

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 971**

51 Int. Cl.:

**C07C 29/151** (2006.01)

**C23F 14/02** (2006.01)

**C07C 29/149** (2006.01)

**C07C 67/08** (2006.01)

**C07C 51/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2008 E 08849175 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2231568**

54 Título: **Procedimiento para la producción de etanol a partir de ácido etanoico e hidrógeno**

30 Prioridad:

**14.11.2007 EP 07254448**

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

**11.07.2014**

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  
LI, CONG RONG**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 475 971 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).

## DESCRIPCION

Procedimiento para la producción de etanol a partir de ácido etanoico e hidrógeno

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

5 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de etanol a partir de un material de alimentación carbonáceo, en donde el material de alimentación carbonáceo se convierte primeramente a gas de síntesis el cual se convierte entonces a ácido etanoico, el cual se esterifica luego y posteriormente es hidrogenado para producir etanol.

10 En los últimos años el uso incrementado y la demanda de alcoholes tales como metanol, etanol y alcoholes superiores ha conducido a un interés más grande en procedimientos relativos a la producción de alcoholes. Dichos alcoholes se pueden producir mediante la fermentación de, por ejemplo, azúcares y/o materiales celulósicos.

15 Alternativamente se pueden producir alcoholes, tal como etanol, a partir de gas de síntesis. El gas de síntesis se refería a una combinación de H<sub>2</sub> 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 carbonáceos incluyendo carbón, plásticos reciclados, residuos municipales o cualquier material orgánico. De este modo, el alcohol y derivados de alcoholes pueden proporcionar vías no basadas en petróleo para la producción de productos químicos y combustibles valiosos.

20 En general, la producción de alcoholes, por ejemplo metanol, tienen lugar por vía de 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, se puede emplear una etapa adicional en donde se trata el material de alimentación, por ejemplo, el material de alimentación se purifica para eliminar azufre y otros venenos potenciales del catalizador antes de convertirse en gas de síntesis. Este tratamiento puede también ser efectuado después de la preparación del gas de síntesis; por ejemplo, cuando se emplea carbón o biomasa.

25 La reacción para producir alcohol o alcoholes a partir de gas de síntesis es generalmente exotérmica. Se cree que la formación de alcoholes C<sub>2</sub> y C<sub>2+</sub> procede por vía de la formación de metanol para catalizadores de metanol modificados y catalizadores de sulfuro de cobalto molibdeno. Sin embargo, la producción de metanol es limitada al equilibrio y de este modo requiere altas presiones con el fin de lograr rendimientos viables. Por tanto, se puede emplear presión para incrementar el rendimiento, dado que la reacción que produce metanol exhibe un descenso de volumen, como se describe en US 3326956.

30 Un catalizador para la síntesis de metanol a base de cobre, a baja presión, es suministrado comercialmente por proveedores tales como BASF, Johnson Matthey y Haldor-Topsoe. Los rendimientos en metanol a partir de catalizadores a base de cobre son en general superiores al 99,5% del CO-CO<sub>2</sub> presente convertido. El agua es un subproducto de la conversión de CO<sub>2</sub> a metanol y la conversión de CO<sub>2</sub> a metanol y la conversión de gas de síntesis CO a oxigenatos C<sub>2</sub> y C<sub>2+</sub>. En presencia de un catalizador de cambio activo agua-gas, tal como un catalizador para metanol o un catalizador de cobalto molibdeno el agua se equilibra con el CO para proporcionar CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>.  
35 Un artículo titulado "Selection of Technology for Large Methanol Plants" de Helge Holm-Larsen, presentado en la 1994 World Methanol Conference, Nov. 30-Dic. 1, 1004, en Geneva, Switzerland, revisa los desarrollos en la producción de metanol y muestra como la reducción adicional de costes en la producción de metanol dará como resultado la construcción de plantas muy grandes con capacidades que se aproximen a 10.000 toneladas por día.

40 Otros procedimientos para la producción de alcohol o alcoholes C<sub>2</sub> y C<sub>2+</sub>, incluyen los procedimientos descritos a continuación.

45 La WO 8303409 describe un procedimiento en donde se produce etanol por carbonilación de metanol mediante reacción con CO en presencia de un catalizador de carbonilación para formar ácido etanoico el cual se convierte entonces a un éster etanoato seguido por hidrogenolisis del éster etanoato formado para proporcionar etanol o una mezcla de etanol y otro alcohol que se puede separar por destilación. La carbonilación se puede efectuar empleando una mezcla de CO/H<sub>2</sub> y la hidrogenolisis similarmente puede efectuarse en presencia de CO, conduciendo ello a la posibilidad de circulación de gas entre las zonas de carbonilación e hidrogenolisis con gas de síntesis, preferentemente utilizándose una mezcla H<sub>2</sub>:CO 2:1 molar como gas de reposición.

50 La US 4122110 se refiere a un procedimiento para la preparación de alcoholes, en particular alcoholes primarios saturados lineales, por la acción de CO con H<sub>2</sub> 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.

