234
(US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **WEINER, Heiko**
[DE/US]; 4827 Baywood Drive, Pasadena, Texas 77059
(US). **JOHNSTON, Victor J.** [US/US]; 3234 Pleasant
Cove Court, Houston, Texas 77059 (US). **POTTS, John**

L. [US/US]; 1088 Red Elm Lane, Angleton, Texas 77515
(US). **JEVTIC, Radmila** [RS/US]; 4300 Bay Area Blvd.,
Apt. #1324, Houston, Texas 77058 (US).

(74) Agents: **FREDLAKE, Keith et al.**; Katten Muchin
Rosenman LLP, 2900 K Street, NW, Suite 200, Washing-
ton, District of Columbia 20007-5118 (US).

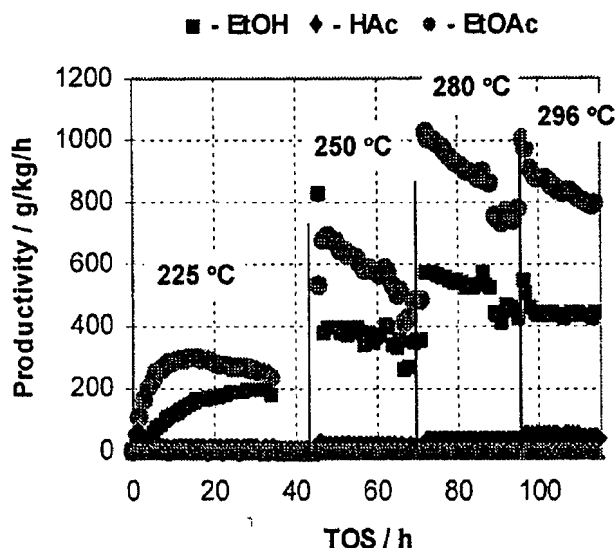
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Continued on next page]

(54) Title: CATALYST FOR THE PRODUCTION OF ETHANOL BY HYDROGENATION OF ACETIC ACID COMPRISING PLATINUM -TIN ON SILICACEOUS SUPPORT

Figure 1



(57) Abstract: A process for selective formation of ethanol from acetic acid includes contacting a feed stream containing acetic acid and hydrogen at an elevated temperature with catalyst comprising platinum and tin on a high surface area silica promoted with calcium metasilicate. Selectivities to ethanol of over 85% are achieved at 280°C with catalyst life in the hundreds of hours.

WO 2011/056595 A1

000221

WO 2011/056595 A1



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments (Rule 48.2(h))

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

000222



No. 12-067982- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:40:52 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 222

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