

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 903**

51 Int. Cl.:

C07C 29/32 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2008 E 08800368 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2244993**

54 Título: **Producción de etanol a partir de metanol**

30 Prioridad:

28.02.2008 US 67403

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

30.09.2016

73 Titular/es:

**ENERKEM, INC. (100.0%)
1130 Sherbrooke Street West Suite 1500
Montréal QC H3A 2M8, CA**

72 Inventor/es:

**CHORNET, ESTEBAN;
VALSECCHI, BORIS;
AVILA, YASMIN;
NGUYEN, BETTY y
LAVOIE, JEAN-MICHEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 584 903 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

Producción de etanol a partir de metanol

5 Esta invención se refiere a la producción de etanol. Más particularmente, esta invención se refiere a la producción de etanol a partir de metanol.

10 Esta invención se refiere también a la producción de etanol a partir de gas de síntesis. El gas de síntesis puede producirse gasificando biomasa. Una porción del monóxido de carbono y una porción del hidrógeno contenidos en el gas de síntesis se hacen reaccionar para producir metanol. El metanol se hace reaccionar con monóxido de carbono del gas de síntesis para producir acetato de metilo, que se hace reaccionar con hidrógeno, también del gas de síntesis para producir etanol.

15 El etanol es un combustible que se usa fundamentalmente como un aditivo de la gasolina. Se han comercializado combinaciones de etanol y gasolina, que contienen entre 5 % y 85 % de etanol. El etanol tiene un número de octano más elevado que la gasolina, y se quema completamente en motores de combustión interna de encendido por chispa. Debido a que el etanol puede derivarse de biomasa renovable, su uso en combinaciones de etanol y gasolina contribuye a la reducción de emisiones de gas invernadero en el sector del transporte.

20 La presente solicitud se refiere a un proceso para convertir metanol en etanol, que comprende: (a) hacer reaccionar metanol y monóxido de carbono en condiciones para producir un producto que comprende al menos un 25 % en moles de acetato de metilo; y (b) hidrogenolizar e hidrogenar dicho acetato de metilo para producir etanol; y en el que dicho producto en la etapa (a) comprende además ácido acético y en el que el proceso comprende además: antes de la etapa (b), hacer reaccionar dicho ácido acético con al menos un alcohol para producir al menos un acetato, y en la etapa (b), hidrogenar (i) dicho acetato de metilo producido en la etapa (a), y (ii) dicho al menos un acetato producido haciendo reaccionar dicho ácido acético con dicho al menos un alcohol, para producir etanol, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un catalizador, en el que dicho catalizador comprende una sal de un metal activo, o un metal activo finamente dividido y en forma de polvo en suspensión, en combinación con un promotor, siendo dicho promotor un promotor de carbonato de dimetilo.

30 El documento EP 0 056 488 A2 describe un proceso continuo para la producción de etanol.

35 El documento US 5.414.161 A se refiere a un proceso para la preparación de etanol a partir de metanol. El documento US 2007/0270511 A1 describe un sistema y un método para convertir biomasa en etanol mediante gas de síntesis.

40 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para convertir metanol en etanol. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 comprende hacer reaccionar metanol y monóxido de carbono (tal como, por ejemplo, un gas rico en monóxido de carbono derivado de gas de síntesis) en condiciones para producir un producto que comprende al menos un 25 % en moles de acetato de metilo. El acetato de metilo se hidrogenoliza e hidrogena después usando hidrógeno (tal como, por ejemplo, hidrógeno que se ha separado del gas de síntesis) para producir etanol.

45 De acuerdo con una realización no limitante, el gas de síntesis se produce para proporcionar todo o una porción de los requisitos de metanol, hidrógeno y CO para el proceso.

50 La reacción de metanol y monóxido de carbono es una reacción de carbonilación, que crea un enlace carbono-carbono (C-C), y que puede efectuarse en presencia de un catalizador que, en las condiciones apropiadas, proporciona ácido acético y/o acetato de metilo. Si la reacción de metanol y monóxido de carbono se lleva a cabo en condiciones que tienen una relación molar suficiente de metanol a monóxido de carbono, es decir, un exceso molar suficiente de metanol frente a monóxido de carbono, y una acidez suficiente, al menos una porción del ácido acético formado, por carbonilación catalítica, puede esterificarse rápidamente a acetato de metilo, produciendo así un producto de reacción que incluye al menos un 25 % en moles de acetato de metilo. La relación molar de acetato de metilo a ácido acético en el producto de reacción es un resultado de la velocidad cinética de la catálisis ácida después de la reacción de carbonilación, y está limitado por el equilibrio entre los reactantes y productos. El equilibrio entre reactantes y productos puede alterarse cambiando las condiciones de reacción, tales como temperatura, presión y composición de los reactantes.