La US 4831060 se refiere a la producción de alcoholes mezclados a partir de gases de CO y H<sub>2</sub> empleando un catalizador, opcionalmente con un co-catalizador, en donde los metales del catalizador son molibdeno, tungsteno o renio, y los metales del co-catalizador son cobalto, níquel o hierro. El catalizador es promovido con un promotor de Fischer-Tropsch tal como un metal de la serie de metales alcalinos o metales alcalinotérreos o una cantidad más pequeña de torio y que adicionalmente se trata mediante sulfuración. La composición de la fracción de alcoholes mezclados se puede elegir seleccionando el grado de contacto íntimo entre los componentes catalíticos.

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

Dado que la importancia de etanol está incrementando día a día en el mundo, es necesario y deseable producir etanol a partir de un material de alimentación carbonáceo con una mayor eficiencia de carbono, una mayor conversión y una productividad y selectividad mejoradas. Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento que permite producir etanol a partir de un material de alimentación carbonáceo, con una eficiencia de carbono mejorada, una mayor selectividad y, en particular, con una conversión más productiva a etanol; esto se consigue principalmente trabajando bajo condiciones óptimas de agua dentro del reactor de hidrogenación.

Las figuras 1, 2 y 3 representan modalidades de un esquema del procedimiento de acuerdo con la presente invención en el que las referencias corresponden a los utilizados en la presente descripción y reivindicaciones adjuntas.

De este modo, la presente invención se refiere a un procedimiento mejorado para la producción de etanol a partir de ácido etanoico y H<sub>2</sub>, caracterizado por las siguientes etapas:

- 1) introducir ácido etanoico, junto con metanol y/o etanol en un reactor de esterificación para producir etanoato de metilo y/o etanoato de etilo referidos de aquí en adelante de manera individual o colectiva como "etanoato"),
- 2) introducir etanoato de la etapa 1, junto con H<sub>2</sub> y agua, en una unidad de hidrogenación para producir una corriente que comprende etanol, etanoato sin reaccionar y opcionalmente metanol,
- 3) separar la corriente resultante, de la etapa 2, en etanoato sin reaccionar y etanol y opcionalmente metanol,
- 4) opcionalmente reintroducir etanoato, de la etapa 3, en el reactor de esterificación de la etapa 1,
- 5) utilizar al menos una parte del metanol y/o etanol en la etapa 3, como la alimentación de metanol y/o etanol del reactor de esterificación de la etapa 1, y
- 6) recuperar etanol, de la etapa 3.

Para los fines de la presente invención y reivindicaciones adjuntas los siguientes términos se definen a continuación:

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

De acuerdo con la presente invención, una corriente de ácido etanoico se introduce en una unidad de esterificación, junto con una corriente de alcohol o alcoholes, con el fin de producir una corriente que comprende etanoato de metilo y/o etanoato de etilo.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, al menos una parte, con preferencia la totalidad, de dicha corriente de alimentación de ácido etanoico proviene de la reacción de carbonilación. Sin embargo en la práctica, también puede provenir de otra fuente adecuada, tal como pirolisis de la madera y/o como un subproducto del proceso de fermentación para producir el alcohol o alcoholes.

La corriente de alcohol o alcoholes comprende metanol y/o etanol en donde preferentemente al menos una parte del metanol se produce durante la referida etapa de síntesis de metanol, pero también puede proceder de otra fuente adecuada, tal como un proceso de bio-fermentación y/o pirolisis de madera. Similarmente, el etanol puede también provenir de la referida etapa de síntesis de metanol como un subproducto.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la relación molar de alcohol o alcoholes a ácido

etanoico, introducida en el reactor de esterificación, es de 1; sin embargo, como se explicará más adelante pueden utilizarse convenientemente relaciones molares entre 1,1 y 3, con preferencia entre 1,1 y 2.

5 El reactor de esterificación es con preferencia cualquier reactor que resulte adecuado para efectuar una reacción de esterificación, por ejemplo un reactor y una columna de destilación en acoplamiento cerrado debido a que la reacción es limitada en cuanto a equilibrio. La reacción de esterificación también se puede efectuar en una columna de destilación reactiva.

La esterificación de ácido etanoico por alcohol es una reacción conocida por ser catalizada mediante ácidos inorgánicos fuertes tal como ácido clorhídrico o sulfúrico. Dichas reacciones han sido descritas en muchos libros de texto de química orgánica, por ejemplo en el capítulo 10 de I. L. Finar, Organic Chemistry Vol. I, Longmans, 1963.

10 La esterificación de ácido etanoico junto con alcohol o alcoholes puede ser catalizada por cualquier catalizador ácido adecuado (catalizadores homogéneos y/o heterogéneos).

