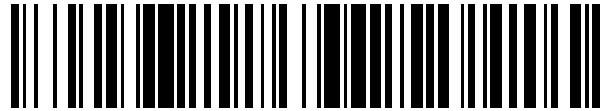


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 944**

51 Int. Cl.:

C07C 29/149 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 31/02 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09771397 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2365952**

54 Título: **Un proceso mejorado para la hidrogenación de alquiéster(es) en presencia de monóxido de carbono**

30 Prioridad:

12.12.2008 EP 08253988

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

09.06.2014

73 Titular/es:

**BP P.L.C. (100.0%)
1 St. James's Square
London SW1Y 4PD, GB**

72 Inventor/es:

**DANIEL, BERIAN JOHN;
DEELEY, JON MICHAEL STEWART;
GRACEY, BENJAMIN PATRICK y
SUNLEY, JOHN GLENN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 465 944 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

Un proceso mejorado para la hidrogenación de alquíéster(es) en presencia de monóxido de carbono

La presente invención se refiere a la preparación de alcohol(es) mediante la hidrogenación de alquíéster(es). En particular, la presente invención se refiere a un proceso de preparación de alcohol(es) a partir de alquíéster(es) en el que hidrógeno, monóxido de carbono y al menos un alquíéster se ponen en contacto con un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso.

En los últimos años el mayor uso y demanda de alcoholes tales como metanol, etanol y alcoholes superiores ha generado un mayor interés en procesos relacionados con la producción de alcoholes. Los alcoholes se pueden producir mediante fermentación de, por ejemplo, azúcares y/o materiales celulósicos.

Otros procesos de producción de alcoholes, en particular etanol y alcoholes superiores, incluyen los procesos descritos a continuación.

El documento de Estados Unidos 4.122.110 se refiere a un proceso de fabricación de alcoholes, en particular alcoholes lineales primarios saturados, mediante la reacción de CO con H₂ a una presión entre 2 y 25 MPa y a 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 entre cromo, hierro, vanadio y manganeso, y (d) al menos un metal alcalino.

Journal of Catalysis, 1988, 114, 90-99 desvela un mecanismo de formación de etanol a partir de síntesis gaseosa sobre CuO/ZnO/Al₂O₃. La formación de etanol a partir de CO y H₂ sobre un catalizador de metanol CuO/ZnO (un catalizador de hidrogenación) se ha estudiado en un microrreactor de lecho fijo midiendo la distribución isotópica del carbono en el producto de etanol cuando se añade a la alimentación metanol enriquecido isotópicamente con ¹³C.

El documento de Estados Unidos 2008/0194397 A1 desvela catalizadores de hidrogenación que comprenden cromito de cobre que tienen rutenio y uno o más promotores depositados sobre ellos, y el uso de dichos catalizadores para la preparación de metanol mediante la hidrogenación de monóxido de carbono y para la preparación de alcoholes mediante la hidrogenación de compuestos carbonílicos en alcoholes.

El documento de Estados Unidos 2008/0194398 A1 y 2008/0194397 A1 desvelan catalizadores de hidrogenación que comprenden cromito de cobre que tienen paladio y lantano depositados sobre ellos, y el uso de dichos catalizadores para la preparación de metanol mediante la hidrogenación de monóxido de carbono y para la preparación de alcoholes mediante la hidrogenación de compuestos carbonílicos en alcoholes.

El documento EP 0210795 A1 desvela la producción de alcoholes mediante la hidrogenación de ésteres de ácidos carboxílicos a temperatura elevada y presión atmosférica o elevada en presencia de un catalizador que contiene cobre y al menos uno de magnesio, un metal lantánido o un metal actínido.

El documento GB 2150560 A desvela un proceso de producción de alcoholes mediante hidrogenólisis de ésteres de ácidos carboxílicos, dicho proceso que comprende la puesta en contacto de una mezcla de vapor que contiene el éster, hidrógeno y una pequeña cantidad de dióxido de carbono, con un catalizador que consiste esencialmente en una mezcla reducida de óxido de cobre y óxido de cinc a una temperatura en el intervalo de 150-240 °C aproximadamente y a una presión de 5-50 bar aproximadamente.

El documento WO 8303409 describe un proceso mediante el cual se produce etanol a través de la carbonilación de metanol haciendo reaccionar CO en presencia de un catalizador de carbonilación para formar ácido etanoico, en el que el ácido etanoico a continuación se convierte en un éster de etanoato, que se hidrogena para dar etanol o una mezcla de etanol y otro alcohol que se puede separar por destilación. La carbonilación se puede realizar usando una mezcla de CO/H₂ y la hidrogenólisis se puede llevar a cabo de forma similar en presencia de CO, lo que posibilita de la circulación de gas entre las zonas de carbonilación y de hidrogenólisis con gas de síntesis, preferentemente gas de síntesis que tiene una relación molar de H₂:CO de 2:1, que se usa como gas de reposición.

A medida que sigue aumentando en el mundo actual la importancia de los alcoholes, tal como el etanol, aumenta la necesidad y el deseo de producir alcoholes con una tasa de conversión más elevada, una mejora de la sensibilidad y una mejora de la productividad.

