

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 443 025**

51 Int. Cl.:

C07C 29/149 (2006.01)
C07C 31/08 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2008 E 08850210 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2215041**

54 Título: **Procedimiento para la producción de alcohol a partir de una materia prima carbonosa**

30 Prioridad:

14.11.2007 EP 07254447

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

17.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DANIEL, BERIAN, JOHN y
GRACEY, BENJAMIN, PATRICK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 443 025 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 producción de alcohol a partir de una materia prima carbonosa

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de etanol a partir de ácido etanoico.

5 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de etanol a partir de una materia prima carbonosa, en el que la materia prima carbonosa se convierte en primer lugar en gas de síntesis que entonces se convierte en ácido etanoico, que entonces se somete a un procedimiento de hidrogenación de dos fases mediante el que al menos una parte del ácido etanoico se convierte mediante un procedimiento de hidrogenación primario en etanoato de etilo, etanoato de etilo que se convierte mediante un procedimiento de hidrogenación secundario para producir etanol.

10 En los últimos años, el aumento del uso y la demanda de alcoholes tales como metanol, etanol y alcoholes superiores han conducido a un mayor interés en procedimientos referentes a la producción de alcohol. Dichos alcoholes pueden producirse mediante la fermentación de, por ejemplo, azúcares y/o materiales celulósicos.

15 Alternativamente, pueden producirse alcoholes, tales como etanol (documento DE 3221077, documento WO 83/03409), a partir de gas de síntesis. Gas de síntesis se refiere a una combinación de H₂ y óxidos de carbono producidos en una planta de gas de síntesis a partir de una fuente de carbono tal como gas natural, líquidos de petróleo, biomasa y otros materiales carbonosos incluyendo carbón, plásticos reciclados, desechos municipales o cualquier material orgánico. Por tanto, alcohol y derivados de alcohol pueden proporcionar vías no basadas en petróleo para la producción de combustibles y productos químicos valiosos.

20 Generalmente, la producción de alcoholes, por ejemplo metanol, tiene lugar mediante tres etapas de procedimiento: preparación de gas de síntesis, síntesis de metanol y purificación de metanol. En la etapa de preparación de gas de síntesis, puede emplearse una fase adicional mediante la cual se trata la materia prima, por ejemplo la materia prima se purifica para eliminar azufre y otros posibles venenos de catalizador antes de convertirse en gas de síntesis. Este tratamiento también puede realizarse tras la preparación de gas de síntesis; por ejemplo, cuando se emplea carbón o biomasa.

25 La reacción para producir alcohol(es) a partir de gas de síntesis es generalmente exotérmica. Se cree que la formación de alcoholes C₂ y C₂₊ se realiza mediante la formación de metanol para catalizadores de metanol y catalizadores de sulfuro de cobalto-molibdeno modificados. Sin embargo, la producción de metanol es de equilibrio limitado y por tanto requiere altas presiones con el fin de conseguir rendimientos viables. Por tanto, puede usarse presión para aumentar el rendimiento, ya que la reacción que produce metanol presenta una disminución en volumen, tal como se da a conocer en el documento US 3326956.

30 Un catalizador de síntesis de metanol a base de cobre, de baja presión está disponible comercialmente de proveedores tales como BASF, Johnson Matthey y Haldor-Topsoe. Rendimientos de metanol a partir de catalizadores a base de cobre están generalmente por encima del 99,5% del CO+CO₂ convertido presente. El agua es un subproducto de la conversión de CO₂ en metanol y la conversión de gas de síntesis CO en oxigenatos C₂ y C₂₊. En presencia de un catalizador de desplazamiento de agua activo, tal como un catalizador de metanol o un catalizador de cobalto-molibdeno, el agua se equilibra con el CO para dar CO₂ y H₂. Un artículo titulado "Selection of Technology for Large Methanol Plants", por Helge Holm-Larsen, presentado en la 1994 World Methanol Conference, 30 de noviembre – 1 diciembre de 1994, en Ginebra, Suiza, revisa los desarrollos en la producción de metanol y muestra cómo una reducción adicional en los costes de producción de metanol darán como resultado la construcción de plantas muy grandes con capacidades que se aproximan a 10.000 t al día.

35 Otros procedimientos para la producción de alcohol(es) C₂ y C₂₊ incluyen los procedimientos descritos a continuación en el presente documento; el documento US 4122110 se refiere a un procedimiento para fabricar alcoholes, particularmente alcoholes primarios saturados lineales, haciendo reaccionar CO con H₂ 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.

40 El documento US 4831060 se refiere a la producción de alcoholes mixtos a partir de gases CO y H₂ usando un catalizador, con opcionalmente un co-catalizador, en la que los metales de catalizador son molibdeno, tungsteno o renio, y los metales de co-catalizador son cobalto, níquel o hierro. El catalizador se estimula con un promotor de Fischer-Tropsch como un metal de la serie alcalina o alcalinotérrea o una cantidad más pequeña de torio y se trata adicionalmente mediante sulfuración. La composición de la fracción de alcoholes mixtos puede seleccionarse seleccionando el grado de contacto íntimo entre los componentes catalíticos.

Journal of Catalysis 1988, 114, 90-99 da a conocer un mecanismo de formación de etanol a partir de gas de síntesis

sobre CuO/ZnO/Al₂O₃. La formación de etanol a partir de CO y H₂ sobre un catalizador de CuO/ZnO-metanol se estudia en un microrreactor de lecho fijo midiendo la distribución isotópica del carbono en el producto etanol cuando se añade a la alimentación ¹³C metanol enriquecido isotópicamente.

5 Ya que la importancia de etanol sigue en aumento en el mundo actual, también lo hace la necesidad y el deseo de producir etanol con una mayor eficacia de carbono, una mayor conversión y una selectividad mejorada a partir de una materia prima carbonosa. Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento que permite producir etanol a partir de una materia prima carbonosa, con una eficacia de carbono mejorada, una mayor selectividad y, en particular, con una conversión en etanol más eficaz, incluyendo una etapa de procedimiento más eficaz para la conversión de ácido etanoico en etanol.

10 Las figuras 1 y 2 representan realizaciones de un esquema de procedimiento según la presente invención en las que las referencias corresponden a las usadas en la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de ácido etanoico en etanol caracterizado por las siguientes etapas:

- 15
1. introducir ácido etanoico y H₂ en una fase de hidrogenación primaria en presencia de un catalizador a base de metal precioso para producir etanol y etanoato de etilo,
 2. introducir etanoato de etilo, de la etapa 1, junto con H₂, en una fase de hidrogenación secundaria en presencia de un catalizador a base de cobre para producir etanol, y
 3. recuperar etanol de la etapa 2.

20 La presente invención también proporciona un procedimiento para la conversión de metanol en etanol, caracterizado por las siguientes etapas:

1. introducir metanol, junto con CO, en un reactor de carbonilación para producir ácido etanoico,
2. introducir ácido etanoico, de la etapa 1, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación primaria en presencia de un catalizador a base de metal precioso para producir etanol y etanoato de etilo,
- 25 3. introducir etanoato de etilo de la etapa 2, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación secundaria en presencia de un catalizador a base de cobre para producir etanol, y
4. recuperar etanol de la etapa 3.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento para la conversión de una materia prima carbonosa en etanol, mediante el cual la materia prima carbonosa se convierte en primer lugar en gas de síntesis, que se convierte posteriormente en etanol, caracterizado por las siguientes etapas consecutivas:

- 30
1. introducir una materia prima carbonosa en una unidad de generación de gas de síntesis para producir gas de síntesis,
 2. introducir gas de síntesis, producido en la etapa 1, en un reactor de síntesis de metanol, para producir metanol,
 3. introducir metanol, de la etapa 2, junto con CO, en un reactor de carbonilación, para producir ácido etanoico,
 - 35 4. introducir ácido etanoico, de la etapa 3, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación primaria en presencia de un catalizador a base de metal precioso, para producir etanol y etanoato de etilo,
 5. introducir etanoato de etilo, de la etapa 4, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación secundaria en presencia de un catalizador a base de cobre, para producir etanol, y
 6. recuperar etanol de la etapa 5.

40 Para los fines de la presente invención y las reivindicaciones adjuntas los siguientes términos se definen a continuación en el presente documento:

- La "temperatura de 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 hasta por encima de la temperatura de punto de rocío, la mezcla existirá como un gas seco. Asimismo, por debajo de la temperatura de

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 mezcla de componentes, que están por encima de la temperatura de punto de rocío.

5 - "Velocidad espacial horaria de gas" (GHSV) se define como el volumen de gas alimentado, por volumen unitario de catalizador por hora, a temperatura (0°C) y presión (0,101325 MPa) convencionales. "Velocidad espacial horaria de líquido" (LHSV) se define como el volumen de líquido alimentado, por volumen unitario de catalizador por hora.

Según un aspecto de la presente invención, la materia prima de gas de síntesis, una mezcla de óxido(s) de carbono y H₂, que se usa para producir la corriente de alimentación de metanol, se produce preferiblemente a partir de una materia prima carbonosa.