15 Ejemplos de catalizadores homogéneos comerciales comunes incluyen ácidos sulfónicos, tal como ácido p-toluenosulfónico y ácidos alquilsulfónicos; en donde los ácidos alquilsulfónicos pueden ser representados por la fórmula  $\text{RSO}_3\text{H}$  en donde R es un grupo hidrocarbilo alifático  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{12}$  sustituido o insustituido y con la condición añadida de que el ácido alquilsulfónico tiene una temperatura de de-sulfonación por encima de  $186^\circ\text{C}$ . Un elemento preferido de esta clase de ácidos sulfónicos es ácido metanosulfónico ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) como se ejemplifica en EP 0158499, que tienen una temperatura de de-sulfonación por encima de  $220^\circ\text{C}$ .

20 Sin embargo, como catalizador se prefiere cualquier ácido sulfónico que tenga una temperatura de de-sulfonación mayor o igual a la de ácido p-toluenosulfónico. La temperatura de de-sulfonación de un ácido sulfónico se define como "la temperatura mínima a la cual la reacción (de-sulfonación) ocurre a una velocidad práctica a presión atmosférica" (véase página 429 de E. E. Gilbert, Sulphonation and Related Reactions, Interscience, 1965). La temperatura de de-sulfonación de ácido p-toluenosulfónico es de  $186^\circ\text{C}$  puesto que los ácidos sulfónicos empleados en la presente invención tienen preferentemente una temperatura de de-sulfonación en exceso a dicho valor y con preferencia en exceso a  $190^\circ\text{C}$ .

25 El catalizador de ácido sulfónico se añade a la mezcla de reacción de manera que constituya de 0,1 a 5% en peso del contenido del reactor.

Alternativamente, dicha esterificación puede también ser catalizada mediante el uso de catalizadores a base de estaño, tal como óxido de di-butil estaño.

30 Los catalizadores de esterificación heterogéneos pueden trabajar en fase gaseosa (por ejemplo, zeolitas ácidas o heteropolíácidos) o alternativamente en fase líquida (por ejemplo, resinas de intercambio iónico).

El procedimiento de esterificación descrito puede ser efectuado a presión atmosférica pero preferentemente se efectúa a presión súper-atmosférica entre 0,11 y 0,8 MPa.

La temperatura de esterificación es con preferencia mayor de  $80^\circ\text{C}$  y más preferentemente es del orden de 125 a  $185^\circ\text{C}$ .

35 El procedimiento puede ser realizado de forma continua o discontinua. Un método adecuado para llevar a cabo la esterificación de forma continua se describe en EP 0009886.

La mezcla de reacción puede también contener, además del catalizador, entre 0,1 y 1% en peso de un inhibidor de la corrosión para reducir la corrosión del recipiente. Un inhibidor de la corrosión preferido es cobre como una sal, por ejemplo etanoato de cobre.

40 De acuerdo con la presente invención, la corriente que sale del reactor de esterificación comprende etanoato de metilo y/o etilo, así como ácido etanoico sin reaccionar, etanol y/o metanol, catalizador de esterificación y agua. Esta corriente puede ser separada de forma continua del reactor por destilación mientras se efectúa la reacción. De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la corriente que sale del reactor de esterificación se purifica para separar dicho ácido etanoico y catalizador de esterificación, antes de su introducción en la unidad de hidrogenación. Después de la purificación y antes de la introducción en la unidad de hidrogenación, la corriente de etanoato contiene preferentemente menos de 5 ppm en peso de catalizador de esterificación, más preferentemente menos de 1 ppm en peso, con suma preferencia menos de 0,1 ppm en peso. Después de la purificación y antes de la introducción en la unidad de hidrogenación, la corriente de etanoato contiene preferentemente menos de 5% en peso de ácido etanoico, más preferentemente menos de 1% en peso, incluso más preferentemente menos de 0,1% en peso y con suma preferencia menos de 100 ppm en peso.

Los solicitantes han encontrado de forma inesperada un modo preferido de operación en donde una mezcla de etanoato de metilo/metanol y/o una mezcla de etanoato de etilo/etanol puede también utilizarse convenientemente junto con el etanoato como alimentación a la unidad de hidrogenación; esto resulta particularmente ventajoso debido a que simplifica de manera considerable el proceso de purificación.

5 Además, los solicitantes han encontrado de manera inesperada que se puede trabajar con ciertas cantidades de agua en la alimentación de etanoato o etanoato y alcohol a la unidad de hidrogenación y que no existe necesidad de utilizar procesos de purificación de agua rigurosos y costosos tales como aquellos descritos en WO 8303409 en la alimentación obtenida de la unidad de esterificación. Esto es particularmente ventajoso debido a que ello simplifica adicionalmente el proceso de purificación de la alimentación a la hidrogenación.

10 De este modo, de acuerdo con la presente invención, se introducen etanoato de metilo y/o etilo en una unidad de hidrogenación junto con H<sub>2</sub>, agua y opcionalmente, cualquiera o ambos, metanol o etanol, para producir una corriente que comprende etanol y opcionalmente metanol. Además del etanol producto, la corriente de salida de la unidad de hidrogenación también comprende otros productos de reacción (por ejemplo, cantidades de traza de metano, etano, dietiléter, agua y etanal) y material de partida sin reaccionar (por ejemplo, etanoato de metilo y/o etilo y H<sub>2</sub>).