60 En una realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una relación molar de metanol a monóxido de carbono de aproximadamente 2 a aproximadamente 10. En otra realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una relación molar de aproximadamente 2 a aproximadamente 5.

65 En una realización no limitante, el producto de reacción incluye acetato de metilo en una cantidad de al menos 50 % en moles. En otra realización no limitante, el producto de reacción incluye acetato de metilo en una cantidad mayor

del 75 % en moles. En otra realización no limitante más, el componente restante del producto de reacción es esencialmente ácido acético.

5 En otra realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 350 °C.

10 En otra realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 280 °C. En otra realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 250 °C. En una realización no limitante adicional, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 200 °C.

15 En otra realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una presión de aproximadamente 15 atm a aproximadamente 100 atm. En otra realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar a una presión de aproximadamente 15 atm a aproximadamente 50 atm.

En una realización no limitante, la reacción de metanol con monóxido de carbono se efectúa haciendo reaccionar metanol con gas de síntesis, tal como gas de síntesis rico en CO.

20 El metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un catalizador adecuado para convertir el metanol y el monóxido de carbono en ácido acético y acetato de metilo. La reacción de metanol con monóxido de carbono se efectúa en la fase líquida.

25 En una realización no limitante, tal reacción (carbonilación más catálisis ácida) se efectúa en la fase líquida. En este caso, la reacción, en una realización no limitante, se efectúa catalíticamente en presencia de sales de metales activos, o en presencia de metales activos finamente divididos y en forma de polvos en suspensión. Tales metales activos incluyen, aunque sin limitación, metales del Grupo VIII tales como Co, Ni, Pd, Ru, Rh, Re, Os, Ir y similares. El metal activo puede emplearse en combinación con un promotor, tal como un haluro (por ejemplo, bromuro, cloruro, yoduro). En una realización no limitante, el haluro es un haluro orgánico, tal como un haluro de metilo. Como alternativa, el haluro es un haluro metálico. En otra realización no limitante, el promotor es un "promotor verde" tal como por ejemplo, un promotor de carbonato de dimetilo. En otra realización no limitante, el metal activo puede emplearse en combinación con otros aditivos tales como metales alcalinos (por ejemplo, Li, Na, K, Rb, Cs), metales alcalinotérreos (por ejemplo, Ba, Mg, Ca, Sr, Ra), y/o metales promotores tales como Mo, Cu, Au, Ag, W, V, Cd, Cr, Zn, Mn o Sn. Los metales pueden añadirse a la mezcla líquida como sales inorgánicas solubles, compuestos organometálicos solubles o complejos de coordinación con carbonilos, por ejemplo. En una realización no limitante alternativa, los metales se añaden como polvos finamente divididos que después de suspenderlos en la mezcla de reacción.

40 En otra alternativa, la reacción de metanol con monóxido de carbono puede efectuarse en la fase gas. Cuando la reacción se efectúa en la fase gas, la reacción se efectúa en presencia de un catalizador, que puede ser un catalizador sólido. Los catalizadores adecuados incluyen, aunque sin limitación, metales heterogéneos soportados sobre matrices tales como carbono activado, sílice, alúmina, cromita, circonia y otros óxidos estables en las condiciones de reacción, tales como óxido de hierro, óxido de molibdeno y similares. En otra realización no limitante, el catalizador es un catalizador sulfurado, tal como Co sulfurado o Mo sulfurado.

45 En otra realización no limitante, el soporte es un soporte ácido, tal como un soporte de alúmina.

50 Los catalizadores metálicos que pueden emplearse incluyen, aunque sin limitación, metales que pueden emplearse al llevar a cabo la reacción en la fase líquida.