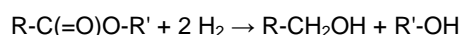
Ahora se ha comprobado de forma sorprendente que cuando se usa un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en la preparación de alcohol(es) a partir de alquíéster(es), la presencia de monóxido de carbono en la zona de reacción puede ser beneficiosa en términos de mejora de la actividad del catalizador, de incremento de la tasa de hidrogenación de los alquíéster(es) y de incremento de la productividad de alcohol(es) del proceso de hidrogenación.

La presente invención proporciona un proceso de preparación de alcohol(es) a partir de alquiléster(es) en el que hidrógeno, monóxido de carbono y al menos un alquiléster se ponen en contacto con un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en una zona de reacción para producir al menos un alcohol, en el que la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono en la zona de reacción está en el intervalo de 100:1 a 1:10.

La presente invención además proporciona el uso de monóxido de carbono para incrementar la actividad catalítica de un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en un proceso de producción de alcohol(es) a partir de alquiléster(es) e hidrógeno.

El proceso de preparación de alcoholes proporcionado por la presente invención comprende la puesta en contacto de hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO) y al menos un alquiléster con un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en una zona de reacción.

El mecanismo mediante el cual se prepara el alcohol(es) a partir del alquiléster(es) es por hidrogenación del alquiléster(es), es decir:



La hidrogenación de alquiléster(es) para producir alcoholes también se puede denominar hidrogenolisis de alquiléster(es).

Preferentemente, el al menos un alquiléster usado en el proceso de la presente invención es uno o más alquilésteres que tienen la fórmula R-C(=O)O-R', en la que R y R' se seleccionan independientemente entre hidrocarburos alifáticos saturados que tienen entre 1 y 5 átomos de carbono, más preferentemente entre 1 y 3 átomos de carbono, lo más preferentemente 1 o 2 átomos de carbono. Los alquilésteres preferidos adecuados para su uso en el proceso de la presente invención se seleccionan entre etanoato de metilo, etanoato de etilo, propanoato de metilo, propanoato de etilo, butanoato de propilo, pentanoato de butilo y sus mezclas. Los alquilésteres más preferidos para su uso en el proceso de la presente invención son etanoato de metilo, etanoato de etilo y sus mezclas.

La fuente de alquiléster(es) usada en el proceso de la presente invención no es crítica. De acuerdo con una realización de la presente invención, al menos parte de los alquiléster(es) usados en el proceso de la presente invención están contenidos en una composición de alquiléster producida mediante una reacción de carbonilación de alcohol. Cuando al menos parte de los alquiléster(es) usados en el proceso de la presente invención están contenidos en una composición de alquiléster producida mediante una reacción de carbonilación de alcohol, dicha composición de alquiléster preferentemente se purifica para retirar los ácidos carboxílicos (por ejemplo ácido etanoico) y el agua antes de su introducción en la zona de reacción. Por tanto, en una realización preferida de la presente invención, los alquiléster(es) están contenidos en una composición de alquiléster que contiene menos del 5 % en peso de ácidos carboxílicos (con respecto a la cantidad de alquiléster(es)), más preferentemente, menos del 1 % en peso, incluso más preferentemente menos del 0,1 % en peso y lo más preferentemente menos de 100 ppm en peso de ácidos carboxílicos. Dicha composición de alquilésteres preferentemente contiene menos del 20 % en peso de agua (con respecto a la cantidad de alquiléster(es)), más preferentemente menos del 2 % en peso, y lo más preferentemente menos del 0,2 % en peso de agua.

La fuente de hidrógeno (H₂) usada en el proceso de la presente invención no es crítica. Ejemplos no limitantes de procesos que pueden proporcionar una fuente de hidrógeno que se puede usar en el proceso de la presente invención incluyen procesos de generación de gas de síntesis; la hidrólisis de agua; y diversos otros procesos químicos, tales como, por ejemplo, craqueadores de etano, fabricación de estireno y reformado catalítico.

De forma conveniente, al menos parte del hidrógeno usado en el proceso de la presente invención se puede obtener a partir de un proceso de generación de gas de síntesis. Por tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, al menos parte, y preferentemente todo el hidrógeno usado en el proceso de la presente invención procede de un proceso de generación de gas de síntesis.

La fuente de monóxido de carbono (CO) usada en el proceso de la presente invención no es crítica. Ejemplos no limitantes de procesos que pueden proporcionar una fuente de monóxido de carbono que se puede usar en el proceso de la presente invención incluyen procesos de generación de gas de síntesis; la reducción de óxidos metálicos; y diversos otros procesos químicos, tales como, por ejemplo, reacción de aire u oxígeno a alta temperatura con un material carbonoso (por ejemplo carbón).

De forma conveniente, al menos parte del monóxido de carbono usado en el proceso de la presente invención se puede obtener a partir de un proceso de generación de gas de síntesis. Por tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, al menos parte, y preferentemente todo el monóxido de carbono usado en el proceso de la presente invención se obtiene a partir de un proceso de generación de gas de síntesis.

