

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 604**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/149** (2006.01)  
**C07C 29/151** (2006.01)  
**C07C 31/04** (2006.01)  
**C07C 31/08** (2006.01)  
**C07C 67/37** (2006.01)  
**C07C 69/14** (2006.01)  
**C07C 41/09** (2006.01)  
**C07C 43/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2008 E 08862092 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2225195**

54 Título: **Procedimiento para la conversión de un alcohol o alcoholes en un alcohol o alcoholes con una cadena de carbonos incrementada**

30 Prioridad:

**17.12.2007 EP 07254901**

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

**27.06.2013**

73 Titular/es:

**BP P.L.C. (100.0%)  
1 ST. JAMES'S SQUARE  
LONDON SW1Y 4PD, GB**

72 Inventor/es:

**DANIEL, BERIAN, JOHN;  
GRACEY, BENJAMIN, PATRICK y  
SUNLEY, JOHN, GLENN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 409 604 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la conversión de un alcohol o alcoholes en un alcohol o alcoholes con una cadena de carbonos incrementada.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la conversión de un alcohol o alcoholes en un alcohol o alcoholes superiores. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes a partir de gas de síntesis.

10 En particular, la presente invención se refiere a la producción de un alcohol o alcoholes a partir de una materia prima carbonosa; en donde la materia prima carbonosa se convierte en primer lugar en gas de síntesis que a continuación se convierte en un éster o ésteres de carboxilato de alquilo que a continuación se hidrogenan para producir un alcohol o alcoholes.

En los últimos años la utilización y la demanda incrementadas de alcoholes tales como metanol, etanol y alcoholes superiores ha conducido a un mayor interés en procedimientos relacionados con la producción de alcoholes. Dichos alcoholes se pueden producir mediante la fermentación de, por ejemplo, azúcares y/o materiales celulósicos.

15 Alternativamente, los alcoholes, tales como etanol, se pueden producir a partir de gas de síntesis. Gas de síntesis se refiere a una combinación de  $H_2$  y óxidos de carbono producida en una planta de gas de síntesis a partir de una fuente de carbono tal como gas natural, líquidos petrolíferos, biomasa y otros materiales carbonosos que incluyen hulla, plásticos reciclados, residuos municipales o cualquier material orgánico. Así, el alcohol y los derivados de alcohol pueden proporcionar rutas no basadas en petróleo para la producción de productos químicos y combustibles valiosos.

20 Generalmente, la producción de alcoholes, por ejemplo metanol, tiene lugar a través de tres etapas de procesamiento: preparación de gas de síntesis, síntesis de metanol y purificación de metanol. En la etapa de preparación de gas de síntesis, se puede emplear una fase adicional en la que se trata el material de alimentación, p. ej. la materia prima se purifica para retirar azufre y otros venenos de catalizador potenciales antes de convertirse en gas de síntesis. Este tratamiento también se puede efectuar después de la preparación del gas de síntesis; por ejemplo, cuando se emplea biomasa o hulla.

30 La reacción para producir un alcohol o alcoholes a partir de gas de síntesis generalmente es exotérmica. Se cree que la formación de alcoholes  $C_2$  y  $C_{2+}$  avanza a través de la formación de metanol para catalizadores de metanol modificados y catalizadores de sulfuro de cobalto y molibdeno. Sin embargo, la producción de metanol está limitada por el equilibrio y así requiere altas presiones a fin de alcanzar rendimientos viables. De ahí que se pueda utilizar presión para incrementar el rendimiento, ya que la reacción que produce metanol exhibe una disminución en el volumen, según se divulga en US 3326956.

35 Un catalizador de síntesis de metanol basado en cobre de baja presión está disponible comercialmente de proveedores tales como BASF, Johnson Matthey y Haldor-Topsoe. Los rendimientos de metanol a partir de catalizadores basados en cobre están generalmente por encima de 99,5% de  $CO+CO_2$  convertidos presentes. El agua es un subproducto de la conversión de  $CO_2$  en metanol y la conversión de  $CO$ , gas de síntesis, en oxigenados  $C_2$  y  $C_{2+}$ . En presencia de un catalizador activo de desplazamiento de agua-gas, tal como un catalizador para metanol o un catalizador de cobalto-molibdeno, el agua se equilibra con el  $CO$  para dar  $CO_2$  y  $H_2$ . Un documento titulado "Selection of Technology for Large Methanol Plants", de Helge Holm-Larsen, presentado en la 1994 World Methanol Conference, 30 nov.-1 dic. 1994, en Ginebra, Suiza, revisa los avances en la producción de metanol y muestra cómo una reducción adicional en los costes de producción de metanol dará como resultado la construcción de plantas muy grandes con capacidades que llegan a 10.000 t al día.

Otros procedimientos para la producción de un alcohol o alcoholes  $C_2$  y  $C_{2+}$  incluyen los procedimientos descritos posteriormente en la presente memoria.

45 WO 8303409 describe un procedimiento mediante el cual se produce etanol mediante la carbonilación de metanol mediante la reacción con  $CO$  en presencia de un catalizador de carbonilación para formar ácido etanoico que a continuación se convierte en un éster de etanolato seguido por la hidrogenolisis del éster de etanoato formado para dar etanol o una mezcla de etanol y otro alcohol que se puede separar mediante destilación. La carbonilación se puede efectuar utilizando una mezcla de  $CO/H_2$  y la hidrogenolisis se puede efectuar de forma similar en presencia de  $CO$ , conduciendo a la posibilidad de hacer circular gas entre las zonas de carbonilación e hidrogenolisis con gas de síntesis, preferiblemente una mezcla molar de  $H_2:CO$  2:1 que se utiliza como gas de composición.

US 4122110 se refiere a un procedimiento para fabricar alcoholes, particularmente alcoholes primarios saturados lineales, haciendo reaccionar  $CO$  con  $H_2$  a una presión entre 2 y 25 MPa y una temperatura entre 150 y 400°C, en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador contiene al menos 4 elementos esenciales: (a)

cobre (b) cobalto (c) al menos un elemento M seleccionado de cromo, hierro, vanadio y manganeso, y (d) al menos un metal alcalino.

5 US 4831060 se refiere a la producción de alcoholes mixtos a partir de CO y H<sub>2</sub> gaseosos utilizando un catalizador, opcionalmente con un cocatalizador, en donde los metales del catalizador son molibdeno, volframio o renio, y los metales del cocatalizador son cobalto, níquel o hierro. El catalizador está promovido con un catalizador de Fischer-Tropsch como un metal de la serie alcalina o alcalinotérrea o una cantidad menor de torio y se trata adicionalmente mediante sulfurización. La composición de la fracción de alcoholes mixtos se puede seleccionar seleccionando la extensión de contacto íntimo entre los componentes catalíticos.

10 Journal of Catalysis, 1988, 114, 90-99 divulga un mecanismo de formación de etanol a partir de gas de síntesis sobre CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de etanol a partir de CO y H<sub>2</sub> sobre un catalizador para metanol de CuO/ZnO se estudia en un microrreactor de lecho fijo midiendo la distribución isotópica del carbono en el etanol obtenido como producto cuando se añadía a la alimentación metanol <sup>13</sup>C enriquecido isotópicamente.

15 US 4.454.358 divulga un procedimiento continuo para la producción de etanol a través de la carbonilación de metanol, al (a) carbonilar metanol, en un reactor R, en presencia de un complejo carbonílico de un metal del grupo VIII de la tabla periódica y de un compuesto halogenado, (b) separar, en una columna de destilación D1, la descarga del reactor, en una fracción superior que comprende acetato de metilo, metanol, éter dimetílico y un compuesto organohalogenado, y en una fracción inferior que comprende agua, cantidades pequeñas de ácido acético y el catalizador, si el último no está en un lecho fijo, ajustándose el tiempo de permanencia de modo que la mayor parte del ácido acético reaccione con el metanol presente para dar acetato de metilo, (c) separar la fracción superior procedente de D1, en una columna de destilación D2, en una fracción superior que comprende pequeñas cantidades de acetato de metilo, metanol, éter dimetílico y el compuesto organohalogenado, y una fracción inferior que comprende acetato de metilo y metanol, y reciclar la fracción superior al reactor R, (d) separar por destilación, a través de la parte superior de la columna de destilación D3, la mayor parte del agua procedente de la fracción inferior procedente de D1 y retirar el agua de la circulación, y reciclar al reactor R la fracción inferior que consiste en pequeñas cantidades de agua, ácido acético y el catalizador, (e) utilizar hidrógeno para hidrogenar, en el reactor de hidrogenación H, la fracción inferior procedente de D2, de un modo convencional, para dar una mezcla de metanol y etanol, y (f) separar la mezcla en etanol y metanol en una columna de destilación D4, y reciclar el metanol al reactor R.

30 US 4.831.060 divulga un procedimiento para producir selectivamente alcoholes mixtos a partir de gas de síntesis que comprende poner en contacto una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono con una cantidad catalítica de un catalizador en donde el catalizador es de componentes de

(1) un metal catalíticamente activo de molibdeno, volframio o renio, en forma libre o combinada;

(2) un metal cocatalítico de cobalto, níquel o hierro, en forma libre o combinada;

(3) un promotor de Fischer-Tropsch; y

35 (4) un soporte opcional;

dichos componentes combinados mediante mezcladura en seco, mezclando como una pasta húmeda, impregnación en húmedo o, si el primer componente es renio, coprecipitación, y a continuación se sulfura, bajo condiciones suficientes para formar dicho producto en al menos 20 por ciento en peso de selectividad de carbono libre de CO<sub>2</sub>.