10 La materia prima carbonosa es preferiblemente un material tal como biomasa, plástico, nafta, residuos de refinería, gas de síntesis bruto (de gasificación de biomasa o gasificación de carbón subterráneo), gas residual de fundiciones, desechos municipales, metano de lecho de carbón, carbón y/o gas natural, siendo las fuentes preferidas carbón y gas natural. Para un experto en la técnica también puede usarse una combinación de fuentes, por ejemplo carbón y gas natural para aumentar ventajosamente la razón de H₂ con respecto a carbono.

15 El gas natural contiene comúnmente una gama de hidrocarburos (por ejemplo alcanos C₁-C₃), en la que predomina metano. Además de esto, el gas natural contendrá habitualmente nitrógeno, CO₂ y compuestos de azufre. Preferiblemente, el contenido en nitrógeno de la materia prima es inferior al 40% en moles, más preferiblemente inferior al 10% en moles y lo más preferiblemente inferior al 2% en moles.

20 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 del uso de un procedimiento de reformado particular con respecto a otro está determinado por consideraciones económicas y de corriente de alimentación disponible, así como por el deseo de obtener la razón molar óptima (H₂-CO₂):(CO+CO₂) en el gas de síntesis resultante que es adecuada para un procesamiento químico adicional. Se proporciona una discusión de las tecnologías de producción de gas de síntesis disponibles tanto en Hydrocarbon Processing, 1999, 78: 4, 87-90 y 92-93 como Petrole et Techniques, 1998, 415, 86-93, y ambas se incorporan al presente documento como referencia.

25 También se sabe que el gas de síntesis puede obtenerse mediante oxidación parcial catalítica de material hidrocarbonado en un reactor microestructurado tal como se muestra a modo de ejemplo 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 puede obtenerse mediante oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto de materias primas hidrocarbonadas tal como se describe en el documento EP 0303438. El gas de síntesis también puede obtenerse mediante un procedimiento de "reformador compacto" tal como se describe en Hydrocarbon Engineering, 2000, 5: 5, 67-69; Hydrocarbon Processing, 2000, 79:9, 34; Today's Refinery, 2000, 15:8, 9; documento WO 9902254; y documento WO 0023689.

35 Normalmente, para la producción de gas de síntesis comercial la presión a la que se produce el gas de síntesis a partir de un reformador de vapor oscila entre aproximadamente 0,1 y 10 MPa, preferiblemente de 2 a 3 MPa y las temperaturas a las que sale el gas de síntesis del reformador oscilan entre aproximadamente 700 y 1000°C. Asimismo, para la producción de gas de síntesis comercial la presión a la que se produce el gas de síntesis a partir de un reformador autotérmico oscila entre aproximadamente 0,1 y 10 MPa, preferiblemente de 2 a 5 MPa y las temperaturas a las que sale el gas de síntesis del reformador oscilan entre aproximadamente 700 y 1300°C. En la que las altas temperaturas son necesarias con el fin de producir un equilibrio favorable para la producción de gas de síntesis, y evitar problemas de metalurgia asociados con formación de polvo de carbono. El gas de síntesis contiene una razón molar de (H₂-CO₂):(CO+CO₂) que oscila entre 0,8 y 3,0, que depende de la(s) materia(s) prima(s) carbonosa(s) y el método de reformación usado. Por ejemplo, cuando se usa gas natural como materia prima carbonosa para la reformación de vapor, el gas de síntesis obtenido tiene habitualmente una razón (H₂-CO₂):(CO+CO₂) máxima de 3,0. Sin embargo, cuando se usa gas natural como materia prima carbonosa para reformación autotérmica, el gas de síntesis obtenido tiene habitualmente una razón (H₂-CO₂):(CO+CO₂) de 1,5.

40 Según una realización preferida de la presente invención, la razón molar, (H₂-CO₂):(CO+CO₂), de la corriente de gas de síntesis que sale de la(s) unidad(es) de generación de gas de síntesis es superior a 1,6, más preferiblemente superior a 1,8 y lo más preferiblemente superior a 2,0. Preferiblemente, la razón molar, (H₂-CO₂):(CO+CO₂), de dicha corriente de gas de síntesis que sale de la(s) unidad(es) de generación de gas de síntesis es inferior a 3,0, preferiblemente inferior a 2,75, más preferiblemente inferior a 2,4 y lo más preferiblemente inferior a 2,2.

Según otra realización de esta invención, cuando la materia prima carbonosa usada para la generación de gas de síntesis no es un hidrocarburo alifático (por ejemplo carbón, material aromático, biomasa) la razón molar (H₂-CO₂):(CO+CO₂) del gas de síntesis de salida se ajusta preferiblemente hasta el valor objetivo mediante la adición de

H₂ o eliminación de CO₂.

Según una realización preferida de la presente invención, la corriente de salida obtenida del reactor de gas de síntesis (por ejemplo usando un reformador de corriente), comprende esencialmente una mezcla de óxido(s) de carbono y H₂. También comprende agua, nitrógeno y trazas de hidrocarburos no convertidos (por ejemplo alcanos C₁-C₃).

Según una realización preferida de la presente invención, durante la generación de gas de síntesis, puede emplearse una fase adicional mediante la cual la materia prima se purifica en primer lugar para eliminar azufre y otros posibles venenos de catalizador (tales como haluros o metales por ejemplo mercurio) antes de convertirse en gas de síntesis; alternativamente este tratamiento también puede realizarse tras la preparación de gas de síntesis por ejemplo, cuando se usan carbón o biomasa.

Según una realización de la presente invención, al menos parte de la dicha corriente de gas de síntesis se introduce entonces en una unidad de síntesis de metanol, con el fin de producir una corriente que comprende metanol. Preferiblemente la razón molar, (H₂-CO₂):(CO+CO₂), de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis alimentada al reactor de síntesis de metanol es superior a 1,6, más preferiblemente superior a 1,8 y lo más preferiblemente superior a 2,0. Preferiblemente la razón molar, (H₂-CO₂):(CO+CO₂), de dicha corriente de alimentación de gas de síntesis alimentada al reactor de síntesis de metanol es inferior a 3,0, más preferiblemente inferior a 2,5 y lo más preferiblemente inferior a 2,2.

Según una realización preferida de la presente invención, la unidad de síntesis de metanol puede ser cualquier reactor que sea adecuado para producir metanol, por ejemplo un reactor de lecho fijo, que puede ejecutarse en modo adiabático o isotérmico, por ejemplo un reactor multitubular; o un reactor de lecho fluidizado.

Preferiblemente, la unidad de síntesis de metanol se hace funcionar a una temperatura de más de 200°C, preferiblemente más de 220°C y lo más preferiblemente más de 240°C; y menos de 310°C, preferiblemente menos de 300°C y lo más preferiblemente menos de 290°C. Preferiblemente, la unidad de síntesis de metanol se hace funcionar a una presión de más de 2 MPa y preferiblemente más de 5 MPa; y menos de 10 MPa y preferiblemente menos de 9 MPa. De hecho, puesto que la síntesis de metanol es una reacción exotérmica, la temperatura de funcionamiento elegida está determinada por un equilibrio entre estimular la reacción posterior (es decir, por no afectar de manera adversa al equilibrio) y ayudar a la tasa de conversión (es decir, mayor productividad).

Los catalizadores usados para síntesis de metanol pueden dividirse en 2 grupos:

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

Por tanto, según una realización preferida de la presente invención, el catalizador de síntesis de metanol preferido es una mezcla de cobre, óxido de zinc y un promotor tal como cromia o alúmina. En las condiciones de funcionamiento mencionadas anteriormente, dichas mezclas pueden catalizar la producción de metanol a partir de CO y H₂ con una alta selectividad.

Adicionalmente, también pueden producirse subproductos tales como metano, etanol y otros alcoholes superiores durante la síntesis de metanol. Según una realización preferida de este aspecto de la presente invención, la corriente que sale del reactor de síntesis de metanol se purifica posteriormente para eliminar dichos subproductos mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica.

Según otro aspecto de la presente invención, se introducen una corriente de metanol, junto con una corriente de CO sustancialmente pura, en un reactor de carbonilación. Preferiblemente, al menos parte de la dicha corriente de metanol emana de la unidad de síntesis de metanol mencionada anteriormente, sin embargo dicha corriente de metanol también puede emanar de otra fuente adecuada, tal como un procedimiento de biofermentación y/o pirólisis (por ejemplo pirólisis de madera).