De forma conveniente, en el proceso de la presente invención, se puede introducir hidrógeno, monóxido de carbono y al menos un alquiléster en una zona de reacción, en la que dentro de dicha zona de reacción el hidrógeno, el monóxido de carbono y al menos un alquiléster se ponen en contacto con un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso para producir al menos un producto de alcohol, el producto de alcohol que a continuación se puede extraer de la zona de reacción en forma de corriente producto que contiene alcohol.

De acuerdo con una realización particular de la presente invención, el hidrógeno, el monóxido de carbono y al menos un alquiléster se introducen en una zona de reacción que contiene un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en una o más corrientes alimentación. Es decir, el hidrógeno, el monóxido de carbono y el al menos un alquiléster se pueden introducir en la zona de reacción en forma de una o más corriente(s) de alimentación combinadas, corrientes de alimentación separadas, o cualquiera de sus combinaciones. Por el término "corriente de alimentación combinada" se quiere decir una corriente de alimentación que contiene al menos parte de dos o más del componente hidrógeno, monóxido de carbono y el al menos un componente alquiléster del proceso de la presente invención. Por el término "corriente de alimentación separada" se quiere decir una corriente de alimentación que contiene al menos parte de uno del hidrógeno, monóxido de carbono y el al menos un componente alquiléster del proceso de la presente invención.

De acuerdo con otra realización particular de la presente invención, al menos uno del hidrógeno, el monóxido de carbono y el al menos un componente alquiléster del proceso de la presente invención está contenido dentro de una zona de reacción antes de la introducción de los otros componentes y/o el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso. Es decir, la zona de reacción puede contener hidrógeno, monóxido de carbono y el al menos un alquiléster antes de la introducción del catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso, o la zona de reacción puede contener el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso y al menos uno de los componentes seleccionados entre hidrógeno, monóxido de carbono y el al menos un alquiléster antes de la introducción de los otros componente(s) seleccionados entre hidrógeno, monóxido de carbono y el al menos un alquiléster.

De forma ventajosa, debido a que el proceso de la presente invención requiere la presencia tanto de hidrógeno como de monóxido de carbono en la zona de reacción, en el proceso de la presente invención se puede usar hidrógeno y/o monóxido de carbono obtenidos a partir de gas de síntesis sin necesidad de realizar un proceso para separar el hidrógeno del monóxido de carbono (por ejemplo, mediante separación criogénica). Por tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, al menos parte, y preferentemente todo el monóxido de carbono y al menos parte, y preferentemente todo el hidrógeno usados en el proceso de la presente invención se obtienen a partir de un proceso que genera gas de síntesis.

Cuando al menos parte del hidrógeno y/o el monóxido de carbono usados en el proceso de la presente invención se obtiene a partir de un proceso de generación de gas de síntesis, el gas de síntesis producido mediante el proceso de generación de gas de síntesis también se puede someter a un proceso para retirar el dióxido de carbono. El tratamiento del gas de síntesis para retirar el dióxido de carbono es muy conocido en la técnica. Por tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, el proceso de la presente invención se puede realizar en ausencia de dióxido de carbono.

Cuando se usa un proceso de generación de gas de síntesis para proporcionar una fuente de hidrógeno y/o dióxido de carbono para el proceso de la presente invención, el proceso de generación de gas de síntesis usado y la fuente de alimentación carbonosa usada en el proceso de generación de gas de síntesis no son críticos para el proceso de la presente invención.

En una realización particular de la presente invención, al menos parte, y preferentemente todo el hidrógeno y al menos parte, y preferentemente todo el monóxido de carbono se introducen en la zona de reacción en la misma corriente de alimentación. El hidrógeno y el monóxido de carbono en dicha corriente de alimentación se pueden obtener a partir del mismo proceso de generación de gas de síntesis en forma de corriente de gas de síntesis. Dicha corriente de gas de síntesis opcionalmente puede haber sido tratada para retirar el dióxido de carbono.

La relación molar de monóxido de carbono a hidrógeno en una corriente de gas de síntesis producida mediante un proceso de generación de gas de síntesis depende del proceso y de la materia prima usados. El contenido de hidrógeno del gas de síntesis se puede incrementar sometiendo al gas de síntesis a una reacción de desplazamiento del gas en agua.

En el proceso de la presente invención, la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono ($H_2:CO$) está en el intervalo de 100:1 a 1:10. Preferentemente la relación de hidrógeno a monóxido de carbono ($H_2:CO$) en la zona de reacción es como máximo de 50:1, más preferentemente como máximo de 25:1. Preferentemente, la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono ($H_2:CO$) en la zona de reacción es de al menos 1:5, más preferentemente de al menos 1:2.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el monóxido de carbono representa más del 1 % molar, preferentemente más del 10 % molar y lo más preferentemente más del 20 % molar de la cantidad total de hidrógeno y de monóxido de carbono introducidos en la zona de reacción; y menos del 90 % molar, preferentemente menos del 80 % molar y lo más preferentemente menos del 50 % molar de la cantidad total de hidrógeno y monóxido de carbono introducidos en la zona de reacción.