40 WO 2007/117590 A2 divulga un método para producir etanol a partir de gas de síntesis que comprende las etapas de proporcionar gas de síntesis; hidrógeno; hacer reaccionar un catalizador y un promotor con el metanol, monóxido de carbono e hidrógeno para producir una mezcla que comprende acetato de metilo, hidrógeno, metanol, ácido acético y agua; separar la mezcla para separar el promotor, una mezcla de acetato de metilo y metanol, y una mezcla de ácido acético y agua; añadir hidrógeno a la mezcla de acetato de metilo y metanol y hacer reaccionar la mezcla con un catalizador de hidrogenación para producir etanol. WO 2007/117590 A2 también divulga un procedimiento que convierte gas de síntesis en etanol. El gas de síntesis se convierte en una mezcla de metanol, monóxido de carbono e hidrógeno; la mezcla de metanol y monóxido de carbono se hace reaccionar utilizando un catalizador para producir ácido acético y monóxido de carbono, el ácido acético se hace reaccionar con etanol en presencia de un catalizador para producir una mezcla que comprende acetato de etilo y agua; y el acetato de etilo se hace reaccionar con el hidrógeno utilizando un catalizador de hidrogenación para producir etanol.

50 US 2006/252959 A1 divulga un procedimiento para producir un producto que comprende un éster alquílico inferior de un ácido carboxílico alifático inferior, que comprende hacer reaccionar un éter alquílico inferior con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende mordenita y/o ferrierita bajo condiciones sustancialmente anhidras.

5 Como la importancia de los alcoholes siempre está creciendo en el mundo actual, se necesita y desea producir alcoholes con una eficacia de carbonos superior, una conversión superior y una selectividad mejorada a partir de una materia prima carbonosa. De ahí que la presente invención proporcione un procedimiento que permita producir alcoholes a partir de un materia prima carbonosa, con eficacia de carbonos mejorada, una selectividad superior y, en particular, con una conversión más eficaz en etanol.

La Figura 1 representa una realización de un esquema de procedimiento según la presente invención, en donde las referencias corresponden a las usadas en la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

10 Para el propósito de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, el término 'homologación' se utiliza para describir el procedimiento por el que un alcohol con n átomos de carbono (p. ej. metanol) entra en el procedimiento global y un alcohol que contiene n+1 átomos de carbono (p. ej. etanol) sale del procedimiento global.

15 Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, los "ésteres alquílicos" son una clase de compuestos químicos y grupos funcionales y consisten en un ácido carboxílico en el que al menos un grupo -OH (hidroxi) se reemplaza por un grupo -O-alquilo (alcoxi); los ésteres alquílicos producidos según la presente invención son preferiblemente etanoato de metilo, etanoato de etilo, propanoato de metilo, propanoato de etilo, butanoato de propilo y/o pentanoato de butilo.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento para la homologación de un alcohol o alcoholes, caracterizado por las siguientes etapas:

1. introducir un alcohol o alcoholes en una unidad de eterificación para producir un éter o éteres alquílicos,
- 20 2. introducir al menos una parte del éter o los éteres alquílicos procedentes de la etapa 1, junto con CO y opcionalmente H<sub>2</sub>, en una unidad de carbonilación, en presencia de un catalizador de carbonilación homogéneo o heterogéneo ácido, para producir un éster o ésteres alquílicos,
3. introducir al menos una parte del éster o los ésteres alquílicos procedentes de la etapa 2, junto con H<sub>2</sub>, en una unidad de hidrogenación, para producir un alcohol o alcoholes homologados,
- 25 4. opcionalmente reciclar al menos una parte del alcohol o los alcoholes homologados procedentes de la etapa 3 a la unidad de eterificación de la etapa 1, y
5. recuperar un alcohol o alcoholes de la unidad de hidrogenación de la etapa 3.

En donde el alcohol o los alcoholes introducidos en la unidad de eterificación (es decir en la etapa 1) se pueden producir mediante cualquier método apropiado conocido por los expertos en la técnica, p. ej. a través de fermentación (descrita anteriormente en la presente memoria).

30 Para los propósitos de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas, los siguientes términos se definen posteriormente en la presente memoria:

- 35 - La 'temperatura del punto de rocío' es una temperatura umbral, por ejemplo, para un componente puro dado o una mezcla de componentes, a una presión dada, si la temperatura del sistema se eleva por encima de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como una gas seco. Asimismo, por debajo de la temperatura del punto de rocío, la mezcla existirá como un vapor que contiene algo de líquido.
- 'Gas' y/o 'fase gaseosa' se definen como un componente puro, o una mezcla de componentes, que están por encima de la temperatura del punto de rocío.
- 'La velocidad espacial horaria del gas' (GHSV) se define como el volumen de gas alimentado por unidad de volumen de catalizador por hora, a temperatura (0°C) y presión (0,101325 MPa) estándar.
- 40 - 'La velocidad espacial horaria del líquido' (LHSV) se define como el volumen de líquido alimentado por unidad de volumen de catalizador por hora.

45 La invención descrita anteriormente en la presente invención tiene aplicación para la homologación de materias primas derivadas de petróleo y biomasa existentes, a saber alcoholes, pero también se puede utilizar para homologar éteres y ésteres. La utilidad del procedimiento se puede ampliar adicionalmente incluyendo una etapa de procesamiento más, por ejemplo los ácidos carboxílicos se pueden homologar añadiendo un estadio de esterificación para convertirlos en un producto intermedio de éster adecuado. De forma similar, las olefinas se pueden homologar mediante este procedimiento añadiendo un estadio de hidratación para generar una materia

prima de alcohol. En particular, esta invención encuentra aplicación en la generación de combustibles y materias primas petroquímicas mejorados. Por ejemplo, la homologación de metanol mediante un paso a través del procedimiento descrito puede dar etanol, una valiosa materia prima de combinación para gasolinas. Adicionalmente, un paso adicional (reciclado de metanol y algo de etanol) a través del procedimiento descrito anteriormente en la presente memoria puede generar n-propanol, un material con propiedades de combinación para gasolinas (p. ej. valor calorífico y presión de vapor) superiores. El paso de n-propanol a través del procedimiento descrito anteriormente en la presente memoria da butanol o butanoles que tienen propiedades deseables como componentes de combinación para gasolinas y como productos intermedios en productos químicos y combustibles, p. ej. el éter di-n-butílico tiene un alto índice de cetano para combinación. El alcohol de partida, según se describe, no necesita ser solamente metanol sino que puede incluir otros alcoholes y mezclas tales como bioetanol u otros bioalcoholes (p. ej. metanol, etanol, propanol y butanol). La utilización de bioalcoholes en este procedimiento es ventajosa ya que la homologación mejorará en general las propiedades de combinación de los alcoholes en combustibles y de ese modo mejorará las propiedades de combustibles combinados y así permitirá la incorporación de niveles superiores de materias primas renovables que los posibles de otro modo. Esto es ventajoso en un ambiente en el que sean objetivos importantes las emisiones de efecto invernadero reducidas y la sostenibilidad mejorada. Este procedimiento también puede dar directamente derivados valiosos de alcoholes tales como éter dibutílico, éter etilpentílico que podría encontrar aplicación como un componente de combinación para gasóleos, y productos químicos valiosos tales como propanoato de propilo y etanoato de etilo (disolventes valiosos) e isobutanol, un precursor para el isobuteno.

Las materias primas de alcohol se pueden obtener a partir de gas de síntesis mediante métodos previamente descritos en este documento. Estas materias primas también se pueden obtener mediante la hidratación de olefinas, en cuyo caso las olefinas superiores dan alcoholes secundarios y terciarios, p. ej. el propeno da predominantemente isopropanol y el isobuteno dará t-butanol. Fuentes típicas de tales corrientes de olefina incluyen el craqueo catalítico de hidrocarburos como se pone en práctica comúnmente en refinerías de petróleo, los procedimientos de metanol hasta olefina (MTO) y oxigenado hasta olefina (OTO), y reacciones de dismutación. Así, incluyendo un estadio de hidratación o un estadio de adición de alcohol (en cuyo caso se obtiene una materia prima de éter), estas corrientes de subproductos se pueden emplear útilmente.

El procedimiento es particularmente ventajoso para estas materias primas ya que produce, para olefinas C<sub>3</sub> y superiores, productos de alcohol primario ramificado deseables no obtenibles mediante la hidratación directa de la olefina correspondiente. Por ejemplo, el propeno se puede convertir en isobutanol y el butanol terciario (2-metilpropan-2-ol) en 2,2-dimetilpropan-1-ol.

La presente invención también se refiere a un procedimiento para la conversión de una materia prima carbonosa en un alcohol o alcoholes, en el que la materia prima carbonosa se convierte en primer lugar en gas de síntesis; que posteriormente se convierte en un alcohol o alcoholes homologados, caracterizado por las siguientes etapas:

1. introducir una materia prima carbonosa en una unidad de generación de gas de síntesis, a fin de producir una mezcla de óxido u óxidos de carbono y H<sub>2</sub> (gas de síntesis),
2. introducir al menos una parte del óxido o los óxidos de carbono y H<sub>2</sub>, procedentes de la etapa 1, en una unidad de síntesis de alcohol, para producir un alcohol o alcoholes,
3. introducir al menos una parte del alcohol o los alcoholes procedentes de la etapa 2 en una unidad de eterificación para producir un éter o éteres alquílicos,
4. introducir al menos una parte del éter o los éteres alquílicos procedentes de la etapa 3, junto con CO y opcionalmente H<sub>2</sub>, en una unidad de carbonilación, en presencia de un catalizador de carbonilación homogéneo o heterogéneo ácido, para producir un éster o ésteres alquílicos,
5. introducir al menos una parte del éster o los ésteres alquílicos procedentes de la etapa 4, junto con H<sub>2</sub>, en una unidad de hidrogenación, para producir un alcohol o alcoholes homologados,
6. opcionalmente reciclar al menos parte del alcohol o los alcoholes homologados procedentes de la etapa 5 a la unidad de eterificación de la etapa 3, y
7. recuperar el alcohol o los alcoholes buscados de la unidad de hidrogenación de la etapa 5.

Según un aspecto de la presente invención, la materia prima de gas de síntesis, una mezcla de óxido u óxidos de carbono y H<sub>2</sub>, que se utiliza para producir la corriente de alimentación de metanol, se produce preferiblemente a partir de una materia prima carbonosa.