15 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el agua representa entre 0,5 y 20 moles%, con preferencia entre 0,5 y 15 moles% y con suma preferencia entre 1 y 5 moles% de la alimentación líquida total (etanoato, alcohol y agua) al reactor de hidrogenación.

20 De hecho, los solicitantes han encontrado de manera sorprendente y ventajosa que introduciendo un nivel de agua (es decir dentro del intervalo antes especificado) en el reactor de hidrogenación junto con H<sub>2</sub> y la corriente de etanoato, es posible incrementar la actividad del catalizador de hidrogenación, lo cual a su vez incrementa la productividad hacia etanol. Esto es una clara ventaja en comparación con procesos similares para producir etanol, por ejemplo, WO 8303409.

25 Cuando se emplea etanoato de metilo como alimentación al proceso de hidrogenación, también se produce etanoato de metilo mediante trans-esterificación. La proporción de etanoato de etilo presente en la corriente de salida será determinada por la naturaleza del catalizador y por el grado de conversión. La proporción de etanoato de etilo puede incrementarse adicionalmente, si se desea, introduciendo una función ácida en el catalizador para promover la trans-esterificación in situ. Con preferencia, la unidad de hidrogenación se opera a una conversión elevada de etanoato de metilo y/o etilo a etanol (y opcionalmente metanol), tal como más de 75%, con preferencia más de 90% y con suma preferencia más de 95%.

30 También se ha comprobado que constituye una ventaja de este proceso el hecho de que la selectividad de la hidrogenación de etanoato de metilo y/o etilo a etanol puede incrementarse adicionalmente a expensas de subproductos indeseables, tales como los alcanos antes mencionados (por ejemplo, etano y metano).

35 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, al menos una parte, con preferencia la totalidad de dicha corriente de etanoato de metilo y/o etilo surge del reactor de esterificación antes mencionado.

40 Como se ha indicado anteriormente, los solicitantes han encontrado de manera sorprendente que una ventaja adicional consiste en utilizar una mezcla de etanoato de metilo/metanol y/o una mezcla de etanoato de etilo/etanol del reactor de esterificación como la alimentación a la unidad de hidrogenación. Como consecuencia de dicha ventaja los solicitantes fueron capaces de retener una alta selectividad hacia la producción de etanol, mientras se emplea la alimentación antes citada, así como proporcionar un método para reducir la exotermia de la reacción de hidrogenación, incrementando así el tiempo de vida del catalizador de hidrogenación. Esto es particularmente ventajoso cuando se emplea un modo adiabático de operación para la reacción de hidrogenación.

45 Con preferencia, al menos una parte, preferentemente la totalidad, del H<sub>2</sub> alimentado a la unidad de hidrogenación surge del procedimiento de generación de gas de síntesis (es decir, se obtiene durante la separación CO/H<sub>2</sub> antes mencionada), en donde, si es necesario, el contenido en H<sub>2</sub> puede ser incrementado adicionalmente sometiendo dicho gas de síntesis a una reacción de cambio agua-gas y posterior separación de H<sub>2</sub>.

50 De hecho, los solicitantes han encontrado de manera sorprendente que cuando se pone en práctica la presente invención, mediante el uso de la referida separación criogénica para separar el gas de síntesis, o un método que se traduce en un grado de separación similar, es ventajoso obtener y utilizar H<sub>2</sub> sustancialmente puro como alimentación al reactor de hidrogenación. Esto es debido a que se ha comprobado que introduciendo H<sub>2</sub> puro en el reactor de hidrogenación, los solicitantes fueron capaces de trabajar con un sistema de manipulación del gas de síntesis mucho más integrado y mejorado, dado que ello significa que la presión total del reactor de hidrogenación podría ser sustancialmente más baja, en comparación con la introducción de una alimentación de H<sub>2</sub> que contenía una cantidad grande de diluyente (por ejemplo, gas de síntesis), y consecuentemente se necesitaba mucho menos

gas para trabajar en el reactor de hidrogenación de un modo eficiente.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "hidrógeno sustancialmente puro" se refiere a una alimentación de H<sub>2</sub> que contiene menos de 10 moles%, con preferencia menos de 5 moles% y con suma preferencia menos de 2 moles% de CO.

- 5 Alternativamente, la corriente de H<sub>2</sub> puede provenir de una variedad de otros procesos químicos, incluyendo craqueadores de eteno, producción de estireno y reformado catalítico. Sin embargo, se sabe que los principales procesos comerciales para la generación de H<sub>2</sub> para múltiples finalidades son el reformado autotérmico, el reformado con vapor de agua y la oxidación parcial del materiales de alimentación hidrocarbonáceos tales como gas natural, carbón, coque, productos de cola de unidades de desasfaltado, residuos de refinería y biomasa. El H<sub>2</sub> puede  
10 también ser producido por electrolisis de agua.