55 Como se ha indicado anteriormente en el presente documento, dependiendo de las condiciones en las que se hace reaccionar el metanol con el monóxido de carbono, puede estar presente ácido acético en el producto de reacción, producido como resultado de hacer reaccionar el metanol y el monóxido de carbono. De esta manera, en otra realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar en condiciones para producir un producto que comprende al menos un 25 % en moles de acetato de metilo y el resto del producto de reacción es esencialmente ácido acético. El ácido acético se hace reaccionar con al menos un alcohol para producir al menos un acetato. Posteriormente, el acetato de metilo "inicial", es decir, el acetato de metilo producido como resultado de hacer reaccionar el metanol con monóxido de carbono y el al menos un acetato producido haciendo reaccionar el ácido acético con el al menos un alcohol, se hidrogenolizan e hidrogenan para producir etanol. Como se usa en el presente documento, el término "hidrogenolisis" significa la ruptura del enlace éster en presencia de hidrógeno, y el término "hidrogenación" significa la adición de hidrógeno a los restos producidos por la hidrogenolisis.

65 En otra realización no limitante, el ácido acético, cuando se produce haciendo reaccionar monóxido de carbono con metanol como se ha descrito anteriormente en el presente documento, se hace reaccionar con al menos un alcohol a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 250 °C. En otra realización no limitante, el ácido acético se hace reaccionar con el al menos un alcohol a una temperatura de aproximadamente 80 °C a

aproximadamente 150 °C. En una realización no limitante adicional, el ácido acético se hace reaccionar con al menos un alcohol a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C.

5 En otra realización no limitante más, el ácido acético se hace reaccionar con el al menos un alcohol a una presión de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 20 atm. En una realización no limitante adicional, el ácido acético se hace reaccionar con el al menos un alcohol a una presión de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 10 atm.

10 En una realización no limitante, el al menos un alcohol tiene de 1 a 6 átomos de carbono. En otra realización no limitante, el al menos un alcohol es etanol, y se produce acetato de metilo haciendo reaccionar el ácido acético con etanol. En otra realización no limitante, el al menos un alcohol es metanol, y se produce acetato de metilo haciendo reaccionar el ácido acético con metanol. En otra realización no limitante, el al menos un alcohol es butanol, y se produce acetato de butilo haciendo reaccionar el ácido acético con butanol. En otra realización no limitante más, el ácido acético se hace reaccionar con metanol y etanol para producir acetato de metilo y acetato de etilo. En otra realización no limitante más, el ácido acético se hace reaccionar con metanol y butanol para producir acetato de metilo y acetato de butilo. En una realización no limitante adicional, el ácido acético se hace reaccionar con metanol, etanol, y butanol para producir acetato de metilo, acetato de etilo y acetato de butilo.

20 En otra realización no limitante más, el ácido acético y el al menos un alcohol se hacen reaccionar en la fase líquida (mantenida mediante una elección adecuada de temperatura y presión) en presencia de un catalizador adecuado. Tales catalizadores incluyen, aunque sin limitación, catalizadores de zeolita protonada, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y resinas de intercambio iónico protonadas.

25 En otra realización no limitante, el ácido acético y el al menos un alcohol se hacen reaccionar en la fase gas en presencia de un catalizador sólido adecuado. Los catalizadores sólidos incluyen, aunque sin limitación, alúmina, sílice-alúmina, zeolitas protonadas y resinas de intercambio iónico protonadas.

30 En otra realización no limitante, el acetato de metilo producido haciendo reaccionar metanol y monóxido de carbono (es decir, el "acetato de metilo inicial") y, en los casos donde el ácido acético también se produjo haciendo reaccionar metanol y monóxido de carbono, el al menos un acetato producido haciendo reaccionar ácido acético con al menos un alcohol, se hacen reaccionar con el hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C para producir un producto de reacción que incluye etanol. En otra realización no limitante, el acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si se produce) se hacen reaccionar con el hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 250 °C.

35 En otra realización no limitante más, el acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si se produce) se hacen reaccionar con hidrógeno a una presión de aproximadamente 10 atm a aproximadamente 100 atm. En una realización no limitante adicional, el acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si se produce) se hacen reaccionar con el hidrógeno a una presión de aproximadamente 20 atm a aproximadamente 60 atm.

40 En otra realización no limitante, el acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si se produce) se hacen reaccionar con hidrógeno a una reacción molar de hidrógeno a acetato de al menos 3.

45 En una realización no limitante, la reacción del acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si se produce) con hidrógeno se efectúa haciendo reaccionar el acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si se produce) con un gas de síntesis, tal como un gas de síntesis rico en H₂.