La materia prima carbonosa es preferiblemente un material tal como biomasa, plástico, nafta, colas de refinería, gas

de síntesis bruto (procedente de gasificación de hulla subterránea o gasificación de biomasa), gas de escape de hornos de fundición, residuos municipales, metano de capas de hulla, hulla y/o gas natural, siendo las fuentes preferidas la hulla y el gas natural. Para un experto en la técnica también se puede utilizar una combinación de fuentes, por ejemplo hulla y gas natural, para incrementar ventajosamente la relación de  $H_2$  a carbono.

- 5 El gas natural contiene una gama de hidrocarburos (p. ej. alcanos  $C_1-C_3$ ), en la que predomina el metano. Además de esto, el gas natural habitualmente contendrá nitrógeno,  $CO_2$  y compuestos de azufre. Preferiblemente, el contenido de nitrógeno de la materia prima es menor de 40% en moles, más preferiblemente menor de 10% en moles y lo más preferiblemente menor de 2% en moles.

10 Se conocen bien procedimientos para producir gas de síntesis, en una planta de gas de síntesis. Cada método tiene sus ventajas y desventajas, y la elección de utilizar un procedimiento de reformado particular sobre otro está gobernada por consideraciones económicas y de las corrientes de alimentación disponibles, así como por el deseo de obtener la relación molar  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$  óptima en el gas de síntesis resultante que sea adecuada para un procesamiento químico adicional. Un análisis de tecnologías de producción de gas de síntesis disponibles se proporciona tanto en Hydrocarbon Processing, 1999, 78:4, 87-90 y 92-93 como en Petroleum Techniques, 1998, 415, 86-93.

15 También se sabe que el gas de síntesis se puede obtener mediante la oxidación parcial catalítica de material hidrocarbonoso en un reactor microestructurado según se ejemplifica en IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology, ed. W. Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, páginas 187-196. Alternativamente, el gas de síntesis se puede obtener mediante una oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto de materias primas hidrocarbonosas según se describe en EP 0303438. El gas de síntesis también se puede obtener a través de un procedimiento de 'reformador compacto' según se describe en Hydrocarbon Engineering, 2000, 5:5, 67-69; Hydrocarbon Processing, 2000, 79:9, 34; Today's Refinery, 2000, 15:8, 9; WO 9902254 y WO 0023689.

20 Típicamente, para la producción de gas de síntesis comercial, la presión a la que se produce el gas de síntesis desde un reformador de vapor de agua varía de aproximadamente 0,1 a 10 MPa, preferiblemente de 2 a 3 MPa y las temperaturas a las que el gas de síntesis sale del reformador varían de aproximadamente 700 a 1000°C. Asimismo, para la producción de gas de síntesis comercial, la presión a la que se produce el gas de síntesis desde un reformador autotérmico varía de aproximadamente 0,1 a 10 MPa, preferiblemente de 2 a 5 MPa, y las temperaturas a las que el gas de síntesis sale del reformador varían de aproximadamente 700 a 1300°C. Cuando las altas temperaturas son necesarias a fin de producir un equilibrio favorable para la producción del gas de síntesis, y para evitar problemas de metalurgia asociados con el espolvoreo de carbono. El gas de síntesis contiene una relación molar de  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$  que varía de 0,8 a 3,0, que depende de la materia o materias primas carbonosas y el método de reformado utilizado. Por ejemplo, cuando se utiliza gas natural como la materia prima carbonosa para el reformado con vapor de agua, el gas de síntesis obtenido tiene habitualmente una relación de  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$  máxima de 3,0. Sin embargo, cuando se utiliza gas natural como la materia prima carbonosa para el reformado autotérmico, el gas de síntesis obtenido tiene habitualmente una relación de  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$  de 1,5.

25 Según una realización preferida de la presente invención, la relación molar,  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$ , de la corriente de gas de síntesis que sale de la unidad o unidades de generación de gas de síntesis es mayor de 1,6, más preferiblemente mayor de 1,8 y lo más preferiblemente mayor de 2,0. Preferiblemente, la relación molar,  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$ , de dicha corriente de gas de síntesis que sale de la unidad o unidades de generación de gas de síntesis es menor de 3,0, preferiblemente menor de 2,75, más preferiblemente menor de 2,4 y lo más preferiblemente menor de 2,2.

30 Aunque el objetivo de la presente invención es homologar alcoholes para producir alcoholes superiores, es obvio para el experto en la técnica que la presente invención también puede permitir buscar productos adicionales, tales como éteres alquílicos y/o ésteres alquílicos y/o ácidos carboxílicos, junto con dichos alcoholes, en donde estos productos adicionales mencionados están presentes como productos intermedios y/o precursores en el procedimiento de la presente invención. Cuando se buscan los productos de éster y/o ácido, entonces la  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$  del gas de síntesis requerido es preferiblemente menor que los valores susodichos.

35 Según otra realización de esta invención, cuando la materia prima carbonosa utilizada para la generación de gas de síntesis no es un hidrocarburo alifático (p. ej. hulla, material aromático, biomasa), la relación molar  $(H_2-CO_2):(CO+CO_2)$  del gas de síntesis de salida se ajusta preferiblemente al valor buscado mediante la adición de  $H_2$  o la retirada de  $CO_2$ .

40 El  $CO_2$  se puede retirar mediante la utilización de un método de separación simple, y sin embargo eficaz, conocido por los expertos en la técnica, por ejemplo, un "método de separación con membrana". Tales tecnologías de membrana se pueden encontrar en 'Purification and Recovery Options for Gasification' D. J. Kubek, E. Polla, F. P. Wilcher, UOP, 1996.

Alternativamente, el CO<sub>2</sub> se puede recuperar y retirar mediante cualesquiera método o métodos adecuados conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, haciendo reaccionar con aminas; realizando un lavado con metanol (es decir, el procedimiento RECTISOL) y/o utilizando carbonato potásico caliente (p. ej. el procedimiento BENFIELD).

5 Según una realización preferida de la presente invención, la corriente de salida obtenida del reactor de gas de síntesis (p. ej. utilizando un reformador de vapor de agua) comprende esencialmente una mezcla de óxido u óxidos de carbono y H<sub>2</sub>. También puede comprender agua, nitrógeno y trazas de hidrocarburos no convertidos (p. ej. alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).

10 Según una realización preferida de la presente invención, durante la generación de gas de síntesis, se puede emplear un estadio adicional por el que la materia prima se purifica en primer lugar para retirar azufre y otros venenos de catalizador potenciales (tales como haluros o metales, p. ej. mercurio) antes de convertirse en gas de síntesis; alternativamente, este tratamiento también se puede realizar después de la preparación del gas de síntesis, por ejemplo, cuando se utilizan hulla o biomasa.

15 Según una realización de la presente invención, al menos parte de dicha corriente de gas de síntesis se introduce a continuación en una unidad de síntesis de alcohol, a fin de producir una corriente que comprende alcohol o alcoholes. Preferiblemente, la relación molar, (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>):(CO+CO<sub>2</sub>), de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis alimentada a la unidad de síntesis de alcohol es mayor de 1,6, más preferiblemente mayor de 1,8 y lo más preferiblemente mayor de 2,0. Preferiblemente, la relación molar, (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>):(CO+CO<sub>2</sub>), de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis alimentada a la unidad de síntesis de alcohol es menor de 3,0, más preferiblemente menor de 2,5 y lo más preferiblemente menor de 2,2.

20 Cuando la unidad de síntesis de alcohol se utiliza para producir metanol, preferiblemente se hace funcionar a una temperatura de más de 200°C, más preferiblemente más de 220°C y lo más preferiblemente más de 240°C; y preferiblemente menos de 310°C, más preferiblemente menos de 300°C y lo más preferiblemente menos de 290°C. Asimismo, se hace funcionar a una presión preferiblemente de más de 2 MPa y lo más preferiblemente más de 5 MPa; y preferiblemente menos de 10 MPa y lo más preferiblemente menos de 9 MPa. De hecho, puesto que la síntesis de metanol es una reacción exotérmica, la temperatura de funcionamiento elegida está gobernada por una ponderación de promoción de la reacción directa (es decir no afectar adversamente al equilibrio) y ayuda a la velocidad de conversión (es decir una productividad superior).

Los catalizadores utilizados para la síntesis de metanol en particular se pueden dividir en dos grupos:

- 30 i. los catalizadores de cinc de alta presión, compuestos por cinc y un promotor; y
- ii. catalizadores de cobre de baja presión, compuestos por óxido de cinc, óxido de cobre y un promotor.

De ahí que, según una realización preferida de la presente invención, un catalizador de síntesis de metanol preferido sea una mezcla de cobre, óxido de cinc y un promotor tal como cromia o alúmina. Bajo las condiciones de funcionamiento susodichas, estas mezclas mencionadas pueden catalizar la producción de metanol a partir de CO y H<sub>2</sub> con una alta selectividad.

40 Cuando la unidad de síntesis de alcohol se utiliza para producir una mezcla de alcoholes, tales como metanol, etanol, propanol o propanoles (n-propanol con bajas cantidades de isopropanol) y butanol o butanoles (n-butanol e isobutanol), las condiciones de funcionamiento de la unidad de síntesis de alcoholes pueden variar dependiendo del catalizador empleado. Catalizadores adecuados incluyen catalizadores de síntesis de metanol modificados, catalizadores de Fischer-Tropsch modificados, catalizadores de óxidos metálicos mixtos, catalizadores basados en rodio y catalizadores basados en sulfuro de molibdeno.

45 Según una realización preferida de la presente invención, la unidad de síntesis de alcohol puede ser cualquier reactor que sea adecuado para producir alcohol, por ejemplo un reactor de lecho fijo, que se puede hacer funcionar con o sin equipos de intercambio de calor externos, p. ej. un reactor multitubular; o un reactor de lecho fluidizado; o un reactor hueco.

50 Se prefieren los catalizadores basados en sulfuro de molibdeno; estos se pueden modificar mediante un promotor. El promotor o los promotores se pueden añadir como sales durante la preparación del catalizador; el promotor o los promotores preferidos son iones potasio y se derivan de una sal de potasio, tal como carbonato o etanoato potásico. Las cargas preferidas de iones potasio por molibdeno están comprendidas entre 0,7 y 1,5, lo más preferiblemente entre 1,0 y 1,4.