La elección de tecnología global para la producción de H<sub>2</sub> se determina generalmente por las siguientes consideraciones económicas y factores:

- 15 i. coste del material de alimentación  
ii. disponibilidad del material de alimentación  
iii. coste del capital  
iv. costes de energía local y operativos; y  
v. consideraciones medioambientales

El catalizador o catalizadores empleados en la unidad de hidrogenación se eligen entre cualquiera de los siguientes:

- 20 (i) un catalizador a base de metal precioso, que comprende al menos uno de los metales nobles del Grupo VIII de la Tabla Periódica (versión CAS, por ejemplo, hierro, tungsteno, osmio, cobalto, rodio, iridio, níquel, paladio, platino) y al menos uno de los metales elegidos entre renio, tungsteno y/o molibdeno; y opcionalmente un metal adicional, que sea capaz de alearse con dicho metal noble del Grupo VIII; o  
(ii) un catalizador a base de cobre (por ejemplo, un catalizador de cromito de cobre o un catalizador a base de un óxido mixto de metal cobre en donde el segundo metal puede ser cobre, zinc, zirconio o manganeso).

- 25 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el catalizador o catalizadores empleados en la unidad de hidrogenación es un catalizador a base de cobre, más preferentemente comprendiendo cobre y zinc y con suma preferencia consistiendo en óxido de cobre-zinc.

- 30 Todos los catalizadores antes mencionados pueden estar soportados ventajosamente sobre cualquier soporte adecuado conocido para los expertos en la materia; ejemplos no limitativos de dichos soportes incluyen carbón, sílice, titanía, arcillas, alúminas, óxido de zinc, zirconia y óxidos mixtos. Con preferencia, el catalizador a base de paladio está soportado sobre carbón. Preferentemente, el catalizador a base de cobre está soportado sobre óxido de zinc y con preferencia comprende entre 20 y 40% en peso de cobre.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, el catalizador o catalizadores empleados son heterogéneos.

- 35 El proceso de hidrogenación puede ser realizado en fase gaseosa o en un régimen de fase mixta gas/líquido. El régimen en fase mixta gas/líquido es cuando la mezcla reactante, en las condiciones del reactor, se encuentra por debajo de la temperatura del punto de rocío.

La hidrogenación puede ser realizada de modo discontinuo o semi-continuo o continuo. El modo continuo de operación es el más preferido.

- 40 La reacción de hidrogenación puede ser efectuada en modo adiabático o isotérmico; en donde se prefiere el modo de operación adiabática. Reactores adecuados incluyen un solo o una pluralidad de reactores de lecho adiabático que se pueden utilizar en serie o en paralelo. Para reactores utilizados en serie, se pueden emplear intercambiadores de calor y/o interenfriadores y/o reactante adicional y/o reciclo de compuestos intermedios entre los sucesivos reactores para controlar la temperatura de reacción. La subida de temperatura adiabática preferida es  
45 menor de 50° C, con preferencia menor de 25° C y con suma preferencia menor de 10° C. El uso preferido de reactores adiabáticos es en serie. Los reactores adiabáticos pueden ser operados a diferentes temperaturas en función de la composición de los lechos de los reactores individuales.

- 50 La hidrogenación también puede ser efectuada en reactores multi-tubulares en cuyo caso se hace circular un medio de enfriamiento/calentamiento alrededor de los tubos para controlar la temperatura. Para reacciones exotérmicas, como tales, existirá un gradiente de temperatura radial en el reactor, siendo el gradiente preferido menor de 50° C,

## ES 2 475 971 T3

con preferencia menor de 25° C y con suma preferencia menor de 10° C. El régimen de flujo preferido en este tipo de reactor es turbulento en lugar de laminar, lo que corresponde a un índice de Reynolds mayor de 2100 (en donde la velocidad es aproximadamente la velocidad en un tubo sin rellenar).

5 La reacción de hidrogenación también puede ser efectuada en otros tipos de reactores tales como reactores intercambiadores de calor de lecho fluidificado, cesto rotativo y bucle cerrado. Se puede efectuar una reacción de hidrogenación en fase mixta líquido/gas con co-flujo o contra-flujo del H<sub>2</sub> y gas con respecto al líquido (por ejemplo, un reactor de burbuja). El modo preferido de operación de reactores gas/líquido es el co-flujo, también conocido como operación en lecho de goteo; esto puede ser efectuado en al menos un reactor tubular y/o multi-tubular en serie. La reacción de hidrogenación puede cambiarse desde una reacción en fase mixta gas/líquido a una reacción en fase totalmente gaseosa a medida que la reacción procede descendientemente por el reactor. La hidrogenación en fase mixta también puede realizarse en otros tipos de reactores o dentro de una combinación de reactores de reactores diferentes, por ejemplo en un reactor de tanque de suspensión espesa o agitado con o sin circulación externa y opcionalmente operado con un tanque en cascada o agitado, un reactor de bucle o un reactor-mezclador Sulzer.

15 El reactor o reactores de hidrogenación operan preferentemente a una temperatura mayor de 150° C, pero menor de 290° C.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la temperatura de reacción es mayor de 150° C, con preferencia mayor de 170° C y con suma preferencia mayor de 190° C y menor de 250° C.