Preferiblemente, se obtiene al menos una parte de dicha corriente de CO de la fase de generación de gas de síntesis mencionada anteriormente. Esto se realiza preferiblemente eliminando en primer lugar CO₂ y agua del gas de síntesis generado seguido por una separación criogénica para aislar el CO sustancialmente puro del H₂. También pueden emplearse métodos de separación alternativos, tales como tecnologías de separación por membrana. Alternativamente, dicha corriente de CO también puede obtenerse de otra fuente adecuada, tal como otro procedimiento químico (por ejemplo gas residual de la fabricación de acero). Dicha(s) corriente(s) de CO todavía puede(n) contener impurezas inertes tales como CO₂, metano, nitrógeno, gases nobles, agua e hidrocarburos parafínicos C₁ a C₄, que se eliminan preferiblemente antes de su uso.

Según este aspecto de la presente invención, la etapa de introducción de metanol, junto con CO, en un reactor de carbonilación se realiza en condiciones favorables para producir ácido etanoico.

Hay muchos ejemplos en la técnica anterior que dan a conocer procedimientos de carbonilación que pueden usarse adecuadamente en la presente invención.

- 5 Por ejemplo, tales procedimientos de carbonilación pueden realizarse en presencia de catalizadores de iridio tal como se describe en el documento US 3772380. La patente británica GB 1276326 también describe la preparación de ácidos monocarboxílicos mediante la carbonilación de alcoholes en presencia de catalizadores de rodio o iridio, promotores de halógeno y agua o un alcohol, éter o éster.

- 10 También pueden usarse adecuadamente procedimientos de carbonilación en presencia de catalizadores de rutenio y osmio en la presente invención. Por tanto, las patentes británicas GB 1234641 y GB 1234642 describen un procedimiento para la producción de un ácido orgánico mediante carbonilación de un alcohol en presencia de un catalizador de metal noble seleccionado de iridio, platino, paladio, osmio y rutenio y sus compuestos y un promotor que es halógeno o compuesto de halógeno. Según Jenner *et al*, Journal of Molecular Catalysis, 1987, 40, 71-82, compuestos de rutenio son catalizadores de carbonilación eficaces para convertir alcoholes primarios en ácidos a altas presiones de CO. Se usaron condiciones convencionales de presión de CO de 45 MPa en los experimentos notificados. Por ejemplo, la solicitud de patente británica GB 2029409 describe un procedimiento para la preparación de ácidos carboxílicos alifáticos haciendo reaccionar CO con alcoholes a una elevada presión de 3,4 MPa o superior en presencia de un catalizador de rutenio y promotor que contiene halógeno.

- 20 Según una realización preferida de este aspecto de la presente invención, el procedimiento de carbonilación tiene lugar en presencia de un catalizador de iridio junto con al menos un promotor; de hecho, tales sistemas de catalizador han demostrado tener efectos beneficiosos sobre la tasa de carbonilación de metanol. Por tanto, dicho procedimiento de carbonilación se realiza preferiblemente en presencia de al menos una concentración finita de agua con un sistema de catalizador que comprende:

(a) un catalizador de iridio, (b) yoduro de metilo y (c) al menos un promotor.

- 25 Por tanto, según una realización preferida de este aspecto de la presente invención, el procedimiento para la producción de ácido etanoico mediante carbonilación de metanol comprende poner en contacto metanol con CO, en la composición de reacción líquida, en un reactor de carbonilación en el que la composición de reacción líquida comprende:

(a) ácido etanoico, (b) un catalizador de iridio, (c) yoduro de metilo, (d) agua y (e) al menos un promotor.

- 30 Según una realización de este aspecto de la presente invención, durante el procedimiento de carbonilación, puede formarse agua *in situ* en la composición de reacción líquida. Por ejemplo, puede producirse agua mediante formación de subproductos, generados durante la producción de metano. También puede generarse agua durante la reacción de esterificación entre reactante de metanol y producto de ácido etanoico. También puede introducirse agua al reactor de carbonilación junto con, o por separado de, otros componentes de la composición de reacción líquida.
- 35 Puede separarse el agua de otros componentes de la composición de reacción retirada del reactor y puede recircularse en cantidades controladas para mantener una concentración de agua preferida en la composición de reacción líquida. Preferiblemente, la concentración de agua en la composición de reacción líquida del reactor de carbonilación está en el intervalo del 0,1 al 15% en peso, más preferiblemente del 1 al 10% en peso, lo más preferiblemente del 1 al 6,5% en peso.

- 40 El catalizador de iridio en la composición de reacción líquida puede comprender cualquier compuesto que contenga iridio que sea soluble en la composición de reacción líquida. El catalizador de iridio puede añadirse a la composición de reacción líquida para la reacción de carbonilación en cualquier forma adecuada que se disuelva en la composición de reacción líquida o pueda convertirse en una forma soluble. Los ejemplos de compuestos que contienen iridio adecuados que pueden añadirse a la composición de reacción líquida incluyen IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, metal de iridio, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, etanoato de iridio, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ y ácido hexacloroirídico $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$, preferiblemente, complejos libre de cloruro de iridio tales como etanoatos, oxalatos y acetoacetatos que son solubles en uno o más de los componentes de reacción de carbonilación tales como agua, alcohol y/o ácido carboxílico. Se prefiere particularmente etanoato de iridio verde que
- 50 puede usarse en una disolución de ácido etanoico o ácido etanoico acuoso.

Preferiblemente, la concentración de catalizador de carbonilación de iridio en la composición de reacción líquida está en el intervalo de 100 a 6000 ppm en peso de iridio, más preferiblemente de 700 a 3000 ppm en peso de iridio.

En el procedimiento de la presente invención está presente al menos un promotor en la composición de reacción. Se

- seleccionan promotores adecuados preferiblemente del grupo que consiste en rutenio, osmio, renio, cadmio, mercurio, zinc, galio, indio y tungsteno, y se seleccionan más preferiblemente de rutenio y osmio y lo más preferiblemente es rutenio. Preferiblemente, el promotor está presente en una cantidad eficaz hasta el límite de su solubilidad en la composición de reacción líquida y/o cualquier corriente de procedimiento líquida recirculada al reactor de carbonilación de la fase de recuperación de ácido etanoico. El promotor está presente adecuadamente en la composición de reacción líquida a una razón molar de promotor:iridio de [de 0,5 a 15]:1. Tal como se indicó anteriormente, se ha encontrado que el efecto beneficioso de un promotor tal como rutenio es máximo a la concentración de agua que proporciona la tasa de carbonilación máxima a cualquier concentración de etanoato de metilo y yoduro de metilo definida. Una concentración de promotor adecuada es de 400 a 5000 ppm en peso.
- 5 El promotor puede comprender cualquier compuesto que contenga metal promotor adecuado que sea soluble en la composición de reacción líquida. El promotor puede añadirse a la composición de reacción líquida para la reacción de carbonilación en cualquier forma adecuada que se disuelva en la composición de reacción líquida o pueda convertirse en una forma soluble.
- 15 Los ejemplos de compuestos que contienen rutenio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen cloruro de rutenio (III), cloruro de rutenio (III) trihidratado, cloruro de rutenio (IV), bromuro de rutenio (III), metal de rutenio, óxidos de rutenio, metanoato de rutenio (III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, tetra(aceto)clorurutenio (II, III), etanoato de rutenio (III), propanoato de rutenio (III), butanoato de rutenio (III), ruteniopentacarbonilo, triruteniododecacarbonilo y ruteniohalocarbonilos mixtos tales como dímero de diclorotricarbonilrutenio (II), dímero de dibromotricarbonilrutenio (II) y otros complejos de organorutenio tales como polímero de tetraclorobis(4-cimeno)dirutenio (II), tetraclorobis(benceno)dirutenio (II), dicloro(cicloocta-1,5-dieno)rutenio (II) y tris(acetilacetato)rutenio (III).
- 20 Los ejemplos de compuestos que contienen osmio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen cloruro de osmio (III) hidratado y anhidro, metal de osmio, tetraóxido de osmio, triosmiododecacarbonilo, $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$, pentacloro- μ -nitrodiosmio y osmiohalocarbonilos mixtos tales como dímero de tricarbonildicloroosmio (II) y otros complejos de organoosmio.
- 25 Los ejemplos de compuestos que contienen renio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]_2$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$ y $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.
- Los ejemplos de compuestos que contienen cadmio adecuados que pueden usarse incluyen $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ y acetilacetato de cadmio.
- 30 Los ejemplos de compuestos que contienen mercurio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgI_2 , HgBr_2 , HgCl_2 , Hg_2I_2 y Hg_2Cl_2 .
- Los ejemplos de compuestos que contienen zinc adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnI_2 , ZnBr_2 , ZnCl_2 y acetilacetato de zinc.
- 35 Los ejemplos de compuestos que contienen galio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen acetilacetato de galio, etanoato de galio, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Ga_2Cl_4 y $\text{Ga}(\text{OH})_3$.
- Los ejemplos de compuestos que contienen indio adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen acetilacetato de indio, etanoato de indio, InCl_3 , InBr_3 , InI_3 , InI e $\text{In}(\text{OH})_3$.
- 40 Los ejemplos de compuestos que contienen tungsteno adecuados que pueden usarse como fuentes de promotor incluyen $\text{W}(\text{CO})_6$, WCl_4 , WCl_6 , WBr_5 , WI_2 o $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ y cualquier compuesto de tungsteno, cloro, bromo o yodo-carbonilo.
- Preferiblemente, los compuestos que contienen iridio y promotor están libres de impurezas que proporcionan o generan *in situ* yoduros iónicos que pueden inhibir la reacción, por ejemplo, sales de metales alcalinos o alcalinotérreos u otros metales.
- 45 Contaminantes iónicos tales como, por ejemplo, (a) metales de corrosión, particularmente níquel, hierro y cromo y (b) ligandos o compuestos que contienen nitrógeno o fosfinas que pueden cuaternizarse *in situ*; deben mantenerse a un mínimo en la composición de reacción líquida ya que éstos tendrán un efecto adverso sobre la reacción generando I⁻ en la composición de reacción líquida que tiene un efecto adverso sobre la velocidad de reacción. Se ha encontrado que algunos contaminantes de metales de corrosión tales como por ejemplo molibdeno son menos susceptibles a la generación de I⁻. Pueden minimizarse metales de corrosión que tienen un efecto adverso sobre la velocidad de reacción usando materiales de construcción resistentes a la corrosión adecuados. De manera similar,
- 50 contaminantes tales como yoduros de metales alcalinos, por ejemplo yoduro de litio, deben mantenerse a un mínimo. Pueden reducirse impurezas de metales de corrosión y otras impurezas iónicas mediante el uso de un lecho