El catalizador preferido para la síntesis de alcoholes, según la presente invención, es un catalizador basado en sulfuro de molibdeno que contiene cobalto, estando comprendida preferiblemente la relación de cobalto a molibdeno

entre 0,5 y 3,0, más preferiblemente entre 0,5 y 1,0 y lo más preferiblemente entre 0,5 y 0,9.

5 Cuando se emplean catalizadores basados en sulfuro de molibdeno, la unidad de síntesis de alcohol se hace funcionar preferiblemente a una temperatura de más de 150°C, preferiblemente más de 250°C y lo más preferiblemente más de 280°C; y menos de 400°C, preferiblemente menos de 350°C y lo más preferiblemente menos de 320°C. Asimismo, se hace funcionar a una presión de más de 2 MPa y preferiblemente más de 8 MPa; y menos de 20 MPa y preferiblemente menos de 15 MPa. Según una realización preferida de este aspecto de la presente invención, la corriente que sale de la unidad de síntesis de alcohol se purifica posteriormente, mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica, para retirar cualesquiera subproductos tales como alcanos, aldehídos, cetonas y/o agua.

10 Según la presente invención, los alcoholes producidos en la unidad de síntesis de alcohol se introducen a continuación en una unidad de eterificación para producir un éter o éteres alquílicos. Por ejemplo, el éter dimetílico se produce comúnmente mediante la eterificación de metanol catalizada por ácidos de Lewis o Bronsted; se han presentado numerosos catalizadores para esta reacción, p. ej. Houben-Weilo, vol. VI/3, parte 3, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965, pp. 17, 18. Dr. Alexander Wacker, Gesellschaft für elektrochemische Industrie GmbH, DE 680328, 1934 (P. Halbig, O. Moldenhauer). R. L. Brown, W. W. Odells, US 1873537, 1927. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, FR 701335, 1930; GB 332756, 1929; GB 350010, 1931; GB 403402, 1932. Ejemplos adicionales de catalizadores de eterificación incluyen: cloruro de hierro; sulfato de cobre; cloruro de cobalto; cloruro de manganeso; cloruro de aluminio; sulfato de aluminio; sulfato de cromo; alumbres; compuestos de torio; óxido de aluminio; óxido de titanio; óxido de bario; gel de sílice; fosfato de aluminio; y líquidos iónicos ácidos. El catalizador de eterificación elegido puede ser bien homogéneo o bien heterogéneo.

15 Según la presente invención, los catalizadores de eterificación preferidos son catalizadores heterogéneos, tales como óxidos de aluminio y silicato de aluminio, que se pueden modificar mediante impurificación. Catalizadores de eterificación correspondientes y condiciones de funcionamiento del procedimiento que se pueden utilizar ventajosamente según la presente invención se describen en Mobil Oil Corporation, DE 2818831, 1978 (F. G. Dwyer, A. B. Schwartz); DE-OS 3201155, 1982 (W. K. Bell, C. Chang); Du Pont, EP-A 99676, 1983 (D. L. Brake); Mitsubishi Chemical Industries, EP-A 124078, 1984 (N. Murai, K. Nakamichi, M. Otake, T. Ushikubo).

20 Las zeolitas, las resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas, los heteropoliácidos soportados (tales como ácido silicovolfámico) y las mezclas de los mismos también se pueden utilizar ventajosamente como catalizadores de eterificación; y los catalizadores de heteropoliácidos soportados se utilizan preferiblemente según la presente invención.

25 Durante el procedimiento de eterificación de alcoholes para producir un éter o éteres alquílicos, p. ej. metanol hasta éter dimetílico (DME) y/o metanol y etanol hasta éter dimetílico y éter metilético y éter dietílico, también se produce agua. Se prefiere según la presente invención proceder con la retirada de dicha agua antes de la introducción del éter o los éteres alquílicos al siguiente estadio de esta invención. También se pueden producir otros éteres durante el procedimiento de eterificación dependiendo de la composición de la materia prima de alcohol introducida en la unidad de eterificación, p. ej., también se pueden producir éter dipropílico, éter dibutílico, éter dipentílico y éter etilpentílico y algunos de dichos éteres ventajosamente se pueden separar, aislar y utilizar como aditivos para gasóleos.

30 Según la presente invención, al menos parte del éter o los éteres alquílicos susodichos junto con CO y opcionalmente H<sub>2</sub> se introduce en una unidad de carbonilación en presencia de un catalizador de carbonilación ácido homogéneo o heterogéneo. Los solicitantes han encontrado una realización preferida, por la que es especialmente ventajoso (p. ej. duración del catalizador incrementada) efectuar el procedimiento de carbonilación en presencia de H<sub>2</sub>. Preferiblemente, al menos parte, lo más preferiblemente la totalidad, de dichos éter o éteres alquílicos emanan de la susodicha unidad de eterificación. Sin embargo, según una realización alternativa de la presente invención, al menos parte del éter alquílico introducido en la unidad de carbonilación también se puede originar a partir de un procedimiento directo de gas de síntesis hasta éter alquílico (p. ej. gas de síntesis hasta éter dimetílico). Por ejemplo, la reacción para producir éter dimetílico es exotérmica y está controlada por el equilibrio, como la reacción de síntesis de metanol; sin embargo, la reacción para producir éter dimetílico es más termodinámicamente favorable que la síntesis de metanol, bajo condiciones de reacción de síntesis de metanol. Esto ha conducido al acoplamiento estrecho de estas reacciones en un solo reactor como un medio para incrementar el rendimiento potencial por paso. Esto se puede conseguir añadiendo acidez a un catalizador de síntesis de metanol, o mezclando un catalizador ácido con un catalizador de síntesis de metanol. Tales procedimientos se denominan a menudo síntesis directa, p. ej. Snamprogetti, SpA., DE 2 362944, 1973 (G. Giorgio); DE 2757788, 1977 (G. Manara, B. Notari, V. Fattore); DE 3220547, 1982 (G. Manara). El mismo acoplamiento también se puede aplicar a la síntesis de alcoholes mixtos, por ejemplo, se puede utilizar la inclusión de un lecho ácido posterior en una unidad de síntesis de alcoholes mixtos para producir un éter o éteres alquílicos.

35 Catalizadores de carbonilación adecuados utilizados en la presente invención son catalizadores homogéneos ácidos o heterogéneos ácidos. Por ejemplo, el catalizador se puede seleccionar de catalizadores ácidos fuertes

homogéneos, p. ej. ácido fosfórico; y análogos heterogéneos tales como catalizadores de ácido fosfórico y SAPO soportados. Otros catalizadores heterogéneos incluyen zeolitas; catalizadores de resinas iónicas fuertemente ácidas; y mezclas de los mismos.

5 Según una realización de la presente invención, el procedimiento de carbonilación para producir un producto que comprende un éster o ésteres alquílicos de un ácido carboxílico alifático inferior comprende hacer reaccionar un éter o ésteres alquílicos con monóxido de carbono bajo condiciones sustancialmente anhidras en presencia de hidrógeno y de un catalizador que comprende una zeolita que tiene al menos un canal de anillo de 8 miembros, estando dicho canal de un anillo de 8 miembros interconectado con un canal definido por un anillo con más de o igual a 8 miembros, teniendo dicho anillo de 8 miembros un tamaño de hueco de al menos 2,5 angstroms x al menos 3,6 angstroms y al menos un sitio ácido de Brønsted y en donde la zeolita tiene una relación de sílice:X<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de al menos 5, en donde X se selecciona de aluminio, boro, hierro, galio y mezclas de los mismos, tales como mordenita o ferrierita.

15 Un componente de la alimentación al procedimiento de carbonilación comprende (principalmente) un éter o ésteres alquílicos, que según la presente invención se producen durante el susodicho procedimiento de eterificación. Dichos éter o ésteres alquílicos son compuestos que tienen la fórmula



en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. El número total de átomos de carbono en los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, si R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alquilo, es de 2 a 12, preferiblemente de 2 a 8, lo más preferiblemente de 2 a 6. Preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos alquilo de cadena lineal, lo más preferiblemente grupos alquilo de cadena lineal que tienen de 1 a 3 átomos de carbono cada uno.

La reacción de carbonilación global se puede representar como



25 El término "alquilo", según se utiliza en la presente memoria, significa un grupo alifático saturado de cadena lineal o ramificada, o una combinación de los mismos, que tiene el número de átomos de carbono indicado (es decir C<sub>3</sub> significa tres átomos de carbono). Ejemplos de grupos alquilo acíclicos incluyen grupos tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, t-butilo, isobutilo, sec-butilo, y los diversos isómeros de pentilo y hexilo.

30 El término "alquileo", según se utiliza en la presente memoria, se refiere a restos alifáticos saturados que pueden formar dos enlaces sencillos con otros restos. Este grupo incluye, por ejemplo, metileno (-CH<sub>2</sub>-), etileno (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) y hexileno [(-CH<sub>2</sub>-)<sub>6</sub>]. Aunque los grupos alquileo pueden ser grupos de cadena lineal o ramificados, los grupos alquileo de cadena lineal se prefieren para la utilización en el procedimiento de carbonilación de esta invención.

35 Si el éter alquílico es un éter simétrico, p. ej. éter dimetílico, el producto principal será el correspondiente éster alquílico de un ácido alifático (en este casi etanoato de metilo). Si el éter es asimétrico, el producto comprenderá uno o ambos de los dos posibles ésteres de ácido carboxílico, dependiendo de cuál de los dos enlaces C-O se escinda en la reacción. Por ejemplo, si la alimentación es éter metilético (R<sub>1</sub> = metilo; R<sub>2</sub> = etilo), entonces el producto comprenderá etanoato de etilo y/o propanoato de metilo.

40 La alimentación a la unidad de carbonilación puede comprender monóxido de carbono (CO) sustancialmente puro, por ejemplo, monóxido de carbono proporcionado típicamente por proveedores de gases industriales, o puede contener impurezas que no interfieran con la conversión del éter alquílico en el éster deseado, tales como nitrógeno, helio, argón, metano y/o dióxido de carbono. Por ejemplo, la alimentación puede comprender CO que típicamente se elabora comercialmente retirando hidrógeno del gas de síntesis (producido durante el susodicho estadio de generación de gas de síntesis), a través de una separación criogénica y/o la utilización de una membrana.