Preferentemente, la relación molar de hidrógeno a alquiléster(es) (H_2 :alquiléster(es)) en el proceso de la presente invención es de al menos 1,5:1, más preferentemente de al menos 2:1 y lo más preferentemente de al menos 5:1. Preferentemente, la relación molar de hidrógeno a alquiléster(es) (H_2 :alquiléster(es)) en la zona de reacción es como máximo de 100:1, preferentemente como máximo de 50:1 y lo más preferentemente como máximo de 15:1.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el al menos un alquiléster representa más del 1 % molar, preferentemente más del 5 % molar y lo más preferentemente más del 10 % molar de la cantidad total de hidrógeno y alquiléster(es) introducidos en la zona de reacción; y menos del 40 % molar, preferentemente menos del 30 % molar y lo más preferentemente menos del 20 % molar de la cantidad total de hidrógeno y alquiléster(es) introducidos en la zona de reacción.

Opcionalmente en la zona de reacción, o en cualquiera de las alimentaciones introducidas en la zona de reacción, pueden estar presentes otros componentes, tales como gases diluyentes (por ejemplo nitrógeno) y/o disolventes inertes.

El catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso es cualquier catalizador que contenga cobre y manganeso conocido por ser eficaz en la hidrogenación de alquilésteres en alcoholes. Los catalizadores de hidrogenación que comprenden cobre y manganeso usado en la hidrogenación de alquilésteres en alcoholes por lo general son catalizadores sólidos y pueden estar soportados sobre cualquier material de soporte de catalizadores conocido.

El catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso de la presente invención comprende:

(a) un componente de cobre;

(b) un componente de manganeso; y preferentemente

(c) al menos un componente adicional seleccionado entre óxidos metálicos, óxido de silicio, arcilla, carbono y grafito.

Preferentemente, el componente de cobre (a) es un metal de cobre u óxido de cobre, más preferentemente óxido de cobre. De forma conveniente, el componente de cobre del catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso se puede incorporar a la composición catalizadora en una forma que se convierta fácilmente en óxido de cobre o cobre; por ejemplo, el componente de cobre se puede introducir convenientemente en la composición catalizadora en forma de sal de cobre, y la sal de cobre a continuación se convierte en óxido de cobre sometiendo la composición catalizadora a condiciones adecuadas (por ejemplo, el componente de cobre se puede introducir en el catalizador en forma de nitrato de cobre (II), que a continuación se convierte en óxido de cobre mediante descomposición térmica).

Preferentemente, el componente de manganeso (b) es un metal de manganeso o un óxido de manganeso, más preferentemente un óxido de manganeso. De forma conveniente, el componente de manganeso del catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso se puede incorporar a la composición catalizadora de una forma que se convierta fácilmente en óxido de manganeso o manganeso; por ejemplo, el componente de manganeso se puede introducir convenientemente en la composición catalizadora en forma de sal de manganeso, y la sal de manganeso a continuación se convierte en óxido de manganeso (por ejemplo, MnO o MnO_2) sometiendo la composición catalizadora a condiciones adecuadas (por ejemplo, el componente de manganeso se puede introducir en forma de nitrato de manganeso (II), que a continuación se convierte en óxido de manganeso mediante descomposición térmica).

Preferentemente, el componente (c) es uno o más óxidos metálicos. Los ejemplos de óxidos metálicos adecuados para su uso en el componente adicional (c) incluyen óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de cinc, óxido de cromo, óxido de titanio, óxido de magnesio, óxido de calcio, y sus mezclas. Los óxidos metálicos preferidos incluyen óxido de cinc, óxido de circonio y óxido de aluminio.

El componente adicional (c) se puede incorporar de forma conveniente a la composición catalizadora en mezcla con el componente de cobre (a) y el componente de manganeso (b), o se puede emplear como material de soporte sobre el que se deposita el componente de cobre (a) y el componente de manganeso (b).

Por tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, el catalizador de hidrogenación que comprende

5 cobre y manganeso contiene un componente de cobre y un componente de manganeso soportados sobre un material de soporte seleccionado entre óxidos metálicos, óxido de silicio, arcilla, carbono y grafito, y sus mezclas; preferentemente, el componente de cobre y el componente de manganeso están soportados sobre un material de soporte seleccionado entre carbono, sílice, titanía, arcillas, alúmina, óxido de cinc, zirconia, y sus mezclas; más preferentemente el componente de cobre y el componente de manganeso están soportados sobre alúmina.

10 Sin querer estar limitado por la teoría, se cree que el componente de cobre del catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso es el componente catalíticamente activo y el componente de manganeso del catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso es un promotor del componente de cobre catalíticamente activo. Por tanto, el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso preferentemente contiene una cantidad catalíticamente eficaz de cobre y una cantidad promotora de manganeso.

15 En una realización preferida de la presente invención, el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso contiene al menos el 5 % en peso de cobre en base al peso total del catalizador, más preferentemente al menos el 10 % en peso de cobre, incluso más preferentemente al menos el 20 % en peso de cobre; y como máximo el 80 % en peso de cobre, más preferentemente como máximo el 60 % en peso de cobre e incluso más preferentemente como máximo el 50 % en peso de cobre.