50 En otra realización no limitante, el acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si se produce) se hacen reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación. Los ejemplos representativos de catalizadores de hidrogenación que pueden emplearse incluyen, aunque sin limitación, Cu/Cr₂O₃, Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃, Cu/carbono y combinaciones de Cu/Zn/Fe y Cu/Zn/Fe/Co sobre soportes catalíticos apropiados.

55 En otra realización no limitante, o uno o ambos del monóxido de carbono y el hidrógeno que se emplean en el proceso de la presente invención se obtiene a partir de gas de síntesis, o singas. En otra realización no limitante más, cada uno del monóxido de carbono y el hidrógeno se obtienen a partir de gas de síntesis. En una realización no limitante adicional, una porción del monóxido de carbono y una porción del hidrógeno obtenidos a partir del gas de síntesis se hacen reaccionar para producir metanol, que se emplea en el proceso de la presente invención.

60 De esta manera, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para producir etanol a partir de gas de síntesis. El gas de síntesis comprende monóxido de carbono e hidrógeno, y puede producirse por métodos conocidos por los expertos en la materia, tales como por ejemplo, aquellos divulgados en la solicitud PCT n.º WO00/69994. Una porción del monóxido de carbono y una porción del hidrógeno del gas de síntesis se hacen reaccionar para producir metanol. El metanol después se hace reaccionar con otra porción del monóxido de carbono a partir del gas de síntesis, en las condiciones descritas anteriormente en el presente documento, para producir un producto que comprende al menos un 25 % en moles de acetato de metilo. Como se ha indicado anteriormente en el presente documento, el producto puede incluir además ácido acético. Si el ácido acético está presente en el producto, tal ácido acético se hace reaccionar con al menos un alcohol en las

condiciones descritas anteriormente en el presente documento para producir al menos acetato. El acetato de metilo producido haciendo reaccionar metanol con monóxido de carbono (es decir, el "acetato de metilo inicial"), y el al menos un acetato (si está presente) formado haciendo reaccionar ácido acético con al menos un alcohol, después se hidrogenan con otra porción del hidrógeno de gas de síntesis, en las condiciones descritas anteriormente en el presente documento, para producir etanol.

En una realización no limitante, el gas de síntesis se obtiene gasificando materiales carbonosos tales como residuos de polietileno y polipropileno, residuos de caucho, y biomasa tal como lodo de tratamiento biológico, biomasa forestal, biomasa agrícola y biomasa urbana. Los ejemplos de la gasificación de tales materiales carbonosos se divulgan en la solicitud PCT n.º WO00/69994, cuyos contenidos se incorporan en el presente documento por referencia. Cuando se emplea biomasa urbana, tal biomasa urbana puede obtenerse a partir de residuos sólidos municipales después de la clasificación, secado (biológico o térmico usando calor de grado bajo a partir del proceso de gasificación), y reducción de tamaño. El gas de síntesis en bruto producido por la gasificación de biomasa se acondiciona de manera que las impurezas se reducen a un nivel que permite la síntesis catalítica de metanol, en la que dicho catalizador puede estar en la corriente durante al menos 5.000 horas antes de su regeneración. En una realización no limitante, la síntesis de metanol se efectúa a una relación $H_2:CO$ de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 3:1.

En otra realización no limitante, la síntesis de metanol se efectúa en las condiciones tales que el CO se convierte en metanol a una tasa de hasta 50 % en moles. El gas de síntesis no convertido se separa después del metanol y se hace pasar a través de una membrana mediante la cual el gas de síntesis se fracciona en una porción rica en CO y una porción rica en hidrógeno. En una realización no limitante, el gas de síntesis se hace pasar a través de una membrana de fibras huecas disponible en el mercado. Los ejemplos de membranas de fibras huecas que pueden emplearse incluyen, aunque sin limitación, PRISM™, POLYSEP™, VAPORSEP™, u otros sistemas de separación que proporcionan un permeado rico en H_2 y un retenido rico en CO. En otra realización no limitante, el gas de síntesis se hace pasar a través de la membrana a una temperatura que no supera los 150 °C, y a una presión que no supera las 30 atm.

El hidrógeno permea la membrana mientras que un gas rico en CO no permea la membrana. El gas rico en CO que no pasa a través de la membrana puede contener CO_2 en una cantidad que no supera 15 % en moles, e hidrógeno en una cantidad que no supera 5 % en moles. Tal gas rico en CO se hace reaccionar con metanol en condiciones para proporcionar un producto que comprende acetato de metilo en una cantidad de al menos el 25 % en moles. Puede producirse también ácido acético.