de resina de intercambio iónico adecuado para tratar la composición de reacción, o preferiblemente una corriente de recirculación de catalizador. Se describe un procedimiento de este tipo en el documento US 4007130. Preferiblemente, los contaminantes iónicos se mantienen por debajo de una concentración a la que generarían 500 ppm en peso de I⁻, preferiblemente menos de 250 ppm en peso de I⁻ en la composición de reacción líquida.

- 5 Preferiblemente, la concentración de yoduro de metilo en la composición de reacción líquida está en el intervalo del 1 al 20% en peso, preferiblemente del 5 al 16% en peso.

La presión parcial de CO en el reactor de carbonilación está adecuadamente en el intervalo de 0,1 a 7 MPa, preferiblemente de 0,1 a 3,5 MPa y lo más preferiblemente de 0,1 a 1,5 MPa.

- 10 La presencia de H₂ en la alimentación de CO y generado *in situ* mediante la reacción de desplazamiento de agua-gas se mantienen preferiblemente baja ya que su presencia puede dar como resultado la formación de productos de hidrogenación. Por tanto, la razón de H₂ con respecto a reactante de CO es preferiblemente inferior a 0,01:1, más preferiblemente inferior a 0,005:1 y aún más preferiblemente inferior a 0,003:1 y/o la presión parcial de H₂ en el reactor de carbonilación es preferiblemente inferior a 0,1 MPa, más preferiblemente inferior a 0,05 MPa y aún más preferiblemente inferior a 0,03 MPa.

- 15 Se ha encontrado que el sistema de catalizador usado en el procedimiento de carbonilación de la presente invención es particularmente beneficioso a presiones parciales relativamente bajas de CO en las que la velocidad de reacción puede depender de la presión parcial de CO. En estas condiciones, se ha encontrado que el sistema de catalizador tiene la ventaja de proporcionar una velocidad de reacción aumentada con respecto a sistemas de catalizador sin los promotores de la presente invención. Esta ventaja permite una velocidad de reacción aumentada en condiciones
20 cuando la presión parcial de CO es relativamente baja, por ejemplo debido a una baja presión total en el reactor de carbonilación o debido a una alta presión de vapor de los componentes de la composición de reacción líquida, por ejemplo a una alta concentración de etanoato de metilo en la composición de reacción líquida o debido a una alta concentración de gases inertes (por ejemplo nitrógeno y CO₂) en el reactor de carbonilación. El sistema de catalizador también puede tener desventajas de aumento de la tasa de carbonilación cuando se reduce la velocidad
25 de reacción por la disponibilidad de CO en disolución en la composición de reacción líquida que resulta de limitaciones de transferencia de masa, por ejemplo debido a una mala agitación.

La presión de la reacción de carbonilación está adecuadamente en el intervalo de 0,9 a 19,9 MPa, preferiblemente de 0,9 a 9,9 MPa, lo más preferiblemente de 1,4 a 4,9 MPa. La temperatura de la reacción de carbonilación está adecuadamente en el intervalo de 100 a 300°C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 220°C.

- 30 Puede usarse ventajosamente ácido etanoico como disolvente para dicha reacción de carbonilación.

El procedimiento de carbonilación de la presente invención puede realizarse como un procedimiento continuo o discontinuo, preferiblemente como un procedimiento continuo y puede realizarse en cualquier reactor adecuado, conocido por los expertos en la técnica.

- 35 El producto de ácido etanoico puede retirarse del reactor extrayendo la composición de reacción líquida y separando el producto de ácido etanoico mediante una o más fases de destilación ultrarrápida y/o fraccionada de los otros componentes de la composición de reacción líquida tales como catalizador de iridio, rutenio y/o osmio y/o promotor de indio, yoduro de metilo, agua y reactantes no consumidos que pueden recircularse al reactor para mantener sus concentraciones en la composición de reacción líquida. El producto de ácido etanoico también puede retirarse como vapor de la corriente que sale del reactor de carbonilación.

- 40 Aunque estabilizadores y promotores de haluro, tales como yoduro de metilo, mejoran la eficacia y productividad de procedimientos de carbonilación, la presencia continuada de compuestos de haluro en los productos de reacción de carbonilación no es deseable si el producto se emplea como material de partida en un procedimiento posterior que emplea un catalizador sensible a haluro en el que los efectos de envenenamiento pueden ser acumulativos e irreversibles. En una realización preferida, el producto de ácido etanoico se purifica de compuestos de haluro. Este
45 tratamiento de purificación puede conseguirse mediante cualquier método apropiado conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, pueden eliminarse haluros de la fase líquida usando sales de plata o bien no soportadas o bien soportadas sobre una resina de intercambio iónico o una zeolita tal como se muestra a modo de ejemplo en el documento US 5344976 y referencias en el mismo.

- 50 Según la presente invención, se introduce ácido etanoico en una unidad de hidrogenación primaria junto con H₂ para producir una corriente que comprende etanoato de etilo y etanol en presencia de un catalizador a base de metal precioso. Además de la producción de etanol y etanoato de etilo, el procedimiento de hidrogenación primaria también produce agua, otros productos de reacción (por ejemplo cantidades trazas de metano, etano, dietil éter y etanal) y reactantes sin reaccionar (por ejemplo ácido etanoico y H₂).

La proporción de etanoato de etilo presente en la corriente de salida de la unidad de hidrogenación primaria estará determinada por la naturaleza del catalizador, las condiciones de procedimiento y el grado de conversión. La proporción de etanoato de etilo puede aumentarse adicionalmente, si se desea, introduciendo una función ácida en el catalizador para estimular la esterificación *in situ*.

- 5 Es preferible, según la presente invención, hacer funcionar a una conversión media o alta de ácido etanoico en éster y alcohol, preferiblemente a más del 50% y menos del 90% y lo más preferiblemente más de 60% y menos del 80% de conversión por pase.

10 Según una realización de la presente invención, al menos una parte del ácido etanoico introducido en la unidad de hidrogenación primaria emana del reactor de carbonilación mencionado anteriormente. Sin embargo, en la práctica, dicho ácido etanoico puede originarse de otra fuente adecuada, tal como pirólisis de madera y/o como un subproducto de un procedimiento de fermentación para producir alcohol(es).

15 Preferiblemente, al menos una parte del H₂ introducido en la unidad de hidrogenación primaria emana del procedimiento de generación de gas de síntesis (es decir, se obtiene durante la separación de CO/H₂ mencionada anteriormente), en la que, si es necesario, el contenido en H₂ puede aumentarse adicionalmente sometiendo dicho gas de síntesis a una reacción de desplazamiento de agua-gas y una separación posterior de H₂.

20 Alternativamente, el H₂ introducido en la unidad de hidrogenación primaria puede originarse de una variedad de otros procedimientos químicos, incluyendo unidades de craqueo de eteno, fabricación de estireno y reformación catalítica. Sin embargo, se sabe que los procedimientos comerciales principales para la generación significativa de H₂ son reformación autotérmica, reformación de vapor y oxidación parcial de materias primas carbonosas tales como gas natural, carbón, coque, productos residuales de desasfaltador, residuos de refinería y biomasa. También puede producirse H₂ mediante electrólisis de agua.

La elección global de la tecnología para producir H₂ está determinada generalmente por los siguientes factores y consideraciones económicas:

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

30 Según una realización de la presente invención, la corriente resultante de la unidad de hidrogenación primaria puede alimentarse directamente a una unidad de hidrogenación secundaria, junto con una fuente opcional de H₂. Mediante lo cual, preferiblemente, al menos una parte de dicho H₂ opcional que se introduce en la unidad de hidrogenación secundaria procede de la misma materia prima que el H₂ que se introduce en la unidad de hidrogenación primaria; o se obtiene alternativamente de cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente.