20 En una realización preferida de la presente invención, el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso contiene al menos el 0,1 % en peso de manganeso en base al peso total del catalizador, más preferentemente al menos 1 % en peso de manganeso, incluso más preferentemente al menos el 2 % en peso de manganeso; y como máximo el 50 % en peso de manganeso, más preferentemente como máximo el 20 % en peso de manganeso e incluso más preferentemente como máximo el 10 % de manganeso.

En una realización preferida de la presente invención, el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso es un catalizador de cromito de cobre que contiene manganeso o un catalizador de un óxido metálico mixto que contiene óxido de cobre, manganeso y al menos otro óxido metálico.

25 Los catalizadores de hidrogenación a base de cromito de cobre se conocen en la técnica, por ejemplo, en el documento de Estados Unidos 5.169.869, Estados Unidos 2008/094397 A1 y Estados Unidos 2008/094398 A1, y en el proceso de la presente invención se puede usar cualquiera de dichos catalizadores de hidrogenación a base de cromito de cobre conocidos que contienen manganeso.

30 El cromito de cobre en general se caracteriza como óxidos mixtos no estequiométricos de cobre-cromo que se preparan mediante coprecipitación. Los métodos de preparación de catalizadores de cromito de cobre mediante coprecipitación son conocidos en la técnica.

Los catalizadores de óxidos de metales mixtos que contienen óxido de cobre, manganeso y al menos otro óxido metálico también son conocidos en la técnica, por ejemplo, en los documentos GB 2.150.560 A y CA 1.159.435 A, y en el proceso de la presente invención se puede usar cualquiera de dichos catalizadores de hidrogenación conocidos de metales mixtos que contienen manganeso.

35 Si el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso usado en la presente invención es un catalizador de un óxido metálico mixto que contiene óxido de cobre, manganeso y al menos otro óxido metálico, entonces preferentemente el catalizador comprende óxido de cobre, óxido de manganeso y un tercer componente seleccionado entre óxido de aluminio, óxido de circonio, óxidos de cinc, óxidos de cromo, óxidos de titanio, óxidos de magnesio, óxidos de calcio, y sus mezclas. Preferentemente, el tercer componente se selecciona entre óxido de aluminio, óxido de cinc, óxido de circonio y sus mezclas; más preferentemente el tercer componente se selecciona entre óxido de aluminio, óxido de cinc y sus mezclas. Un catalizador de un óxido metálico mixto preferido en particular que contiene óxido de cobre, manganeso y al menos otro óxido metálico es un catalizador de un óxido metálico mixto que contiene óxido de cobre, óxido de manganeso y óxido de aluminio.

45 Por lo general, antes de emplearse en el proceso de la presente invención, el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso se activa. La activación del catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso es conocida en la técnica. De forma conveniente, la activación del catalizador se puede llevar a cabo por calentamiento del catalizador en atmósfera reductora, tal como calentamiento del catalizador, preferentemente a una temperatura de al menos 180 °C, preferentemente al menos 190 °C, en una atmósfera que contiene hidrógeno, tal como una atmósfera de gas de síntesis, preferentemente una atmósfera que contiene al menos el 50 % molar de hidrógeno, más preferentemente al menos el 70 % molar de hidrógeno, lo más preferentemente el 100 % molar de hidrógeno.

El proceso de hidrogenación de la presente invención se puede llevar a cabo en fase gaseosa, o en fase mixta de gas/líquido. La fase mixta de gas/líquido es aquella en la que al menos parte del alquiléster a hidrogenar está en fase líquida. Preferentemente, el al menos un alquiléster que se pone en contacto con el catalizador de

hidrogenación que comprende cobre y manganeso en la zona de reacción está en fase gaseosa. Por tanto, de acuerdo con una realización de la presente invención, el alquiléster se vaporiza antes de introducirse en la zona de reacción.

5 El proceso de hidrogenación de la presente invención se puede realizar en modo discontinuo, semicontinuo o continuo, siendo preferido el modo de operación continuo.

La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en modo adiabático o isotérmico; se prefiere el modo de operación adiabático.

El proceso de la presente invención preferentemente se lleva a cabo a una temperatura de al menos 150 °C; preferentemente, el proceso de la presente invención también se lleva a cabo a una temperatura máxima de 290 °C.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la temperatura de la reacción de hidrogenación es superior a 150 °C, preferentemente de al menos 170 °C y lo más preferentemente de al menos 190 °C; y preferentemente como máximo de 250 °C, más preferentemente como máximo de 230 °C y lo más preferentemente como máximo de 220 °C.

15 El proceso de la presente invención preferentemente se lleva a cabo a una presión de al menos 1 MPa, más preferentemente a una presión de al menos 3 MPa y lo más preferentemente a una presión de al menos 5 MPa. El proceso de la presente invención preferentemente también se lleva a cabo a una presión máxima de 15 MPa, más preferentemente a una presión máxima de 13 MPa y lo más preferentemente a una presión máxima de 9 MPa.

La GHSV (velocidad espacial del gas por hora) para una operación continua puede estar en el intervalo de 50 a 50.000 h⁻¹, preferentemente de 1000 a 30.000 h⁻¹ y más preferentemente de 2000 a 9000 h⁻¹.