El hidrógeno puro recuperado que permea la membrana puede usarse aguas abajo para la hidrogenólisis/hidrogenación de acetato de metilo producido como resultado de la reacción de metanol con monóxido de carbono. Si, además del acetato de metilo, la reacción del metanol con monóxido de carbono produce también ácido acético, el ácido acético se hace reaccionar con al menos un alcohol para producir al menos un acetato. Dicho al menos un acetato y el acetato de metilo inicial se hacen reaccionar con el hidrógeno puro recuperado para producir etanol.

En otra realización no limitante, el gas de síntesis, que se ha acondicionado para que tenga una relación molar $H_2:CO$ de 1:1 a 3:1, y que incluye CO_2 en una cantidad que no supera el 15 % en moles, metano en una cantidad que no supera el 5 % en moles y vapor de agua en una cantidad que no supera el 5 % en moles, se hace reaccionar en presencia de un catalizador de síntesis de metanol tal como, por ejemplo, un catalizador de $Cu/CuO/Al_2O_3$ dispersado en un aceite inerte para proporcionar metanol, así como monóxido de carbono residual e hidrógeno.

El metanol se hace reaccionar después con el monóxido de carbono residual a partir del gas de síntesis. En una realización, el monóxido de carbono residual y el hidrógeno del gas de síntesis, se hacen pasar a través de una serie de membranas selectivas tales como aquellas descritas anteriormente en el presente documento, para proporcionar una porción rica en hidrógeno y una porción rica en monóxido de carbono, como se ha descrito anteriormente en el presente documento. La porción rica en monóxido de carbono se hace reaccionar con el metanol en presencia de un catalizador, para producir un producto que comprende acetato de metilo (es decir, el "acetato de metilo inicial") en una cantidad de al menos el 25 % en moles y también puede producir ácido acético. En una realización no limitante, el metanol y el monóxido de carbono se hacen reaccionar en un reactor en fase líquida. El metanol se hace reaccionar con el monóxido de carbono a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 200 °C, y a una presión de aproximadamente 15 atm a aproximadamente 50 atm.

El ácido acético (si se produce) después se esterifica a acetato de etilo y/o acetato de metilo y/o acetato de butilo haciendo reaccionar el ácido acético con metanol y/o etanol y/o butanol en presencia de un catalizador ácido, tal como aquellos descritos anteriormente en el presente documento. El ácido acético se hace reaccionar con el metanol y/o etanol y/o butanol a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 250 °C, y a una presión de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 20 atm. Cuando se hace reaccionar con etanol, el ácido acético se convierte en acetato de etilo. Cuando se hace reaccionar con metanol, el ácido acético se convierte en acetato de metilo. Cuando se hace reaccionar con butanol, el ácido acético se convierte en acetato de butilo.

El al menos un acetato (si se produce), que puede ser acetato de etilo, acetato de metilo, o acetato de butilo, o una combinación de acetato de metilo y/o acetato de etilo y/o acetato de butilo, y el acetato de metilo inicial, después se hacen reaccionar con el hidrógeno residual, recuperado de la separación de monóxido de carbono e hidrógeno del gas de síntesis, en presencia de un catalizador de hidrogenación para producir etanol, así como metanol. Cuando el al menos un acetato (cuando se produce) es acetato de butilo, o una combinación de acetato de metilo y acetato de butilo, se produce también butanol. El acetato de metilo inicial y el al menos un acetato (si está presente) se hacen reaccionar con hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 300 °C y a una presión de aproximadamente 10 atm a aproximadamente 100 atm.

El metanol que se produce como resultado de hacer reaccionar el acetato de metilo con hidrógeno, en una realización no limitante, se recicla de manera que se hace reaccionar con el monóxido de carbono obtenido del gas de síntesis para proporcionar un producto de reacción que comprende al menos 25 % en moles de acetato de metilo. En otra realización no limitante, cuando se incluye ácido acético en tal producto de reacción, una porción del metanol se recicla también de manera que se hace reaccionar con el ácido acético para producir acetato de metilo. Igualmente, en las realizaciones no limitantes, una porción del etanol, y/o butanol (cuando se produce), puede reciclarse de manera que se hacen reaccionar con ácido acético para producir acetato de etilo y/o acetato de butilo.