35 Según una realización preferida de la presente invención, se convierte al menos el 50%, preferiblemente al menos el 75%, más preferiblemente al menos el 90% y lo más preferiblemente al menos el 95% del etanoato de etilo introducido en la unidad de hidrogenación secundaria por pase.

40 De hecho, los solicitantes han encontrado que usando una proporción del gas de síntesis generado para la fase de síntesis de metanol mencionada anteriormente para la fuente de CO usada en el reactor de carbonilación y como fuente de H₂ usado para ambas de las unidades de hidrogenación, puede conseguirse una economía a escala de la generación de gas de síntesis, así como conseguir una reducción en las emisiones de gases invernaderos.

Se ha encontrado una ventaja de este procedimiento de hidrogenación de dos etapas, porque la selectividad de la hidrogenación de ácido etanoico para dar etanol puede aumentarse adicionalmente a expensas de subproductos no deseados, tales como los alcanos mencionados anteriormente (por ejemplo etano y metano).

45 El catalizador empleado en la unidad de hidrogenación primaria es un catalizador a base de metal precioso, que comprende preferiblemente al menos un metal noble del grupo VIII de la tabla periódica (versión CAS, por ejemplo rutenio, osmio, rodio, iridio, níquel, paladio, platino) y al menos uno de los metales elegidos de renio, plata, tungsteno y/o molibdeno; y opcionalmente un metal adicional, que puede alearse con dicho metal noble del grupo VIII. Preferiblemente, el catalizador empleado en el reactor de hidrogenación primaria es un catalizador a base de

paladio. Mediante lo cual el catalizador a base de paladio preferido es un catalizador soportado que comprende paladio y preferiblemente renio y/o plata. También pueden usarse ventajosamente promotores adicionales tales como Fe.

5 El catalizador empleado en la unidad de hidrogenación secundaria es un catalizador a base de cobre (por ejemplo un catalizador a base de cromita de cobre o un óxido de metal de cobre mixto en el que el segundo metal puede ser cobre, zinc, zirconio o manganeso).

Según una realización preferida de las presentes invenciones, el/los catalizador(es) empleado(s) en la unidad de hidrogenación secundaria es un catalizador a base de cobre que comprende más preferiblemente cobre y zinc, que consiste lo más preferiblemente en óxido de cobre-zinc.

10 Todos los catalizadores mencionados anteriormente puede estar soportados ventajosamente sobre cualquier soporte adecuado conocido por los expertos en la técnica; los ejemplos no limitativos de tales soportes incluyen carbono, sílice, titanía, arcillas, alúminas, óxido de zinc, zirconia y óxidos mixtos. Preferiblemente, el catalizador a base de paladio está soportado sobre carbono. Preferiblemente, el catalizador a base de cobre está soportado sobre óxido de zinc y preferiblemente comprende entre el 20 y el 40% en peso de cobre.

15 Uno o ambos de los procedimientos de hidrogenación (es decir, hidrogenaciones primaria y secundaria) pueden hacerse funcionar en un modo de fase gaseosa, o alternativamente en un modo de fase gaseosa/líquida (por ejemplo un lecho de goteo o un reactor de burbujas). El régimen de fase gaseosa/líquida es en el que la mezcla de reactantes en las condiciones de reactor está por debajo de la temperatura de punto de rocío. Preferiblemente, la reacción de hidrogenación secundaria se realiza en un régimen de fase gaseosa. La hidrogenación puede realizarse en modo continuo, semicontinuo o discontinuo. El modo de funcionamiento continuo es el más preferido.

20 El catalizador empleado en cualquier reacción de hidrogenación puede ser homogéneo (sólo fase líquida/gaseosa) o heterogéneo; prefiriéndose catalizadores heterogéneos.

25 Uno o ambos de los procedimientos de hidrogenación pueden realizarse en reactores adiabáticos y/o isotérmicos; en los que se prefiere un modo de funcionamiento adiabático. Los reactores adecuados para una reacción de fase gaseosa incluyen uno o una pluralidad de reactores de lecho adiabático que pueden usarse en serie o en paralelo. Para reactores utilizados en serie, pueden emplearse intercambiadores de calor y/o interenfriadores y/o reactante adicional y/o recirculación de productos intermedios entre reactores sucesivos para controlar la temperatura de reacción. En reacciones hidrogenación tanto primaria como secundaria, la elevación de temperatura adiabática preferida es de menos de 50°C, preferiblemente menos de 25°C y lo más preferiblemente menos de 10°C. El uso preferido de reactores adiabáticos es en serie. Para un experto en la técnica, la producción de etanol en grandes cantidades puede requerir varios trenes paralelos de series de reactores adiabáticos. Los reactores adiabáticos pueden hacerse funcionar a diferentes temperaturas dependiendo de la composición de las alimentaciones de reactor individuales.

35 También pueden realizarse hidrogenaciones en fase gaseosa en reactores multitubulares en cuyo caso los tubos separan una sección de reacción de un medio de enfriamiento/calentamiento que controla la temperatura de reacción. Para reacciones exotérmicas, tales como hidrogenación de ácido etanoico esto da como resultado un gradiente de temperatura radial en el reactor, el gradiente preferido es inferior a 50°C, preferiblemente inferior a 25°C, lo más preferiblemente inferior a 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 (del fluido que fluye) que es superior a 2100 (en el que la velocidad del gas se aproxima mediante la velocidad del gas en un tubo no empaquetado).

40 La(s) reacción/reacciones de hidrogenación en fase gaseosa también puede(n) realizarse en otros tipos de reactores tales como reactores de lecho fluidizado, de cesta giratoria, Buss Loop y de intercambiador de calor.

45 Puede(n) realizarse reacción/reacciones de hidrogenación en fase gaseosa/líquida mixtas con H₂ en flujo conjunto o contraflujo y gas para el líquido (por ejemplo un reactor de burbujas). El modo de funcionamiento preferido de reactores de gas/líquido es flujo conjunto, también denominado funcionamiento en lecho de goteo; esto puede realizarse en al menos un reactor tubular y/o multitubular en serie. La(s) reacción/reacciones de hidrogenación puede(n) cambiar de una fase gas/líquida mixta a una reacción de fase completamente gaseosa, ya que la reacción avanza hacia abajo del reactor, debido a cambios en composición, temperatura y presión. La hidrogenación en fase mixta también puede realizarse en otros tipos de reactores, o una combinación de diferentes reactores, por ejemplo en un reactor de tanque agitado o de suspensión con, o sin, circulación externa y hacerse funcionar opcionalmente como tanques de cascada o agitados, un reactor de bucle o un reactor-mezcladora Sulzer.

50 Ambas reacciones de hidrogenación primaria y secundaria pueden hacerse funcionar a una temperatura de entre 150°C y 290°C.

Según una realización preferida de la presente invención, la temperatura de reacción de la unidad de hidrogenación primaria (por ejemplo usando un catalizador a base de paladio) es superior a 180°C, preferiblemente superior a 200°C y lo más preferiblemente superior a 210°C; e inferior a 290°C, preferiblemente inferior a 270°C y lo más preferiblemente inferior a 250°C.

- 5 Según otra realización de la presente invención, la temperatura de reacción del reactor secundario (por ejemplo usando un catalizador a base de cobre) es superior a 150°C, preferiblemente superior a 170°C y lo más preferiblemente superior a 190°C; e inferior a 250°C.

10 Ambas reacciones de hidrogenación primaria y secundaria pueden hacerse 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 de menos de 9 MPa.

Si cualquiera de las reacciones de hidrogenación se realizan en la fase gaseosa, entonces la GHSV, para funcionamiento continuo, puede estar en el intervalo de 50 a 50.000 h⁻¹, preferiblemente desde 1.000 hasta 30.000 h⁻¹ y lo más preferiblemente desde 2.000 hasta 9.000 h⁻¹.

15 El sustrato líquido introducido en la unidad de hidrogenación tiene preferiblemente una LHSV que puede ser inferior a 10 h⁻¹, más preferiblemente inferior a 5 h⁻¹ y lo más preferiblemente inferior a 3 h⁻¹; por ejemplo, una LHSV típica para funcionamiento normal es de aproximadamente 1 h⁻¹.

20 En la práctica, las condiciones empleadas en o bien la unidad de hidrogenación primaria, o bien la unidad de hidrogenación secundaria, se eligen con el fin de favorecer la selectividad global para etanol, dada la composición de la materia prima inicial (por ejemplo una materia prima que comprende ácido etanoico y H₂ en el caso de la unidad de hidrogenación primaria; y una materia prima que comprende etanoato de etilo y H₂ en la unidad de hidrogenación secundaria).