45 De hecho, según una realización preferida de la presente invención, la alimentación de monóxido de carbono a la unidad de carbonilación contiene cantidades sustanciales de hidrógeno. Por ejemplo, la alimentación introducida en la unidad de carbonilación puede ser lo que se conoce comúnmente como gas de síntesis, y preferiblemente se deriva de la susodicha unidad de generación de gas de síntesis.

Según se indica, el procedimiento de carbonilación tiene lugar en presencia tanto de monóxido de carbono como de hidrógeno; preferiblemente, la relación de monóxido de carbono:hidrógeno está en el intervalo de 1:3 a 15:1 sobre una base molar, tal como de 1:1 a 10:1.

50 Las zeolitas, tanto naturales como sintéticas, son materiales de aluminosilicato microporosos que tienen una estructura cristalina definida según se determina mediante difracción de rayos X. La composición química de las zeolitas puede variar ampliamente, pero típicamente consisten en SiO<sub>2</sub> en el que algunos de los átomos de Si se

5 pueden reemplazar por átomos tetravalentes tales como Ti o Ge, por átomos trivalentes tales como Al, B, Ga, Fe o por átomos bivalentes tales como Be, o por una combinación de los mismos. Una zeolita está comprendida por un sistema de canales que puede estar interconectado con otros sistemas de canales o cavidades tales como bolsas laterales o jaulas. Los sistemas de canales son de tamaño uniforme dentro de una zeolita específica y pueden ser tridimensionales, pero no son necesariamente así y pueden ser bidimensionales o unidimensionales. A los sistemas de canales de una zeolita se accede típicamente a través de anillos de 12 miembros, anillos de 10 miembros o anillos de 8 miembros. La zeolita específica mencionada anteriormente en la presente memoria contiene al menos un canal que está definido por un anillo de 8 miembros. Zeolitas preferidas son las que no tienen bolsas laterales o jaulas dentro de la estructura de la zeolita. The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5ª ed. Elsevier, Ámsterdam, 2001) junto con la versión de Internet (<http://www.iza-structure.org/databases/>) es un compendio de detalles topológicos y estructurales acerca de las ordenaciones de las zeolitas, incluyendo los tipos de estructuras anulares presentes en la zeolita y las dimensiones de los canales definidos por cada tipo de anillo. Para los propósitos de la presente invención, el término 'zeolita' también incluye materiales que tienen una estructura tipo zeolita tales como materiales de óxido cristalino porosos desestratificados tales como ITQ-6 y materiales de óxido estratificados columnares tales como ITQ-36.

15 El procedimiento de carbonilación de la presente invención emplea preferiblemente una zeolita que tiene al menos un canal definido por un anillo de 8 miembros de átomos coordinados tetraédricamente (tetraedros) con un tamaño de hueco que tiene una dimensión mínima de 2,5 angstroms x 3,6 angstroms. El canal del anillo de 8 miembros está interconectado con al menos un canal definido por un anillo con igual a o más de 8 miembros, tales como 10 y/o 12 miembros. Los canales de anillos de 8, 10 y 12 miembros interconectados proporcionan acceso a sitios ácidos de Brønsted contenidos en los canales de anillos de 8 miembros para permitir que la carbonilación del éter o los éteres alquílicos, tales como éter dimetilico, avance a velocidades aceptables.

20 La zeolita para la utilización en el procedimiento de carbonilación de la presente invención puede consistir en canales interconectados definidos solamente por anillos de 8 miembros, tales como zeolitas del tipo de ordenación CHA, por ejemplo, chabazita, y el tipo de ordenación ITE, por ejemplo ITQ-3. Preferiblemente, sin embargo, la zeolita tiene al menos un canal formado por un anillo de 8 miembros y al menos un canal de interconexión definido por un anillo con más de 8 miembros, tal como un anillo de 10 y/o 12 miembros. Ejemplos no limitativos de zeolitas que tienen canales de anillos de 8 miembros y canales de anillos superiores de interconexión incluyen zeolitas de un tipo de ordenación MOR, por ejemplo, mordenita, FER, tales como ferrierita y ITQ6, OFF, por ejemplo, offretita, GME, por ejemplo gmelinita, MFS, tales como ZSM-57, EON tales como ECR-1, y ETR tales como ECR-34. Preferiblemente, las zeolitas para la utilización en el procedimiento de la presente invención tienen al menos un canal de un anillo de 8 miembros interconectado con al menos un canal de un anillo de 12 miembros, tales como las de tipo de ordenación MOR, OFF y GME, por ejemplo, mordenita, offretita y gmelinita.

35 La abertura (anchura de poros) de un canal de un anillo de 8 miembros de la zeolita tiene una dimensión mínima de 2,5 x 3,6 angstroms. Las dimensiones de los canales de los tipos de ordenación de las zeolitas se pueden encontrar, por ejemplo, en *the Atlas of Zeolite Framework Types*. Además, M.D. Foster, 1. Rivin, M.M.J. Treacy y O. Delgado Friedrichs en "A geometric solution to the largest-free-sphere problem in zeolite frameworks" *Microporous and Mesoporous Materials* 90 (2006) 32-38, han utilizado métodos de triangulación de Delaunay aplicados a ordenaciones de zeolitas conocidas y han tabulado los diámetros mayores de las esferas libres para la difusión a lo largo de las tres direcciones cristalográficas principales para las ordenaciones de la zeolita 165 que se listan actualmente en *the Atlas of Zeolite Framework Types*. Los tamaños de hueco del anillo se pueden modificar mediante sustituciones atómicas adecuadas que cambian tanto las longitudes de enlace como los ángulos de enlace de los átomos coordinados tetraédricamente y los oxígenos de puente.

45 Se da a continuación un listado parcial de tipos de ordenación de zeolitas que tienen al menos un canal de un anillo de 8 miembros interconectado de una dimensión mínima de 2,5 x 3,6 angstroms tomado de *The Atlas of Zeolite Framework Types*:

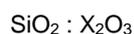
## ES 2 409 604 T3

MOR	Mordenita	12 (6,5 x 7,0 Å)	8 (3,4 x 4,8 Å)	8 (2,6 x 5,7 Å)
OFF	Offretita	12 (6,7 x 6,8 Å)	8 (3,6 x 4,9 Å)	
FER	Ferrierita	10 (4,2 x 5,4 Å)	8 (3,5 x 4,8 Å)	
CHA	Chabazita	8 (3,8 x 3,8 Å)		
ITE	ITQ3	8 (3,8 x 4,3 Å)	8 (2,7 x 5,8 Å)	
GME	Gmelinita	12 (7,0 x 7,0 Å)	8 (3,6 x 3,9 Å)	
ETR	ECR-34	18 (10,1 Å)	8 (2,5, x 6,0 Å)	
MFS	ZSM-57	10(5,1 x 5,4 Å)	8 (3,3 x 4,8 Å)	
EON	ECR-1	12 (6,7 x 6,8 Å)	8 (3,4 x 4,9 Å)	8 (2,9 x 2,9 Å)

Las zeolitas están disponibles de fuentes comerciales. Alternativamente, se pueden sintetizar utilizando técnicas conocidas. En general, las zeolitas sintéticas se preparan a partir de mezclas de reacción acuosas que comprenden fuentes de óxidos apropiados. También se pueden incluir agentes directores orgánicos en la mezcla de reacción con el propósito de influir en la producción de una zeolita que tenga la estructura deseada. Después de que los componentes de la mezcla de reacción se mezclen apropiadamente entre sí, la mezcla de reacción se somete a condiciones de cristalización apropiadas. Después de que se complete la cristalización de la mezcla de reacción, el producto cristalino se puede recuperar del resto de la mezcla de reacción. Tal recuperación puede implicar filtrar los cristales, lavar con agua, seguido por un tratamiento de calcinación a alta temperatura. La síntesis de zeolitas se describe en numerosas referencias. Por ejemplo, la zeolita Y y su síntesis se describe en US 3.130.007, la zeolita ZSM-23 se describe en US 4.076.842 y J.Phys. Chem. B, 109, 652-661 (2005), Zones, S.I. Darton, R.J., Morris, R and Hwany, S-J; ECR-18 se describe en Microporous Mesoporous Mat., 28, 233-239.(1999), Vaughan D.E.W. & Strohmaier, K.G.; Theta-1 se describe en Nature, 312, 533-534 (1984). Barri, S.A.I., Smith W.G., White, D y Young, D.; la mazzita se describe en Microporous Mesoporous Mat., 63, 33-42 (2003), Martucci, A, Alberti, A, Guzman-Castillo, M.D., Di Renzo, F y Fajula, F.; la zeolita L se describe en Microporous Mesoporous Mat., 76; 81-99 (2004), Bhat, S.D., Niphadkair, P.S., Gaydharker, T.R., Awate, S.V., Belhekar, A.A. y Joshi, P.N y también en J. Ind. Eng. Chem. Vol. 10, nº 4 (2004), 636-644, Ko Y.S, Ahn W.S y la offretita se describe en Zeolites 255-264, Vol. 7, 1987 Howden M.G.