20 Si el alquiléster se introduce en la zona de reacción en forma de líquido, el alquiléster introducido en la zona de reacción preferentemente tiene una LHSV (velocidad espacial del líquido por hora) inferior a 10 h⁻¹, más preferentemente inferior a 5 h⁻¹ y lo más preferentemente inferior a 3 h⁻¹; por ejemplo, una LHSV para una operación normal es de aproximadamente 1 h⁻¹.

25 Con el fin de calcular la GHSV y/o la LHSV de la presente invención, cuando se usan múltiples reactores, dicho "volumen de catalizador" se refiere al volumen combinado del catalizador en todos los reactores.

La zona de reacción de la presente invención puede ser de forma conveniente cualquier reactor, múltiples reactores, tal como una serie de reactores, o una de sus partes, en la que se produce el proceso de la presente invención.

30 Los reactores adecuados que se pueden usar en el proceso de la presente invención incluyen reactores de lecho adiabático, reactores multi-tubulares, reactores de lecho fluidizado, reactores de tanque agitado y reactores de bucle Buss, y reactores intercambiadores de calor. Cuando se usa más de un reactor, los reactores se pueden disponer en serie o en paralelo. Para reactores utilizados en serie, se pueden emplear intercambiadores de calor y/o refrigeradores intermedios y/o reactivos adicionales y/o recirculación de intermedios entre reactores sucesivos para controlar la temperatura de reacción. En una realización de la presente invención, el proceso se lleva a cabo en al menos dos reactores adiabáticos en serie.

35 El proceso de la presente invención también se puede llevar a cabo en un reactor de síntesis de metanol convencional. Cuando el proceso de la presente invención se lleva a cabo en un reactor de síntesis de metanol convencional, además de los alcoholes producidos mediante la hidrogenación del alquiléster también se puede producir metanol.

40 Además de la producción de alcohol(es), el proceso de hidrogenación también puede producir otros subproductos de reacción, tales como otros alquiléster(es) (que aparecen por transesterificación), y cantidades traza de metano, etano, agua, éteres y aldehídos.

45 Los alcoholes producidos en el proceso de la presente invención se extraen de manera conveniente de la zona de reacción en forma de corriente producto que contiene alcohol. La corriente producto que contiene alcohol a continuación se somete preferentemente a una fase de separación, en la que se separa y se recupera una fracción que comprende los alcohol(es) deseados. Los alcohol(es) separados y recuperados pueden comprender un único alcohol o una mezcla de alcoholes, por ejemplo, los alcohol(es) separados y recuperados pueden comprender metanol, etanol, propanol(es) (n-propanol con bajas cantidades de isopropanol), butanol(es) (n-butanol e isobutanol) y pentanol(es), y sus mezclas.

50 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, una corriente producto que contiene alcohol se extrae de la zona de reacción, dicha corriente producto que contiene alcohol que se somete en primer lugar a una

5 fase de refrigeración, y a continuación la corriente producto refrigerada que contiene alcohol se somete a una fase de separación, por ejemplo, separación súbita, en la que cualquier componente con bajo punto de ebullición y los reactivos gaseosos restantes se separan de la composición producto de alcohol. Después de ese tratamiento, se recupera una corriente gaseosa que contiene la mayoría del hidrógeno, monóxido de carbono y cualquier otro gas inerte que pudiera estar presente (incluyendo alcanos ligeros; nitrógeno; y CO₂) en la corriente producto que contiene alcohol. A continuación la corriente gaseosa recuperada se puede recircular opcionalmente a la zona de reacción.

10 La presente invención también proporciona el uso de monóxido de carbono para incrementar la actividad catalítica de un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en un proceso de producción de alcohol(es) a partir de alquiléster(es) e hidrógeno. Con el término "un proceso de producción de alcohol(es) a partir de alquiléster(es) e hidrógeno", se quiere decir que los alcohol(es) se preparan mediante la hidrogenación de alquiléster(es) como se ha descrito previamente en el presente documento. Con el término "incremento de la actividad catalítica de un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso", se quiere decir que la velocidad global de hidrogenación en el proceso de producción de alcohol(es) a partir de alquiléster(es) e hidrógeno se incrementa cuando hay presente monóxido de carbono con respecto a la velocidad hidrogenación en ausencia de monóxido de carbono.

20 La presente invención aún proporciona adicionalmente un método para incrementar la velocidad hidrogenación de un proceso de preparación de alcohol(es) a partir de alquiléster(es), dicho método que comprende la puesta en contacto del monóxido de carbono además de hidrógeno y al menos un alquiléster con un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en una zona de reacción.

Cabe señalar que aunque todas las condiciones de temperatura y presión de trabajo mencionadas anteriormente forman realizaciones preferidas de la presente invención, no se pretende, en forma alguna, que sean una limitación, y la presente invención incluye cualesquiera otras condiciones de presión y temperatura de trabajo que consigan el mismo efecto.

25 Ejemplos

Catalizadores

Los catalizadores usados en los siguientes ejemplos fueron T-4489 (Süd-Chemie), que tiene la siguiente composición: CuO (56 % en peso), MnO₂ (10 % en peso), Al₂O₃ (34 % en peso); y T-2130 (Süd-Chemie), que tiene la siguiente composición: CuO (33 % en peso), ZnO (66 % en peso).