25 Sin embargo, los solicitantes han encontrado que cuando la relación de las condiciones de procedimiento entre las dos es tal que la segunda unidad de hidrogenación se hace funcionar preferiblemente a una temperatura de al menos 10°C, más preferiblemente al menos 20°C, inferior a la temperatura de funcionamiento de la primera unidad de hidrogenación, también pudo obtenerse una alta selectividad inesperada hacia etanol mientras que se conseguía una alta conversión del ácido etanoico.

30 Según una realización de la presente invención, al menos una parte de la corriente que sale de la unidad de hidrogenación secundaria se hace pasar a través de una unidad de separación (por ejemplo una columna de separación), para dar corrientes que pueden incluir una corriente que comprende etanoato de etilo, una corriente que comprende ácido etanoico y una corriente que comprende etanol.

35 Según una realización de la presente invención, al menos una parte de la corriente que sale de la segunda unidad de hidrogenación también se hace pasar a través de una unidad de separación (por ejemplo una columna de separación) que puede ser la misma o preferiblemente diferente de la unidad de separación anterior para dar corrientes que pueden incluir una corriente que comprende etanoato de etilo, una corriente que comprende ácido etanoico y una corriente que comprende etanol.

Preferiblemente, la corriente separada que comprende ácido etanoico de la primera unidad de hidrogenación (preferiblemente junto con la corriente que comprende ácido etanoico de la segunda unidad de hidrogenación) se recupera y recircula de nuevo en la unidad de hidrogenación primaria.

40 La corriente separada que comprende etanoato de etilo de la primera unidad de hidrogenación (preferiblemente junto con la corriente que comprende etanoato de etilo de la segunda unidad de hidrogenación) se recupera e introduce en la segunda unidad de hidrogenación.

45 Los solicitantes también han descubierto otra realización adicional según la presente invención mediante la cual también se separa ventajosamente una mezcla de etanol/etanoato de etilo de la corriente que sale de o bien la primera o bien la segunda o preferiblemente ambas unidades de hidrogenación, y entonces se alimenta a la segunda unidad de hidrogenación.

50 Adicionalmente, se separa ventajosamente el agua de la corriente que sale de la primera unidad de hidrogenación con el fin de mantener una alimentación anhidra para la segunda unidad de hidrogenación. Preferiblemente, esta separación se realiza en una columna de destilación con acetato de butilo. Según esta realización, la alimentación total introducida en la segunda unidad de hidrogenación contiene menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso y lo más preferiblemente menos del 1% en peso de agua.

Además, cualquier H₂ sin reaccionar presente en la corriente de salida de la unidad de hidrogenación primaria y/o la

unidad de hidrogenación secundaria se separa preferiblemente y puede recircularse ventajosamente o bien a la unidad de hidrogenación primaria y/o bien a la unidad de hidrogenación secundaria.

Opcionalmente, al menos una parte del etanol presente en la corriente de salida de la unidad de hidrogenación primaria se separa y recupera como producto deseado junto con el etanol obtenido de la unidad de hidrogenación secundaria.

Realizando estas realizaciones, los solicitantes pudieron conseguir una selectividad incluso mayor hacia el etanol para un ácido etanoico y/o etanoato de etilo dado para dar una conversión en etanol que a partir de un único reactor en el que se hidrogena ácido etanoico y sin el gasto de una unidad de esterificación para generar etanoato de etilo para un reactor en el que se hidrogena etanoato de etilo. Se favorece una alta conversión en la unidad de hidrogenación secundaria (>70%) ya que se simplifica inesperadamente el aislamiento del producto de etanol. Además de esto, también es deseable una alta selectividad ya que se reduce la cantidad de agua generada como subproducto de reacción y altas selectividades >90% reducen el impacto de azeótropos de agua sobre la separación.

La etapa de separación puede realizarse mediante cualquier medio conocido por los expertos en la técnica que sea adecuado para separar dicha(s) corriente(s), por ejemplo una columna de bandeja de tamiz, una columna empaquetada, una columna de campana burbujeadora o a combinación de las mismas.

Según una realización preferida de la presente invención, la razón molar de H₂ con respecto a ácido etanoico que se introduce en la unidad de hidrogenación primaria es superior a 2:1, preferiblemente la razón molar es superior a 4:1 y lo más preferiblemente la razón molar es superior a 5:1; y es inferior a 100:1, preferiblemente inferior a 50:1 y lo más preferiblemente inferior a 15:1.

Según una realización preferida de la presente invención, la razón molar de H₂ con respecto a [etanoato de etilo y ácido etanoico] que se introduce en la unidad de hidrogenación secundaria es superior a 2:1, preferiblemente la razón molar es superior a 4:1 y lo más preferiblemente la razón molar es superior a 5:1; y es inferior a 100:1, preferiblemente inferior a 50:1 y lo más preferiblemente inferior a 15:1.

Debe indicarse que mientras que aunque todas las condiciones de funcionamiento de temperatura y presión mencionadas anteriormente forman realizaciones preferidas de la presente invención, no se pretende que, de ningún modo, sean limitativas, y la presente invención incluye por el presente documento cualquier condición de funcionamiento de presión y temperatura que consiga el mismo efecto.

La figura 2 es un diagrama de flujo simplificado de una realización de esta invención y se muestra un procedimiento para la producción de etanol a partir de una materia prima carbonosa. Se suministra una corriente de materia prima carbonosa a la unidad de generación de gas de síntesis, 201, a través de la línea 221 y se suministra una corriente que comprende agua y/o oxígeno a la unidad de generación de gas de síntesis a través de la línea 222. Se hace pasar gas de síntesis de la unidad de generación de gas de síntesis a una zona de separación de gas de síntesis, 302, a través de la línea 223. En la zona de separación de gas de síntesis se separa gas de síntesis bruto de la zona de generación de gas de síntesis para proporcionar gas de síntesis así como corrientes de CO y H₂. Se elimina el agua de la unidad de separación de gas de síntesis a través de la línea 227. Se alimenta gas de síntesis de la zona de separación de gas de síntesis a la zona de síntesis de metanol, 303, a través de la línea 224. En la zona de síntesis de metanol se convierte gas de síntesis en metanol en un reactor de síntesis de metanol y se separa el metanol de la corriente de producto reactor de síntesis de metanol. Se toma una corriente de purga de la zona de síntesis de metanol a través de la línea 247 para controlar la acumulación de gases diluyentes en la zona de síntesis de metanol. Se alimenta metanol de la zona de síntesis de metanol al reactor de carbonilación, 304, a través de la línea 227. Se alimenta CO de la zona de separación de gas de síntesis al reactor de carbonilación a través de la línea 225. Se hacen reaccionar juntos metanol y CO en el reactor de carbonilación en una composición de reacción líquida que comprende ácido etanoico, un catalizador de iridio, yoduro de metilo, agua y al menos un promotor. Se toma una corriente de purga del reactor de carbonilación a través de la línea 230 para controlar la acumulación de gases diluyentes en el reactor de carbonilación. Se hace pasar la composición de reacción líquida del reactor de carbonilación a una zona de separación y purificación de ácido etanoico, 205, a través de la línea 231. Se separa ácido etanoico de la composición de reacción líquida de reacción de carbonilación en la zona de separación y purificación de ácido etanoico. Se devuelve una corriente que comprende el catalizador de iridio, yoduro de metilo, agua y promotor al reactor de carbonilación de la zona de separación y purificación de ácido etanoico a través de la línea 232. Se purifica adicionalmente ácido etanoico de compuestos de haluro en la zona de separación y purificación de ácido etanoico. Se alimenta ácido etanoico de la zona de separación y purificación de ácido etanoico al reactor de hidrogenación primaria, 206, a través de la línea 233. Se alimenta H₂ de la zona de separación de gas de síntesis al reactor de hidrogenación primaria a través de la línea 228. El reactor de hidrogenación primaria contiene un catalizador de hidrogenación sólido y el reactor se mantiene en condiciones de temperatura y presión de manera que tiene lugar una reacción en fase gaseosa. Se convierten ácido etanoico y H₂ en el reactor de hidrogenación primaria en una mezcla que comprende ácido etanoico, etanoato de etilo, etanol, agua y H₂ que se hace pasar a la primera zona de separación por hidrogenación, 207, a través de la línea 235. En la primera zona de

separación por hidrogenación primaria, se separa ácido etanoico y se hace pasar de nuevo al reactor de hidrogenación primaria a través de la línea 237 y se separa el agua y se hace pasar del procedimiento a través de la línea 241. Se separa una corriente de gas que comprende H_2 en la primera zona de separación por hidrogenación primaria y se hace pasar de nuevo al reactor de hidrogenación primaria a través de la línea 238. Se toma una corriente de purga de esta corriente de recirculación de gas a través de la línea 239 para controlar la acumulación de gases diluyentes en el reactor de hidrogenación primaria. Se toma una primera corriente de etanol de producto del procedimiento de la primera zona de separación por hidrogenación primaria a través de la línea 240. Se hace pasar etanoato de etilo de la primera zona de separación por hidrogenación primaria al reactor de hidrogenación secundaria, 208, a través de la línea 236. Se alimenta H_2 de la zona de separación de gas de síntesis al reactor de hidrogenación secundaria a través de la línea 226. El reactor de hidrogenación secundaria contiene un catalizador de hidrogenación sólido y el reactor se mantiene en condiciones de temperatura y presión de manera que tiene lugar una reacción en fase gaseosa. Se convierten etanoato de etilo y H_2 en el reactor de hidrogenación secundaria en una mezcla que comprende etanol, etanoato de etilo y H_2 , que se hace pasar a la zona de separación por hidrogenación secundaria, 209, a través de la línea 242. En la zona de separación por hidrogenación secundaria, se separa etanoato de etilo y se hace pasar de nuevo al reactor de hidrogenación secundaria a través de la línea 244. Se separa una corriente de gas que comprende H_2 en la zona de separación por hidrogenación secundaria y se hace pasar de nuevo al reactor de hidrogenación secundaria a través de la línea 245. Se toma una corriente de purga de esta corriente de recirculación de gas a través de la línea 246 para controlar la acumulación de gases diluyentes en el reactor de hidrogenación secundaria. Se toma una segunda corriente de etanol de producto del procedimiento de la zona de separación por hidrogenación secundaria a través de la línea 243.