Como se ha indicado anteriormente en el presente documento, el metanol que se produce como resultado de hacer reaccionar acetato de metilo con hidrógeno puede reciclarse de manera que se hace reaccionar con el monóxido de carbono obtenido del gas de síntesis para proporcionar acetato de metilo, y con ácido acético cuando también se produce ácido acético, también para proporcionar acetato de metilo. De esta manera, en una realización no limitante del proceso de la presente invención, la conversión de ácido acético a acetato de metilo puede efectuarse usando una cantidad inicial "de partida" de metanol que se produce haciendo reaccionar una porción del hidrógeno en el gas de síntesis para producir metanol. Una porción del metanol se hace reaccionar como se ha descrito anteriormente en el presente documento para convertir ácido acético en acetato de metilo, que se hidrogena para producir metanol y etanol. El metanol producido de esta manera, se recicla después y suministra la porción de requisitos de metanol para convertir ácido acético a acetato de metilo, ya sea durante la reacción entre metanol y CO o en una etapa diferente para convertir ácido acético en acetato de metilo.

De esta manera, en una realización no limitante, la presente invención proporciona un método de producción de etanol a partir de biomasa. Tal método se efectúa gasificando la biomasa para producir gas de síntesis, que incluye monóxido de carbono e hidrógeno. El monóxido de carbono y el hidrógeno en el gas de síntesis se hacen reaccionar para producir metanol. El gas de síntesis no convertido después se separa del metanol y se fracciona en una porción rica en CO y una porción rica en hidrógeno. La porción rica en CO se hace reaccionar después con el metanol para producir un producto que comprende al menos un 25 % en moles de acetato de metilo y, en algunos casos, ácido acético. El acetato de metilo después se hace reaccionar con la porción rica en hidrógeno del gas de síntesis para producir etanol y metanol. El metanol producido en esta reacción se recicla para hacerlo reaccionar con la porción rica en CO del gas de síntesis para producir acetato de metilo o, cuando se produce cualquier ácido acético, puede hacerse reaccionar con tal ácido acético para producir acetato de metilo adicional, que después se hace reaccionar con la porción rica en hidrógeno del gas de síntesis para producir etanol y metanol.

La invención se ilustrará ahora con respecto a los siguientes ejemplos; debe entenderse sin embargo que el alcance de la presente invención no pretende quedar limitado a los mismos.

Ejemplo 1

La carbonilación de metanol con monóxido de carbono se lleva a cabo en la fase líquida usando un autoclave fabricado a medida de SS 316 (volumen interno 250 ml). El autoclave se calienta con un baño de sal (una mezcla eutéctica de nitratos y nitritos) cuya temperatura se controla mediante un sistema de calentamiento eléctrico. Se mantiene una temperatura uniforme en las paredes del autoclave mediante el baño de sal. La agitación del líquido en el autoclave se realiza mediante un rociador-dispersador a través del cual se soplan mezclas de gas (N₂, CO puro o gas de síntesis rico en CO) y vapores (de los orgánicos volátiles) dentro del autoclave y se burbujan a través del líquido. El dispersador produce burbujas finas que mantienen una agitación homogénea dentro de la fase líquida. El conjunto actúa como un reactor de columna de miniburbeo. El autoclave tiene un puerto de salida que envía la mezcla gas/vapor a un condensador de reflujo que funciona a la misma presión que el autoclave. El condensador de reflujo está termostatzado mediante un fluido que circula a través de una camisa y una bobina interna. Después del condensador de reflujo hay un sistema regulador de contrapresión que permite que la presión caiga hasta un nivel deseado (1-40 atm). Un sistema de condensación final acoplado con un fluido refrigerado (< 15 °C) permite recuperar los vapores condensados. El gas no condensado se recoge en una bolsa de teflón (purgada inicialmente) y se analiza. La carga inicial, que ocupa 2/3 del volumen interno del autoclave, está comprendida de RhCl₃·3H₂O o RhI₃ (en ambos casos la concentración de Rh está en el intervalo de 3 a 5 x 10⁻³ M), sal de yoduro (se usan LiI y NaI a 0,5-0,75 M), agua (1,0-5,0 M) y ácido acético (su concentración molar tiene en cuenta la diferencia). El autoclave se lava repetidamente con N₂ antes y después de introducir la carga. De esta manera, a tiempo cero, el autoclave tiene la carga más el N₂ inerte a una presión ligeramente por encima de la atmosférica. El autoclave después se calienta a la temperatura de reacción, que varía de 170 a 200 °C. Se bombean metanol, yoduro de metilo y acetato de metilo mediante sistemas de bombeo independientes (con cabezales refrigerados) a un sistema de mezclado