El catalizador de zeolita para la utilización en el procedimiento de carbonilación de la presente invención se utiliza en forma ácida, generalmente denominada la forma 'H' de la zeolita, por ejemplo, mordenita H, ferrierita H. Otras formas de la zeolita, tales como la forma NH<sub>4</sub>, se pueden convertir en la forma H, por ejemplo, calcinando la forma NH<sub>4</sub> a temperatura elevada. La forma ácida de una zeolita poseerá sitios ácidos de Brønsted (H<sup>+</sup>) que se distribuyen entre los diversos sistemas de canales en la zeolita. Por ejemplo, la mordenita H tiene sitios H<sup>+</sup> situados en los canales de anillos de 12 miembros y en los canales de anillos de 8 miembros. El número o la concentración de especies H<sup>+</sup> que residen en cualquier sistema de canal particular se pueden determinar mediante técnicas conocidas tales como técnicas espectroscópicas infrarrojas y de NMR. La cuantificación de la acidez de Brønsted mediante espectroscopía FTIR y NMR se describe, por ejemplo, en Makarova, M.A., Wilson, A.E., van Liemt, B.J., Mesters, C. de Winter, A.W., Williams, C. Journal of Catalysis 1997, 172, (1), 170. Los dos tipos de canales en la mordenita H (definidos por anillos de 12 miembros y anillos de 8 miembros) dan lugar a al menos dos bandas asociadas con la región de hidroxilo de la mordenita H, una correspondiente a la vibración en los poros más grandes y la otra, a una frecuencia inferior, que vibra en los poros más pequeños. Se ha observado que hay una correlación entre el número de sitios H<sup>+</sup> situados en un canal de un anillo de 8 miembros y la velocidad de carbonilación mientras que no se ha observado tal correlación para canales de anillos de 12 miembros. Se ha encontrado que las velocidades de carbonilación se incrementan en paralelo con el número de sitios H<sup>+</sup> dentro de los canales de anillos de 8 miembros. En contraste, no es evidente una correlación con el número de sitios H<sup>+</sup> dentro de los canales de anillos de 12 miembros. El número de sitios H<sup>+</sup> dentro de los canales de anillos de 8 miembros se puede controlar mediante la sustitución del H<sup>+</sup> por cationes metálicos tales como Na<sup>+</sup> o Co<sup>2+</sup> utilizando técnicas de intercambio iónico conocidas.

Se puede expresar que la composición química de una zeolita (que se puede utilizar para catalizar el procedimiento de carbonilación) implica la relación molar:



en la que X es un elemento trivalente, tal como aluminio, boro, hierro y/o galio, preferiblemente aluminio. La relación  $\text{SiO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$  de una zeolita dada a menudo es variable. Por ejemplo, se sabe que la mordenita se puede sintetizar con relaciones  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  de 6 a 90 o más, la zeolita Y, de alrededor de 1 a alrededor de 6, la chabazita de alrededor de 2 a 2.000 y la gmelinita se puede sintetizar con relaciones  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  de más de 4. En general, el límite superior de la relación  $\text{SiO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$  no está acotado, por ejemplo, la zeolita ZSM-5. La zeolita específica mencionada anteriormente en la presente memoria tiene una relación molar  $\text{SiO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$  de al menos 5, preferiblemente en el intervalo de 7 a 40, tal como de 10 a 30. Adecuadamente, la relación molar  $\text{SiO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$  es menor que o igual a 100. Se pueden obtener relaciones de  $\text{SiO}_2 : \text{X}_2\text{O}_3$  particulares para muchas zeolitas mediante desaluminación (donde X es Al), mediante técnicas estándar utilizando tratamiento de la corriente a alta temperatura o lavado ácido.

En una realización, el catalizador utilizado en la unidad de carbonilación está compuesto por mordenita o ferrierita, o mezclas o combinaciones de las dos, bien como tales (es decir, en forma ácida, generalmente denominadas mordenita H y ferrierita H), o bien opcionalmente intercambiadas iónicamente o cargadas con uno o más metales tales como cobre, níquel, iridio, rodio, platino, paladio o cobalto. Los catalizadores de mordenita pueden contener, además de átomos de silicio y aluminio, elementos adicionales en la ordenación de la zeolita, particularmente galio y/o hierro. Los catalizadores de ferrierita pueden contener, además de átomos de silicio y aluminio, elementos adicionales en la ordenación de la zeolita, particularmente boro, galio y/o hierro. Elementos modificadores de la ordenación para ambos tipos de catalizadores se pueden introducir en la ordenación mediante cualquier medio convencional. Cuando se utiliza un elemento modificador de la ordenación en un catalizador bien de mordenita o bien de ferrierita, el catalizador tiene adecuadamente una relación de la sílice al óxido del elemento modificador de la ordenación de alrededor de 10:1 a alrededor de 100:1. La incorporación de átomos de T donde T es B, Ga o Fe en zeolitas de la estructura de la ferrierita se divulga en Melian-Cabrera et ál., *Catalysis Today* 110 (2005) 255-263; Shawkí et ál., EP (Solicitud) 234.766 (1987), Sulikowski et ál., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1289 (1989); Borade et ál., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 2267 (1996); Jacob et ál., *Zeolites* 430 (1993) Vol. 13. La incorporación de átomos de T en zeolitas de la estructura de la mordenita donde el átomo de T es Ga o Fe se divulga en Smith, WO 05/085162.

La mordenita (comúnmente disponible como mordenita Na, mordenita  $\text{NH}_4$  o mordenita H) es un miembro de la clase de minerales de zeolitas de aluminosilicato. La fórmula de la mordenita en su forma Na se da habitualmente como  $\text{Na}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  o  $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Está disponible a partir de un número de fuentes comerciales de tales materiales. La mordenita H tiene canales elípticos de 6,5 x 7,0 Å (anillos de 12 miembros con aberturas de hueco que van en la dirección cristalográfica c). También tiene un sistema de canales menores que van perpendiculares a los canales de anillos de 12 miembros (y que van en la dirección b). Estos canales pequeños consisten en canales de 3,4 x 4,8 Å que tienen huecos de los anillos de 8 miembros de estas dimensiones. La estructura de la mordenita también posee una ramificación en Y en zigzag de la estructura de los poros debido a los anillos de 8 miembros retorcidos (en la dirección cristalográfica c). Esto da como resultado un hueco distorsionado para cada lado de la ramificación en Y de 2,6 x 5,7 Å. La ferrierita es otro miembro de la clase de minerales de zeolitas de aluminosilicato, también disponible en las formas Na,  $\text{NH}_4$  y H. En la forma Na su fórmula se da generalmente como  $\text{Na}_{0,8}\text{K}_{0,2}\text{MgSi}_{15}\text{Al}_3\text{O}$  o  $(\text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_{3-5}\text{Mg}[\text{Al}_{5-7}\text{Si}_{27,5-31}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Además, está disponible a partir de diversas fuentes comerciales. Información adicional sobre estos y otros materiales se puede encontrar en el sitio de Internet de la International Zeolite Association, [www.iza-online.org](http://www.iza-online.org). La ferrierita H tiene canales de anillos de 10 miembros de 4,2 x 5,4 que van en la dirección cristalográfica c y canales de anillos de 8 miembros de 3,5 x 4,8 que van en la dirección b.

La reacción de carbonilación se ha de efectuar sustancialmente en ausencia de agua cuando se utiliza la zeolita específica mencionada anteriormente en la presente memoria, por ejemplo secando el catalizador de zeolita antes del comienzo de la operación, por ejemplo, precalentando hasta 400-500°C.

En general, cuando se emplea un catalizador de zeolita, el procedimiento de carbonilación se efectúa a temperaturas a o por debajo de alrededor de 600°C, esto es, a temperaturas de alrededor de 150 a alrededor de 600°C, preferiblemente de alrededor de 250 a alrededor de 400°C. Una característica del procedimiento es que, sorprendentemente, la carbonilación de éter dimetilico (DME) hasta etanoato de metilo utilizando catalizadores basados en zeolita de mordenita y en ausencia sustancial de agua se puede realizar con selectividades muy altas.

Presiones de funcionamiento totales típicas cuando se emplean zeolitas en el procedimiento de carbonilación son de 1 MPa a alrededor de 20 MPa, preferiblemente de alrededor de 1 MPa a alrededor de 15 MPa y lo más preferiblemente de alrededor de 2,5 MPa a alrededor de 10 MPa; preferiblemente con presiones de monóxido de carbono mayores de 1 MPa y presiones de éter dimetilico por debajo de 0,5 MPa

El procedimiento de carbonilación con zeolitas se lleva a cabo bajo condiciones sustancialmente anhidras, es decir en ausencia sustancial de agua. La carbonilación de éter dimetilico hasta etanoato de metilo no genera agua in situ. Se ha encontrado que el agua inhibe la carbonilación de éter dimetilico para formar etanoato de metilo. Esto es en comparación con procedimientos de la técnica anterior, en los que el éter dimetilico era una coalimentación, y en los que también se alimentaba agua a la reacción. Así, el agua se mantiene tan baja como sea factible, a fin de permitir

que la reacción deseada avance mejor. Para conseguir esto, preferiblemente, los reaccionantes de éter alquílico y monóxido de carbono y el catalizador se secan antes de la introducción en el procedimiento.

5 El procedimiento de carbonilación se puede efectuar bien como un procedimiento continuo o bien discontinuo, prefiriéndose típicamente los procedimientos continuos. Esencialmente, el procedimiento heterogéneo es una operación en fase gaseosa, introduciéndose los reaccionantes en fase bien líquida o bien gaseosa, y extrayéndose los productos como gases. Según se desee, posteriormente los productos de reacción se pueden enfriar y condensar. El catalizador heterogéneo se puede utilizar según sea conveniente, bien en un lecho fijo o bien en un lecho fluidizado. Al poner en práctica el procedimiento, los materiales de partida sin reaccionar se pueden recuperar y reciclar a la unidad. A continuación, los ésteres alquílicos obtenidos como producto se alimentan a la unidad de hidrogenación; sin embargo, algunos ésteres alquílicos (p. ej. etanoato de metilo) también se pueden recuperar y vender como tales, o se pueden enviar a otras unidades de procesamiento químico, según se desee. Preferiblemente, todo el producto de reacción se puede enviar a la unidad de hidrogenación para la conversión de los ésteres alquílicos en los ésteres correspondientes.

15 El producto de éster alquílico se puede retirar de la unidad de carbonilación extrayendo la composición de reacción líquida y separando el producto de éster alquílico mediante uno o más estadios de destilación de desarrollo rápido y/o fraccionada de los otros componentes. El producto de éster alquílico también se puede retirar como un vapor de la corriente que sale de la unidad de carbonilación. Según una realización preferida de la presente invención, durante el estadio de separación anterior, se retira selectivamente agua del procedimiento de carbonilación a fin de mantener las condiciones de funcionamiento susodichas.