20 La reacción de hidrogenación puede ser efectuada a una presión mayor de 3 MPa, con preferencia a una presión mayor de 5 MPa; y a una presión menor de 15 MPa, más preferentemente a una presión menor de 13 MPa y con suma preferencia a una presión menor de 9 MPa.

De acuerdo con una modalidad de la presente invención, cuando la unidad o unidades de hidrogenación se operan con un catalizador a base de cobre, la mezcla de alimentación introducida en el reactor o reactores se encuentra siempre por encima de su temperatura de punto de rocío.

25 La GHSV para la operación continua puede ser del orden de 50 a 50.000 h<sup>-1</sup>, con preferencia de 1.000 a 30.000 h<sup>-1</sup> y con suma preferencia de 2.000 a 9.000 h<sup>-1</sup>.

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

30 De acuerdo con la presente invención, la corriente que sale de la unidad de hidrogenación se somete entonces a una etapa de separación (por ejemplo, destilación), en donde una fracción que comprende alcohol o alcoholes (es decir, metanol y/o etanol) es separada y recuperada y al menos una parte del alcohol o alcoholes recuperados se utiliza como la alimentación o alcoholes a la unidad de esterificación. Cuando la alimentación de éster a la unidad de hidrogenación consiste en etanoato de metilo, entonces el metanol producido durante la hidrogenación se separa y preferentemente se recicla a la unidad de esterificación. Similarmente, cuando la alimentación de éster a la unidad de hidrogenación consiste en etanoato de etilo, entonces parte del etanol, preferentemente más del 40% y menos del 51%, producido durante la hidrogenación, se separa y preferentemente se recicla a la unidad de esterificación y el resto de etanol se recupera como el producto deseado.

40 Durante la etapa de separación una fracción sin reaccionar que comprende etanoato de metilo y/o etilo y/o H<sub>2</sub> puede también ser preferentemente recuperada y reciclada de nuevo a dicha unidad de esterificación.

Adicionalmente, otra modalidad de separación en la salida de la unidad de hidrogenación consiste en aislar una mezcla de etanoato de metilo/metanol y/o una mezcla de etanoato de etilo/etanol y reciclar dichos compuestos aislados a la unidad de esterificación. Con preferencia y ventajosamente dicha mezcla de etanoato de metilo/metanol y/o dicha mezcla de etanoato de etilo/etanol, contiene además agua.

45 De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la relación molar de H<sub>2</sub> a [etanoato de metilo y etanoato de etilo] que se introduce en la unidad de hidrogenación es mayor de 2:1, preferentemente la relación molar es mayor de 4:1 y con suma preferencia la relación molar es mayor de 5:1; y es menor de 100:1, con preferencia menor de 50:1 y con suma preferencia menor de 15:1.

50 Debe apreciarse que si bien todas las condiciones operativas de temperatura y presión antes mencionadas forman modalidades preferidas de la presente invención, las mismas no están de ningún modo destinadas a ser limitativas y la presente invención incluye por tanto cualesquiera otras condiciones operativas de presión y temperatura que consigan el mismo efecto.

**EJEMPLOS**

Los ejemplos 1-5 demuestran el efecto promocional del agua sobre la hidrogenolisis de etanoato de metilo y etanoato de etilo empleando un catalizador a base de cobre.

## Catalizadores

- 5 El catalizador usado en estos ejemplos fue Pricat CZ 29/2T (suministrado por Johnson Matthey), el cual tiene la siguiente composición: CuO (35% en peso), ZnO (65% en peso).

## Ensayo del catalizador

10 Los experimentos de ensayo del catalizador se realizaron en un reactor de flujo a presión. El catalizador se calentó a 100° C bajo un flujo de 5 moles% de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> a 2,5 MPa y una GHSV de 6.000 h<sup>-1</sup>. La concentración de H<sub>2</sub> se incrementó por etapas a 10, 20, 40, 70 y 100 moles% con un tiempo de residencia de 1 h en cada etapa. El catalizador se calentó a 1° C/min a una temperatura de mantenimiento de 180° C y se mantuvo durante un tiempo de residencia de 24 h. En este momento la activación del catalizador se consideró finalizada.

**Ejemplo 1**

15 Una mezcla de H<sub>2</sub> (90,9% en volumen), etanoato de metilo (8,65% en volumen) y agua (0,45% en volumen) se pasó sobre Pricat CZ 29/2T a 200° C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 4.500 h<sup>-1</sup> durante 18 h. La concentración de agua en la alimentación de éster fue de 5 moles%. Los resultados de productividad, conversión y selectividad observados para el ejemplo 1 se ofrecen en la tabla 1. La productividad se define como kilogramo de etanol más kilogramo de la porción etilo del etanoato de etilo producido por kilogramo de catalizador por hora(kg/kg<sub>cat</sub>/h). La selectividad se define como la selectividad a etanol y la porción etilo del etanoato de etilo.