30 Ensayo con el catalizador

El ensayo con el catalizador se llevó a cabo en reactores de flujo a presión paralelos. Los catalizadores se calentaron a 100 °C con una corriente del 5 % molar de H₂ en N₂ a 2,5 MPa y una GHSV de 6000 h⁻¹. La concentración de H₂ se incrementó en etapas hasta el 10, 20, 40, 70 y 100 % molar con un tiempo de permanencia de 1 hora en cada etapa. A continuación los catalizadores se calentaron a una tasa de 1 °C/min hasta una temperatura de mantenimiento de 200 °C, a la que se mantuvieron las condiciones durante un tiempo de permanencia de 1,5 horas. En este punto se considera que la activación del catalizador se ha completado.

Ejemplos 1 a 5 y Ejemplo Comparativo A a G

40 En los Ejemplos 1 a 5, mezclas de CO, H₂, N₂ y etanoato de metilo se pasaron sobre el catalizador D-4489. En el Ejemplo Comparativo A, el catalizador T-4489 se sometió a ensayo en ausencia de CO. En los Ejemplos Comparativos C a G, mezclas de CO, H₂, N₂ y etanoato de metilo se pasaron sobre el catalizador D-2130. En el Ejemplo Comparativo B, el catalizador T-2130 se sometió a ensayo en ausencia de CO. Los productos de cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se sometieron a detección y cuantificación mediante cromatografía de gases.

Las condiciones para cada experimento se proporcionan en la Tabla 1. Cada experimento duró 24 horas.

45 Los resultados de los Ejemplos 1 a 5 y Ejemplos Comparativos A a G se presentan en la Tabla 2. A partir de estos resultados es evidente que la introducción de CO aumenta la productividad del catalizador de hidrogenación que contiene cobre y manganeso (T-4489) y reduce la productividad del catalizador que no contiene manganeso (T-2130).

ES 2 465 944 T3

Tabla 1: Composiciones de la alimentación y condiciones de reacción para los Ejemplos 1-5 y Ejemplos Comparativos A-G

Ejemplo	Temperatura (°C)	Presión (bar)	GHSV (h ⁻¹)	LHSV (h ⁻¹)	H ₂ (% vol)	CO (% vol)	AcOMe (% vol)	N ₂ (% en vol)
A *	210	50,0	13473	2,4	47,45	0,00	4,90	47,60
1	210	50,0	13473	2,3	47,57	0,95	4,76	46,67
2	210	50,0	13473	2,3	47,57	4,76	4,76	42,86
3	210	50,0	13473	2,3	47,57	9,52	4,76	38,10
4	210	50,0	13473	2,3	47,57	28,57	4,76	19,05
5	210	50,0	13473	2,3	47,57	38,10	4,76	9,52
B *	210	50,0	13473	2,4	47,45	0,00	4,90	47,60
C *	210	50,0	13473	2,3	47,57	0,95	4,76	46,67
D *	210	50,0	13473	2,3	47,57	4,76	4,76	42,86
E *	210	50,0	13473	2,3	47,57	9,52	4,76	38,10
F *	210	50,0	13473	2,3	47,57	28,57	4,76	19,05
G *	210	50,0	13473	2,3	47,57	38,10	4,76	9,52
* - Comparativo AcOMe – Etanoato de metilo								

Tabla 2: Resultados para los Ejemplos 1-5 y Ejemplos Comparativos A-G

Ejemplo	Catalizador	Conversión de AcOMe (%)	Productividad [g/(g·h)]	RET MeOH [g/(g·h)]	RET EtOH [g/(g·h)]	RET AcOEt [g/(g·h)]	RET Metano [g/(g·h)]	RET Etano [g/(g·h)]
A *	T-4489	87,1	0,78	0,517	0,739	0,081	0,0014203	0,0003136
1	T-4489	95,6	0,95	0,608	0,936	0,033	0,0016414	0,0007660
2	T-4489	96,8	0,96	0,627	0,947	0,023	0,0017024	0,0015882
3	T-4489	96,5	0,94	0,629	0,924	0,025	0,0017736	0,0017592
4	T-4489	96,3	0,93	0,670	0,914	0,025	0,0018321	0,0014437
5	T-4489	95,7	0,93	0,686	0,919	0,028	0,0018506	0,0012172
B *	T-2130	56,1	0,53	0,406	0,411	0,221	0,0002400	0,0002040
C *	T-2130	48,9	0,50	0,404	0,367	0,259	0,0002228	0,0001719
D *	T-2130	38,6	0,39	0,341	0,256	0,264	0,0001746	0,0001128
E *	T-2130	32,8	0,33	0,301	0,197	0,257	0,0001654	0,0000889
F *	T-2130	25,3	0,25	0,248	0,128	0,239	0,0001479	0,0000000
G *	T-2130	22,3	0,22	0,227	0,104	0,228	0,0001441	0,0000000
A *	T-4489	87,1	0,78	0,517	0,739	0,081	0,0014203	0,0003136
* - Comparativo AcOMe - Etanoato metilo; AcOEt – Etanoato de etilo; MeOH - Metanol; EtOH - Etanol; RET - Rendimiento Espacio Tiempo Productividad = RET EtOH + (RET AcOEt x 46,07/88,10).								