Ejemplos

El ejemplo describe la hidrogenación, en un reactor primario, de ácido etanoico para dar etanoato de etilo sobre un catalizador de paladio-plata-renio-hierro seguido por la hidrogenación, en un reactor secundario, de etanoato de etilo para dar etanol sobre un catalizador a base de cobre. El ejemplo comparativo describe la hidrogenación, en un reactor primario, de ácido etanoico para dar etanoato de etilo sobre un catalizador de paladio-plata-renio-hierro y la hidrogenación, en un reactor secundario, de etanoato de etilo para dar etanol sobre el mismo catalizador de paladio-plata-renio-hierro.

Catalizadores

Los catalizadores usados para el ejemplo y el ejemplo comparativo fueron los siguientes. Se preparó el paladio-plata-renio-hierro soportado sobre catalizador Norit RX3 de extrusado de carbono usado en el ejemplo y el ejemplo comparativo tal como se describe en el documento US 5969164. La composición del catalizador era: el 2,6% en peso de paladio; el 6,7% en peso de renio; el 1,7% en peso de plata; y el 0,69% en peso de hierro. El catalizador a base de cobre usado en el ejemplo era T-2130 suministrado por Sud-Chemie. La composición era el 33% en peso de CuO , el 66% en peso de ZnO .

Pruebas de catalizador

Se llevaron a cabo los ejemplos en reactores de flujo de presión.

En el reactor primario se activó el catalizador de paladio-plata-renio-hierro calentando hasta $100^\circ C$ bajo un flujo de nitrógeno a aproximadamente 0,25 MPa y una GHSV de $1500\ h^{-1}$. Se aumentó en fases la concentración de H_2 en nitrógeno hasta el 10, el 20, el 40, el 70 y el 100% en moles con 1 h de tiempo de permanencia en cada fase. Entonces se calentó el catalizador a $1^\circ C/min.$ hasta una temperatura de mantenimiento de $250^\circ C$ y se mantuvo durante un tiempo de permanencia de 3 h. En este punto se consideró completa la activación del catalizador.

En el reactor secundario, se activó el catalizador a base de cobre calentando hasta $100^\circ C$ bajo un flujo del 5% en moles de H_2 en nitrógeno a 2,5 MPa y una GHSV de $6000\ h^{-1}$. Se aumentó en fases la concentración de H_2 hasta el 10, el 20, el 40, el 70 y el 100% en moles con 1 h de tiempo de permanencia en cada fase. Entonces se calentó el catalizador a $1^\circ C/min.$ hasta una temperatura de mantenimiento de $180^\circ C$ y se mantuvo durante un tiempo de permanencia de 24 h.

En el reactor secundario se activó el catalizador de paladio-plata-renio-hierro calentando hasta $100^\circ C$ bajo un flujo del 5% en moles de H_2 en N_2 a 3,0 MPa y una GHSV de $6000\ h^{-1}$. Entonces se aumentó en fases la concentración de H_2 hasta el 25, el 50, el 75 y el 100% en moles con 1 h de tiempo de permanencia en cada fase. Se calentó el catalizador a $1^\circ C/min.$ hasta una temperatura de mantenimiento de $250^\circ C$ y se mantuvo durante un tiempo de permanencia de 1 h.

Ejemplo

En el reactor primario, se hicieron pasar H_2 y ácido etanoico con una razón molar de 10:1 sobre el catalizador de

paladio-plata-renio-hierro a 230°C y 2,0 MPa con una GHSV de 4343 h⁻¹. La conversión de ácido etanoico en grupos etilo recuperables como etanol fue del 41,9% del que el 19,7% fue como etanoato de etilo, el 21,6% de etanol, el 0,4% de etanal y el 0,2% dietil éter y la conversión total de ácido etanoico en productos fue del 44,7%. La selectividad de ácido etanoico para grupos etilo recuperables como etanol fue del 93,8%

- 5 En el reactor secundario, se hicieron pasar H₂ y etanoato de etilo con una razón molar de 10:1 sobre el catalizador a base de cobre a 200°C y 5,0 MPa con una GHSV de 4491 h⁻¹. La conversión de etanoato de etilo en grupos etilo recuperables como etanol fue del 69,5%. La selectividad de etanoato de etilo para grupos etilo recuperables como etanol fue del 99,9%. Haciendo funcionar el reactor secundario para hidrogenar todo el etanoato de etilo del primer reactor a esta selectividad la conversión total de ácido etanoico para todos los productos a través de los dos reactores fue del 64,4%. La selectividad de ácido etanoico para grupos etilo recuperables como etanol de los dos reactores fue del 95,7%, es decir, un pérdida global de selectividad a través de los dos reactores del 4,3%.

Ejemplo comparativo

Se llevó a cabo la hidrogenación de ácido etanoico para dar etanoato de etilo en el reactor primario como en el ejemplo anterior.