**Ejemplo 2**

20 Una mezcla de H<sub>2</sub> (90,9% en volumen), etanoato de metilo (8,87% en volumen) y agua (0,23% en volumen) se pasó sobre Pricat CZ 29/2T a 200° C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 4.500 h<sup>-1</sup> durante 20 h. La concentración de agua en la alimentación de éster fue de 2,5 moles%. Los resultados de productividad, conversión y selectividad observados para el ejemplo 2 se ofrecen en la tabla 1. La productividad se define como kilogramo de etanol más kilogramo de la porción etilo del etanoato de etilo producido por kilogramo de catalizador por hora(kg/kg<sub>cat</sub>/h). La selectividad se define como la selectividad a etanol y la porción etilo del etanoato de etilo.

**Ejemplo 3 – Ejemplo comparativo**

30 Una mezcla de H<sub>2</sub> (90,9% en volumen) y etanoato de metilo (9,1% en volumen) se pasó sobre Pricat CZ 29/2T a 200° C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 4.500 h<sup>-1</sup> durante 20 h. La concentración de agua en la alimentación de éster fue de 5 moles%. Los resultados de productividad, conversión y selectividad observados para el ejemplo 1 se ofrecen en la tabla 3. La productividad se define como kilogramo de etanol más kilogramo de la porción etilo del etanoato de etilo producido por kilogramo de catalizador por hora(kg/kg<sub>cat</sub>/h). La selectividad se define como la selectividad a etanol y la porción etilo del etanoato de etilo.

Tabla 1: Resultados para los ejemplos 1-3

Ejemplo	Concentración de agua en la alimentación de éster (moles%)	Productividad kg/kg <sub>cat</sub> /h	Conversión (%)	Selectividad (%)
1	2	0,46	87,1	100
2	2,5	0,53	97,3	99,9
3	0	0,41	70,5	99,9

35

**Ejemplo 4**

40 Una mezcla de H<sub>2</sub> (90,45% en volumen), etanoato de etilo (8,65% en volumen) y agua (0,90% en volumen) se pasó sobre Pricat CZ 29/2T a 200° C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 4.500 h<sup>-1</sup> durante 20 h. La concentración de agua en la alimentación de éster fue de 9,4 moles%. Los resultados de productividad, conversión y selectividad observados para el ejemplo 4 se ofrecen en la tabla 2. La productividad se define como kilogramo de etanol producido por kilogramo de catalizador por hora (kg/kg<sub>cat</sub>/h). La selectividad se define como la selectividad a etanol.



**Ejemplo 5 – Ejemplo comparativo**

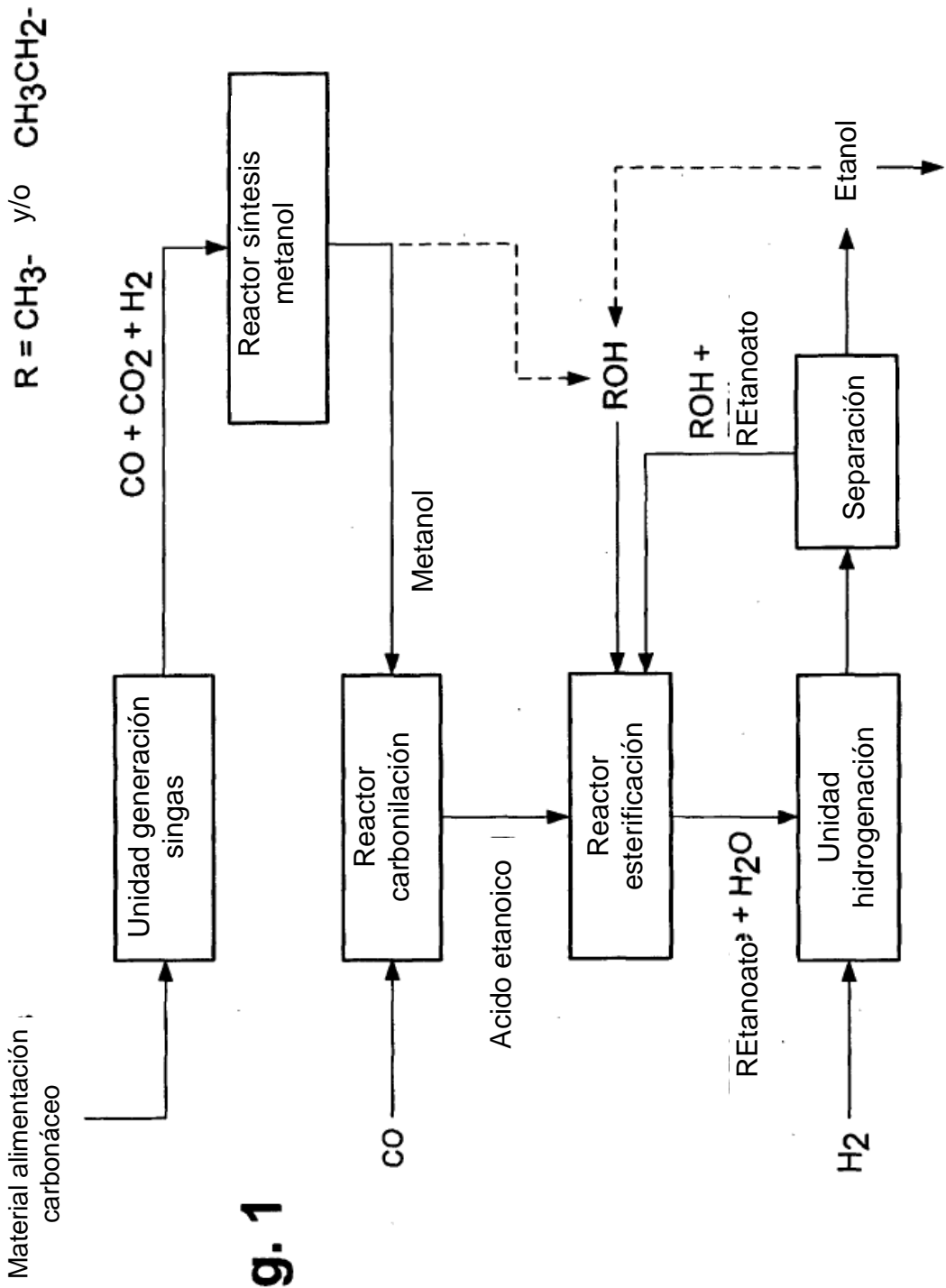
5 Una mezcla de H<sub>2</sub> (90,9% en volumen) y etanoato de etilo (9,1% en volumen) se pasó sobre Pricat CZ 29/2T a 200° C, con una presión de 5 MPa y una GHSV de 4.500 h<sup>-1</sup> durante 20 h. La concentración de agua en la alimentación de éster fue de 9,4 moles%. Los resultados de productividad, conversión y selectividad observados para el ejemplo 5 se ofrecen en la tabla 2. La productividad se define como kilogramo de etanol producido por kilogramo de catalizador por hora (kg/kg<sub>cat</sub>/h). La selectividad se define como la selectividad a etanol.