20 Según una realización preferida de la presente invención, el éster o los ésteres alquílicos separados de la corriente que sale de la unidad de carbonilación se purifican a continuación para retirar ácidos carboxílicos (p. ej. ácido etanoico) y agua, antes de introducirse en la unidad de hidrogenación.

25 Después de la purificación y antes de la introducción en la unidad de hidrogenación, la corriente de éster alquílico contiene preferiblemente menos de 5% en peso de ácidos carboxílicos, más preferiblemente menos de 1% en peso, aún más preferiblemente menos de 0,1% en peso y lo más preferiblemente menos de 100 ppm en peso de ácidos carboxílicos.

30 Después de la purificación y antes de la introducción en la unidad de hidrogenación, la corriente de éster alquílico contiene preferiblemente menos de 20% en moles de agua, preferiblemente menos de 2% en moles, más preferiblemente menos de 0,2% en moles y lo más preferiblemente la unidad de hidrogenación se hace funcionar en ausencia de agua.

Según una realización alternativa de la presente invención, el agua representa entre 0,5 y 20% en moles, más preferiblemente entre 0,5 y 15% en moles y lo más preferiblemente entre 1 y 5% en moles de la alimentación líquida total (éster alquílico, alcohol y agua) a la unidad de hidrogenación.

35 Estos tratamientos de purificación mencionados son especialmente ventajosos cuando se emplea un catalizador basado en cobre en la unidad de hidrogenación.

40 Por otra parte, la alimentación de éster alquílico preferiblemente se vaporiza antes de entrar en contacto con el catalizador de hidrogenación, bien calentando el éster alquílico en un vaporizador separado antes de que tenga contacto con el H<sub>2</sub> o bien calentando el éster alquílico junto con el H<sub>2</sub> (p. ej. bien en un recipiente separado o bien en un lecho previo a la unidad de hidrogenación). La mezcla de alimentación que incluye reciclados que entran en la unidad de hidrogenación (p. ej. el H<sub>2</sub> junto con los ésteres alquílicos) preferiblemente se introduce a más de 10°C por encima de su temperatura del punto de rocío, y más preferiblemente a más de 20°C por encima de su temperatura del punto de rocío.

45 Según la presente invención, los ésteres alquílicos se introducen en la unidad de hidrogenación junto con H<sub>2</sub> para producir una corriente que comprende alcoholes. Además de la producción de alcoholes, el procedimiento de hidrogenación también produce otros productos de reacción tales como ésteres alquílicos que surgen de la transesterificación, cantidades traza de metano, etano, agua y aldehídos, junto con materiales de partida sin reaccionar, p. ej. ésteres alquílicos sin reaccionar (p. ej. del reciclado) y H<sub>2</sub> sin reaccionar.

50 Por ejemplo, cuando se utiliza etanoato de metilo como una alimentación para la unidad de hidrogenación, también produce etanoato de etilo mediante transesterificación. La proporción de éster o ésteres alquílicos presente en la corriente de salida estará determinada por la naturaleza del catalizador y el grado de conversión. La proporción de éster o ésteres alquílicos se puede variar más, si se desea, introduciendo una función ácida en el lecho de catalizador para promover la transesterificación in situ. El éster o los ésteres alquílicos se pueden recuperar de la unidad de hidrogenación para el reciclado a otros estadios de procesamiento tales como la unidad de esterificación, la unidad de carbonilación y/o como un reciclado a la unidad de hidrogenación. Más preferiblemente, las cantidades de

estos flujos se minimizan.

5 Según una realización preferida de la presente invención, a fin de minimizar el coste de la separación y el reciclado del éster o los ésteres alquílicos dentro del procedimiento, la unidad de hidrogenación se hace funcionar a una alta conversión de la alimentación de éster o ésteres alquílicos en un alcohol o alcoholes, tal como más de 50%, más preferiblemente más de 75%, aún más preferiblemente más de 90% y lo más preferiblemente más de 95%.

También se ha encontrado que es una ventaja de este procedimiento que la selectividad del procedimiento de hidrogenación del éster o los ésteres alquílicos en un alcohol o alcoholes se pueda incrementar adicionalmente, a costa de subproductos no deseables, tales como los susodichos alcanos (p. ej. etano y metano).

10 Preferiblemente, al menos una parte, preferiblemente la totalidad, del H<sub>2</sub> alimentado a la unidad de hidrogenación emana del procedimiento de generación de gas de síntesis (es decir, se obtiene durante la susodicha separación de CO/H<sub>2</sub>), donde, si es necesario, el contenido de H<sub>2</sub> se puede incrementar adicionalmente sometiendo dicho gas de síntesis a una reacción de desplazamiento agua-gas y una separación de H<sub>2</sub> posterior.

15 Alternativamente, la corriente de H<sub>2</sub> se puede originar a partir de una variedad de otros procedimiento químicos, incluyendo craqueadores de eteno, fabricación de estireno y reformado catalítico. Sin embargo, se sabe que los principales procedimientos comerciales para la generación intencionada de un reformado autotérmico de H son el reformado autotérmico, el reformado con vapor de agua y la oxidación parcial de materias primas hidrocarbonadas tales como gas natural, hulla, coque, colas de desasfaltador, residuos de refinería y biomasa. El H<sub>2</sub> también se puede producir mediante la electrolisis de agua.

20 La elección global de la tecnología para producir H<sub>2</sub> generalmente está determinada por las consideraciones económicas y los factores siguientes:

- i. coste de las materias primas
- ii. disponibilidad de las materias primas
- iii. coste de capital
- iv. costes de energía local y funcionamiento; y
- 25 v. consideraciones medioambientales

El catalizador o los catalizadores empleados en la unidad de hidrogenación se seleccionan de cualesquiera de los siguientes:

30 (i) un catalizador basado en metal precioso, que comprende al menos un metal noble del Grupo VIII de la tabla periódica (versión CAS, por ejemplo hierro, rutenio, osmio, cobalto, rodio, indio, níquel, paladio, platino) y al menos uno de los metales elegidos de renio, volframio y/o molibdeno; y opcionalmente un metal adicional; que es capaz de alearse con dicho metal noble del Grupo VIII; o

(ii) un catalizador basado en cobre (por ejemplo una cromita de cobre o un catalizador mixto basado en óxido de cobre-metal en el que el segundo metal puede ser cobre, cinc, circonio o manganeso).

35 Según una realización preferida de la presente invención, el catalizador o los catalizadores empleados en la unidad de hidrogenación son un catalizador basado en cobre, lo más preferiblemente que comprende cobre y cinc. El catalizador basado en cobre que comprende cobre y cinc tiene una composición de óxido de cobre más óxido de cinc preferiblemente mayor de 75% en peso, más preferiblemente mayor de 90% en peso y lo más preferiblemente mayor de 95% en peso.

40 Todos los catalizadores susodichos pueden estar soportados ventajosamente sobre cualquier soporte conocido por los expertos en la técnica; ejemplos no limitativos de tales soportes incluyen carbono, sílice, titanía, arcilla, alúminas, óxido de cinc, circonia y óxidos mixtos. Preferiblemente, el catalizador basado en paladio está soportado sobre carbono. Preferiblemente, el catalizador basado en cobre está soportado sobre óxido de cinc y preferiblemente comprende entre 20 y 40% en peso de cobre.

45 Según una realización preferida de la presente invención, el catalizador o los catalizadores empleados son heterogéneos.

El procedimiento de hidrogenación se puede poner en práctica en un régimen en fase gaseosa o en fase

gaseosa/líquida mixta. El régimen en fase gaseosa/líquida mixta es cuando la mezcla de reaccionantes, a las condiciones de reacción, está por debajo de la temperatura del punto de rocío.

La hidrogenación se puede efectuar de modo semicontinuo o continuo. El modo de operación continuo es el más preferido.

5 La reacción de hidrogenación se puede efectuar de modo adiabático o isotérmico; donde se prefiere el modo adiabático. Reactores adecuados incluyen un solo, o una pluralidad de, reactor de lecho adiabático que se puede utilizar en serie o paralelo. Para reactores utilizados en serie, se pueden emplear cambiadores de calor y/o interenfriadores y/o un reaccionante adicional y/o reciclado de productos intermedios entre reactores sucesivos para controlar la temperatura de reacción. El aumento de temperatura adiabático preferido es menor de 50°C, preferiblemente menor de 25°C y lo más preferiblemente menor de 10°C. La utilización preferida de los reactores adiabáticos es en serie. Los reactores adiabáticos se pueden hacer funcionar a diferentes temperaturas dependiendo de la composición de las alimentaciones individuales a los reactores.

15 La hidrogenación también se puede efectuar en reactores multitubulares, en cuyo caso un medio de enfriamiento/calentamiento se hace circular por los tubos para controlar la temperatura. Para reacciones exotérmicas, como tales, habrá un gradiente de temperatura radial en el reactor, el gradiente preferido es menor de 50°C, preferiblemente menor de 25°C, lo más preferiblemente menor de 10°C. El régimen de flujo preferido en este tipo de reactor es turbulento en vez de laminar, esto corresponde a un número de Reynolds mayor de 2.100 (donde la velocidad se aproxima por la velocidad en un tubo sin relleno).

20 La reacción de hidrogenación también se puede efectuar en otros tipos de reactores tales como reactores intercambiadores de calor de lecho fluidizado, de cesta giratoria y Buss Loop. Una reacción de hidrogenación en fase líquida/gaseosa mixta se puede efectuar con coflujo o contraflujo del H<sub>2</sub> y gas al líquido (p. ej. un reactor de burbujeo). El modo de funcionamiento preferido de reactores de gas/líquido es el coflujo, también conocido como funcionamiento en lecho percolador; esto se puede efectuar en al menos un reactor tubular y/o multitubular en serie. La reacción de hidrogenación puede cambiar desde una fase gaseosa/líquida mixta hasta una reacción en fase completamente gaseosa, a medida que la reacción desciende por el reactor. La hidrogenación en fase mixta también se puede efectuar en otros tipos de reactores, o dentro de una combinación de diferentes reactores, por ejemplo en un reactor de suspensión o depósito agitado con, o sin, circulación externa y opcionalmente que funciona como una cascada o depósitos agitados, un reactor cíclico o un mezclador-reactor de Sulzer.