Ejemplo 6

5 Una mezcla de monóxido de carbono (63,4 % en volumen), H₂ (31,6 % en volumen), y etanoato de metilo (5,0 % en volumen) se pasó a través de T-4489 a 190 °C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 5400 h⁻¹ durante 18 h. La conversión observada de etanoato de metilo fue del 92,1 %; la selectividad observada (para etanol y la porción etílica del etanoato de etilo) fue del 99,8 %; y la productividad observada (definida como kilogramos de etanol más kilogramos de la porción etílica del acetato de etilo producido por kilogramo de catalizador por hora) fue de 0,36 kg/kg_{cat}/h.

Ejemplo Comparativo H

10 Una mezcla de nitrógeno (63,4 % en volumen), H₂ (31,6 % en volumen), y etanoato de metilo (5,0 % en volumen) se pasó a través de T-4489 a 190 °C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 5400 h⁻¹ durante 18 h. La conversión observada de etanoato de metilo fue del 67,1 %; la selectividad observada (para etanol y la porción etílica del etanoato de etilo) fue del 99,8 %; y la productividad observada (definida como kilogramos de etanol más kilogramos de la porción etílica del acetato de etilo producido por kilogramo de catalizador por hora) fue de 0,26 kg/kg_{cat}/h.

Ejemplo Comparativo I

15 Una mezcla de monóxido de carbono (63,4 % en volumen), H₂ (31,6 % en volumen), y etanoato de metilo (5,0 % en volumen) se pasó a través de T-2130 a 190 °C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 5400 h⁻¹ durante 18 h. La conversión observada de etanoato metilo fue del 9,4 %; la selectividad observada (para etanol y la porción etílica del etanoato de etilo) fue del 99,9 %; y la productividad observada (definida como kilogramos de etanol más kilogramos de la porción etílica del acetato de etilo producido por kilogramo de catalizador por hora) fue de 0,05 kg/kg_{cat}/h.

Ejemplo Comparativo J

25 Una mezcla de nitrógeno (63,4 % en volumen), H₂ (31,6 % en volumen), y etanoato de metilo (5,0 % en volumen) se pasó a través de T-2130 a 190 °C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 5400 h⁻¹ durante 18 h. La conversión observada de etanoato de metilo fue del 28,1 %; la selectividad observada (para etanol y la porción etílica del etanoato de etilo) fue del 99,8 %; y la productividad observada (definida como kilogramos de etanol más kilogramos de la porción etílica del acetato de etilo producido por kilogramo de catalizador por hora) fue de 0,14 kg/kg_{cat}/h.

Los resultados del Ejemplo 6 y los Ejemplos Comparativos H a J muestran que la tasa de hidrogenación se incrementó por la presencia de monóxido de carbono para el catalizador de hidrogenación que contiene cobre y manganeso (T-4489), pero se redujo por la presencia de monóxido de carbono por el catalizador que no contiene manganeso (T-2130).

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso de preparación de alcohol(es) a partir de alquiléster(es) en el que hidrógeno, monóxido de carbono y al menos un alquiléster se ponen en contacto con un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en una zona de reacción para producir al menos un alcohol, en el que la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono en la zona de reacción está en el intervalo de 100:1 a 1:10.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación molar de hidrógeno a monóxido de carbono en la zona de reacción está en el intervalo de 50:1 a 1:2.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el hidrógeno y el monóxido de carbono se obtienen a partir de un proceso de generación de gas de síntesis.
- 10 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el gas de síntesis se ha sometido a un proceso para retirar el dióxido de carbono.
5. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los alquiléster(es) se seleccionan entre etanoato de metilo, etanoato de etilo, propanoato de metilo, propanoato de etilo, butanoato de propilo, pentanoato de butilo, y sus mezclas.
- 15 6. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la relación molar de hidrógeno a alquiléster en la zona de reacción es superior a 1,5:1.
7. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la relación molar de hidrógeno a alquiléster en la zona de reacción es inferior a 100:1.
- 20 8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los alquiléster(es) en la zona de reacción están en fase gaseosa.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso comprende:
- (a) un componente de cobre;
- (b) un componente de manganeso; y
- 25 (c) al menos un componente adicional seleccionado entre un óxido metálico, óxido de silicio, arcilla, carbono y grafito.
- 30 10. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el catalizador de hidrogenación que contiene cobre y manganeso contiene un componente de cobre y un componente de manganeso soportado sobre un material de soporte seleccionado entre carbono, sílice, titanía, arcillas, alúmina, óxido de cinc, zirconia, y sus mezclas.
11. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso es un catalizador de cromito de cobre que contiene manganeso.
- 35 12. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso es un catalizador de un óxido metálico mixto que contiene óxido de cobre, manganeso y al menos otro óxido metálico.
13. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso contiene al menos el 0,1 % en peso de manganeso.
14. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso contiene al menos el 5 % en peso de cobre.
- 40 15. El uso de monóxido de carbono para incrementar la actividad catalítica de un catalizador de hidrogenación que comprende cobre y manganeso en un proceso de producción de alcohol(es) a partir de alquiléster(es) e hidrógeno.