Tabla 2: Resultados para los ejemplos 4 y 5

Ejemplo	Concentración de agua en la alimentación de éster (moles%)	Productividad kg/kg <sub>cat</sub> /h	Conversión (%)	Selectividad (%)
4	9,4	0,49	91,7	100
5	0	0,48	82,9	99,9

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de etanol a partir de ácido etanoico  $H_2$ , caracterizado por las siguientes etapas:
- 5 1) introducir ácido etanoico, junto con metanol y/o etanol, en un reactor de esterificación que contiene un catalizador de esterificación para producir etanoato de metilo y/o etanoato de etilo,  
2) introducir etanoato de metilo y/o etanoato de etilo de la etapa 1, junto con  $H_2$  y agua, en una unidad de hidrogenación que comprende un catalizador de hidrogenación para producir una corriente que comprende etanol, etanoato de metilo y/o etanoato de etilo sin reaccionar y opcionalmente metanol,  
10 3) separar la corriente resultante, de la etapa 2, en etanoato de metilo y/o etanoato de etilo sin reaccionar y etanol y opcionalmente metanol,  
4) opcionalmente introducir etanoato de metilo y/o etanoato de etilo, de la etapa 3, en el reactor de esterificación de la etapa 1,  
5) usar al menos una parte del metanol y/o etanol de la etapa 3, como la alimentación de metanol y/o etanol del  
15 reactor de esterificación de la etapa 1, y  
6) recuperar etanol, de la etapa 3.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación molar del [metanol y etanol] a ácido etanoico, introducida en el reactor de esterificación está comprendida entre 1,1 y 3.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la corriente de etanoato de metilo y/o etanoato de etilo que sale del reactor de esterificación, que también contiene ácido etanoico sin reaccionar y catalizador de esterificación sin reaccionar, se somete a una etapa de purificación para separar dicho ácido etanoico y catalizador de esterificación antes de la introducción en la unidad de hidrogenación.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agua representa entre 0,5 y 20 moles% de la alimentación total de líquido (etanoato de metilo y/o etanoato de etilo, alcohol y agua) que entra en la unidad de hidrogenación.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde el agua representa entre 0,5 y 15 moles% de la alimentación total del líquido (etanoato de metilo y/o etanoato de etilo, alcohol y agua) que entra en la unidad de hidrogenación.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador o catalizadores empleados en la unidad de hidrogenación es un catalizador a base de cobre.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el catalizador o catalizadores empleados en la unidad de hidrogenación comprende cobre y zinc.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación molar de  $H_2$  a [etanoato de metilo y/o etanoato de etilo] que se introduce en la unidad de hidrogenación, es mayor de 2:1 y menor de 100:1.
- 35 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se recupera una mezcla de etanoato de metilo/metanol de la corriente que sale de la unidad de hidrogenación y se recicla al reactor de esterificación.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde se recupera una mezcla de etanoato de etilo/etanol de la corriente que sale de la unidad de hidrogenación y se recicla al reactor de esterificación.



**Fig. 1**