30 El reactor o los reactores de hidrogenación funcionan preferiblemente a una temperatura de más de 150°C, pero menos de 290°C.

Según una realización preferida de la presente invención, la temperatura de reacción es mayor de 150°C, preferiblemente mayor de 170°C y lo más preferiblemente mayor de 190°C; y menor de 250°C.

35 La reacción de hidrogenación se puede hacer funcionar a una presión de más de 3 MPa, preferiblemente a una presión de más de 5 MPa; y a una presión de menos de 15 MPa, más preferiblemente a una presión de menos de 13 MPa y lo más preferiblemente a una presión menor de 9 MPa.

Según una realización de la presente invención, cuando la unidad o las unidades de hidrogenación se hacen funcionar con un catalizador basado en cobre, la mezcla de alimentación introducida en el reactor o los reactores siempre está por encima de su temperatura del punto de rocío.

40 La GHSV para el funcionamiento continuo puede estar en el intervalo de 50 a 50.000 h<sup>-1</sup>, preferiblemente de 1.000 a 30.000 h<sup>-1</sup> y lo más preferiblemente de 2.000 a 9.000 h<sup>-1</sup>.

El sustrato líquido de éster introducido en la unidad de hidrogenación tiene preferiblemente una LHSV menor de 10 h<sup>-1</sup>, más preferiblemente menor de 5 h<sup>-1</sup> y lo más preferiblemente menor de 3 h<sup>-1</sup>; por ejemplo, una LHSV típica para una operación normal es aproximadamente 1 h<sup>-1</sup>.

45 Con el propósito de calcular la GHSV y/o la LHSV de la presente invención, cuando los reactores están dispuestos en serie, dicho "volumen de catalizador" se refiere al volumen combinado del catalizador en todos los reactores en serie.

50 Según una realización preferida de la presente invención, la relación molar de H<sub>2</sub> a éster alquílico que se introduce en la unidad de hidrogenación es mayor de 2:1, preferiblemente la relación molar es mayor de 4:1 y lo más preferiblemente la relación molar es mayor de 5:1; y es menor de 100:1, preferiblemente menor de 50:1 y lo más preferiblemente menor de 15:1.

Según una realización preferida de la presente invención, el efluente que sale del reactor de hidrogenación, (o el

5 último en una cadena de reactores), se somete a un estadio de separación, p. ej. enfriando el efluente y a continuación alimentando el efluente enfriado a un recipiente de vaporización instantánea (en el que dicho efluente se puede enfriar y/o vaporizar instantáneamente varias veces). Después de este tratamiento, una corriente de vapor que contiene la mayoría del H<sub>2</sub> y gases inertes (incluyendo alcanos ligeros; nitrógeno; CO; y CO<sub>2</sub>) en el efluente se recupera para el reciclado a la unidad o las unidades de hidrogenación. La concentración de dichos gases inertes se puede controlar desviando una proporción de la corriente de reciclado gaseosa a una purga.

10 Según la presente invención, la corriente que sale de la unidad de hidrogenación se somete a continuación a un estadio de separación (p. ej. destilación), con lo que una fracción que comprende un alcohol o alcoholes se separa y se recupera. Dichos alcoholes separados y recuperados comprenden los siguientes: metanol, etanol, propanol o propanoles (n-propanol con bajas cantidades de isopropanol), butanol o butanoles (n-butanol e isobutanol) y pentanol o pentanoles y juntos representan los alcoholes buscados (según se menciona anteriormente en la presente memoria) de la presente invención.

15 Se debe apuntar que aunque todas las susodichas condiciones de funcionamiento de temperatura y presión forman realizaciones preferidas de la presente invención, de ningún modo pretenden ser limitativas, y la presente invención incluye en la misma cualesquiera otras condiciones de presión y temperatura que consigan el mismo efecto.

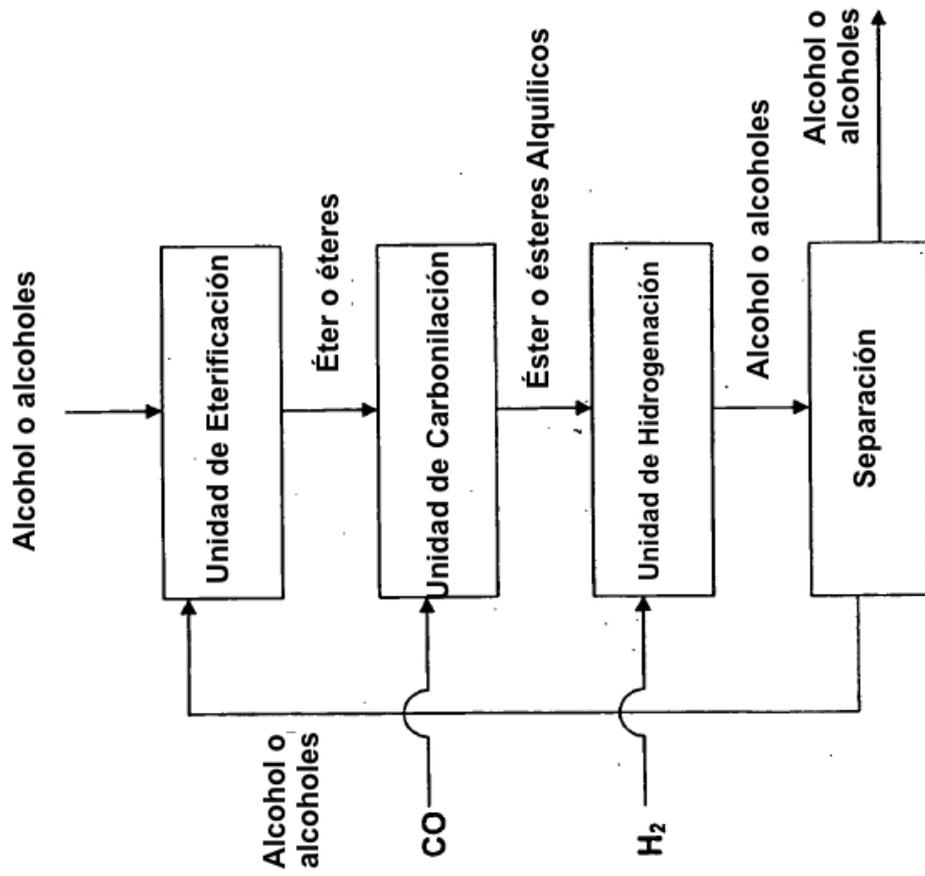
**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para la homologación de un alcohol o alcoholes, caracterizado por las siguientes etapas:
  1. introducir un alcohol o alcoholes en una unidad de eterificación para producir un éter o éteres alquílicos,
  2. introducir al menos una parte del éter o los éteres alquílicos procedentes de la etapa 1, junto con CO y opcionalmente H<sub>2</sub>, en una unidad de carbonilación, en presencia de un catalizador de carbonilación homogéneo o heterogéneo ácido, para producir un éster o ésteres alquílicos,
  3. introducir al menos una parte del éster o los ésteres alquílicos procedentes de la etapa 2, junto con H<sub>2</sub>, en una unidad de hidrogenación, para producir un alcohol o alcoholes homologados,
  4. opcionalmente reciclar al menos una parte del alcohol o los alcoholes homologados procedentes de la etapa 3 a la unidad de eterificación de la etapa 1, y
  5. recuperar un alcohol o alcoholes de la unidad de hidrogenación de la etapa 3.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que el alcohol o los alcoholes introducidos en la unidad de eterificación en la etapa 1 de la reivindicación 1 se preparan mediante las siguientes etapas:
  1. introducir una materia prima carbonosa en una unidad de generación de gas de síntesis, a fin de producir una mezcla de óxido u óxidos de carbono y H<sub>2</sub> (gas de síntesis), y
  2. introducir al menos una parte del óxido o los óxidos de carbono y el H<sub>2</sub>, procedentes de la etapa 1, en una unidad de síntesis de alcohol, para producir un alcohol o alcoholes.
3. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alcohol introducido en la unidad de eterificación es metanol.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la unidad de eterificación emplea un catalizador o catalizadores seleccionados de los siguientes: zeolitas; resinas de intercambio iónico fuertemente ácidas; heteropolíácidos soportados; o mezclas de los mismos.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento de carbonilación se realiza en presencia de un catalizador homogéneo ácido o heterogéneo ácido, y se selecciona de un catalizador o catalizadores fuertemente ácidos homogéneos, p. ej. ácido fosfórico; análogos heterogéneos - tales como catalizadores de ácido fosfórico y SAPO soportados; y catalizadores heterogéneos que incluyen zeolitas, catalizadores de resinas iónicas fuertemente ácidas; o una mezcla de los mismos.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento de carbonilación se realiza en presencia de un catalizador que comprende una zeolita que tiene al menos un canal de un anillo de 8 miembros.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, en el que el catalizador de zeolita para la utilización en el procedimiento de carbonilación se utiliza en forma ácida.
8. Un procedimiento según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que el catalizador de carbonilación está compuesto por mordenita o ferrierita, o mezclas o combinaciones de las dos.
9. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento de carbonilación se realiza bajo condiciones sustancialmente anhidras.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el procedimiento de carbonilación se efectúa a temperaturas de 150 a 600°C.
11. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la unidad de hidrogenación emplea un catalizador basado en cobre.
12. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de éster alquílico que entra en el reactor de hidrogenación contiene menos de 5% en peso de ácidos carboxílicos.
13. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la corriente de éster

alquílico que entra en la unidad de hidrogenación contiene menos de 20% en moles de agua.

14. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la unidad de hidrogenación se hace funcionar a una temperatura que es mayor de 150°C y menor de 250°C.

5 15. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la unidad de hidrogenación se hace funcionar a una presión de más de 1 MPa y a una presión de menos de 15 MPa.



**Fig. 1**