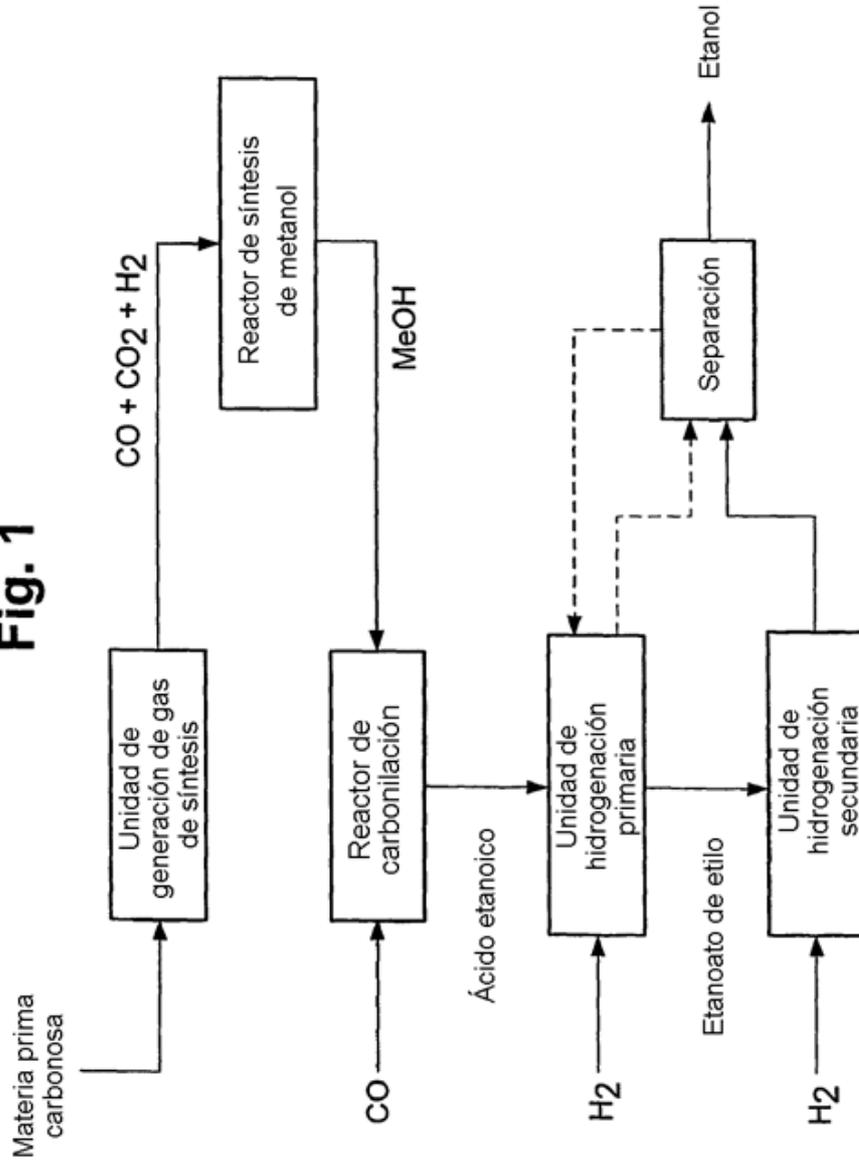
- 15 En el reactor secundario, se hicieron pasar H₂ y etanoato de etilo con una razón molar de 10:1 sobre el catalizador de paladio-plata-renio-hierro a 225°C y 5,0 MPa con una GHSV de 3722 h⁻¹. La conversión de etanoato de etilo en grupos etilo recuperables como etanol fue del 57,2%. La selectividad de etanoato de etilo para grupos etilo recuperables como etanol fue del 92,8%. Haciendo funcionar el segundo reactor para hidrogenar todo el etanoato de etilo del primer reactor a esta selectividad la conversión total de ácido etanoico para todos los productos a través de los dos reactores fue del 64,4%. La selectividad de ácido etanoico para grupos etilo recuperables como etanol de los dos reactores fue del 91,3%, es decir, un pérdida global de selectividad a través de los dos reactores del 8,7%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de etanol a partir de ácido etanoico, caracterizado por las siguientes etapas:
 1. introducir ácido etanoico y H₂ en una unidad de hidrogenación primaria en presencia de un catalizador a base de metal precioso para producir etanol y etanoato de etilo,
- 5 2. introducir etanoato de etilo, de la etapa 1, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación secundaria en presencia de un catalizador a base de cobre para producir etanol, y
 3. recuperar etanol de la etapa 2.
2. Procedimiento para la producción de etanol a partir de metanol, caracterizado por las siguientes etapas:
 1. introducir metanol, junto con CO, en un reactor de carbonilación para producir ácido etanoico,
- 10 2. introducir ácido etanoico, de la etapa 1, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación primaria en presencia de un catalizador a base de metal precioso para producir etanol y etanoato de etilo,
 3. introducir etanoato de etilo de la etapa 2, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación secundaria en presencia de un catalizador a base de cobre para producir etanol, y
 4. recuperar etanol de la etapa 3.
- 15 3. Procedimiento para la producción de etanol a partir de una materia prima carbonosa, mediante el cual la materia prima carbonosa se convierte en primer lugar en gas de síntesis, que se convierte posteriormente en etanol, caracterizado por las siguientes etapas consecutivas:
 1. introducir una materia prima carbonosa en una unidad de generación de gas de síntesis para producir gas de síntesis,
- 20 2. introducir gas de síntesis, producido en la etapa 1, en un reactor de síntesis de metanol, para producir metanol,
 3. introducir metanol, de la etapa 2, junto con CO, en un reactor de carbonilación, para producir ácido etanoico,
 4. introducir ácido etanoico, de la etapa 3, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación primaria en presencia de un catalizador a base de metal precioso, para producir etanol y etanoato de etilo,
- 25 5. introducir etanoato de etilo, de la etapa 4, junto con H₂, en una unidad de hidrogenación secundaria en presencia de un catalizador a base de cobre, para producir etanol, y
 6. recuperar etanol de la etapa 5.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador a base de metal precioso es un catalizador a base de paladio.
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador a base de metal precioso es un catalizador soportado que comprende paladio y renio y/o plata.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la unidad de hidrogenación secundaria se hace funcionar en un régimen de fase gaseosa.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la unidad de hidrogenación secundaria se hace funcionar a una temperatura de al menos 10°C inferior a la temperatura de funcionamiento de la unidad de hidrogenación primaria.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que más del 50% y menos del 90% del ácido etanoico introducido en la unidad de hidrogenación primaria se convierte en etanol y etanoato de etilo por pase.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos el 50% del etanoato de etilo introducido en la unidad de hidrogenación secundaria se convierte en etanol por pase.
- 40

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente que sale de la unidad de hidrogenación secundaria, corriente que comprende etanol, ácido etanoico, etanoato de etilo y H_2 , se hace pasar a través de una unidad de separación, y en el que el ácido etanoico separado se recircula a la unidad de hidrogenación primaria y el etanoato de etilo separado se recircula a la unidad de hidrogenación secundaria.
- 5 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la corriente que sale de la unidad de hidrogenación primaria, corriente que comprende etanol, ácido etanoico, etanoato de etilo y H_2 , se hace pasar a través de una unidad de separación, y en el que el ácido etanoico separado se recircula a la unidad de hidrogenación primaria y el etanoato de etilo separado se introduce en la unidad de hidrogenación secundaria.
- 10 12. Procedimiento según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el H_2 separado se recircula en la unidad de hidrogenación primaria y/o la unidad de hidrogenación secundaria.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón molar de H_2 con respecto a ácido etanoico que se introduce en la unidad de hidrogenación primaria es superior a 2:1; y es inferior a 100:1.
- 15 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la razón molar de H_2 con respecto a [etanoato de etilo y ácido etanoico] que se introduce en la unidad de hidrogenación secundaria es superior a 2:1; y es inferior a 100:1.

Fig. 1



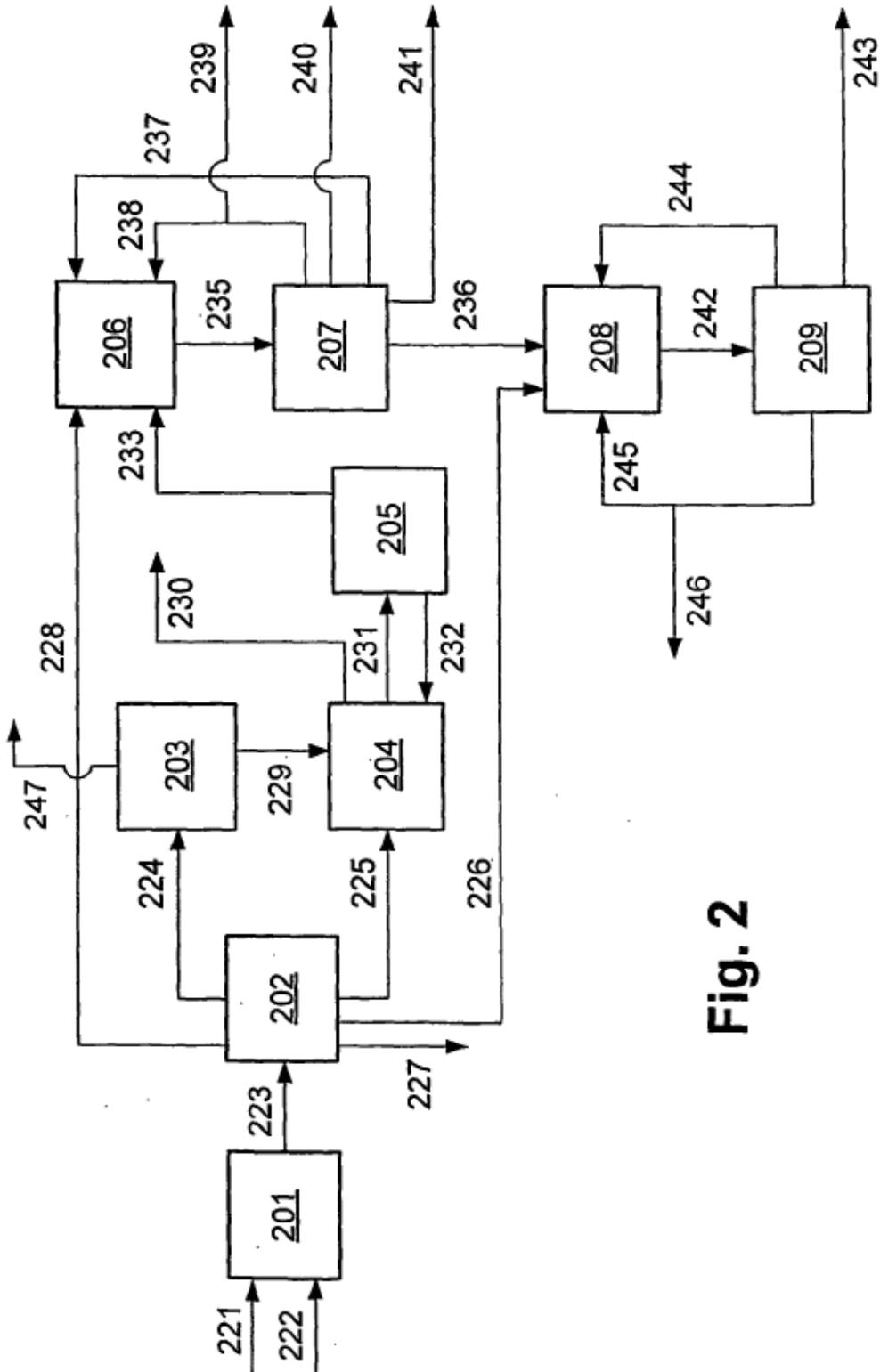


Fig. 2