estático termostatzado ($< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$). Se añade acetato de metilo a relaciones molares respecto al metanol que no superan 1:10. El yoduro de metilo se añade para mantener una concentración de yoduro en la fase líquida que varía de 0,1 a 20 M. Desde del sistema de mezclado estático la mezcla líquida uniforme se envía a un pequeño depósito desde donde se bombea a presión a través de un intercambiador de calor. La mezcla vaporizada se dirige a una segunda mezcladora estática donde se mezcla con el gas reactivo (gas rico en CO que varía desde CO puro hasta una mezcla de CO como el gas principal con CO_2 , hasta 10 % en volumen, hidrocarburos ligeros hasta 10 % en volumen e hidrógeno hasta 2 % en volumen). La presión puede controlarse de manera que la presión en el autoclave sea entre 20 y 50 atm. La temperatura se varía de 170 a 200 $^{\circ}\text{C}$. La mezcla gas/vapor se mueve dentro del autoclave a través de un sistema de válvulas apropiado y se burbujea a través del líquido. El caudal controlado dicta las velocidades espaciales horarias que varían entre 10 y 100 moles de MeOH $\text{litro}^{-1}\text{ h}^{-1}$. El CO usado en estos experimentos está presente en una relación molar con respecto al MeOH que varía de 0,1 a 0,5 debido a que el producto deseado es el acetato y no el ácido acético. El CO se convierte en una mezcla de acetato de metilo y ácido acético (relación molar de acetato de metilo a ácido acético 3:1). El ácido acético puede convertirse además en acetato en un reactor diferente.

Ejemplo 2

La carbonilación de metanol con monóxido de carbono se lleva a cabo en la fase líquida usando el autoclave de SS 316 hecho a medida (volumen interno 250 ml) descrito en el ejemplo anterior. El autoclave se calienta con un baño de sal (una mezcla eutéctica de nitratos y nitritos) cuya temperatura se controla mediante un sistema de calentamiento eléctrico. Se mantiene una temperatura uniforme en las paredes del autoclave mediante el baño de sal. La agitación del líquido en el autoclave se realiza mediante un rociador-dispersador a través del cual se soplan mezclas de gas (N_2 , CO puro o gas de síntesis rico en CO) y vapores (de los orgánicos volátiles) dentro del autoclave y se burbujean a través del líquido. El dispersador produce burbujas finas que mantienen una agitación homogénea dentro de la fase líquida. El conjunto actúa como un reactor de columna de miniburbujeo. El autoclave tiene un puerto de salida que envía la mezcla gas/vapor a un condensador de reflujo que funciona a la misma presión que el autoclave. El condensador de reflujo se termostatiza mediante un fluido que circula a través de una camisa y una bobina interna. Después del condensador de reflujo hay un sistema regulador de contrapresión que permite que la presión caiga hasta un nivel deseado (1-40 atm). Un sistema de condensación final acoplado con un fluido refrigerado ($< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$) permite recuperar los vapores condensados. El gas no condensado se recoge en una bolsa de teflón (inicialmente purgada) y se analiza. La carga inicial, que ocupa 2/3 del volumen interno del autoclave, está comprendida de sales de Rh distintas de haluro solubles (la concentración de Rh está en el intervalo de 3 a 5 $\times 10^{-3}$ M), sales carbonato (se usan Li y Na a 0,5-0,75 M), agua (1,0-5,0 M) y ácido acético (su concentración molar supone la diferencia). El autoclave se lava repetidamente con N_2 antes y después de introducir la carga. De esta manera, a tiempo cero, el autoclave tiene la carga más el N_2 inerte a una presión ligeramente por encima de la atmosférica. El autoclave se calienta después a la temperatura de reacción que varía de 170 $^{\circ}\text{C}$ a 200 $^{\circ}\text{C}$. Se bombean metanol, carbonato de dimetilo (que puede obtenerse haciendo reaccionar el metanol producido y el dióxido de carbono separado en un reactor diferente) y acetato de metilo a través de sistemas de bombeo independientes (con cabezales refrigerados) en un sistema de mezclado estático termostatzado ($< 15\text{ }^{\circ}\text{C}$). Se añade acetato de metilo a relaciones molares respecto al metanol que no superan 1:10. Se añade carbonato de dimetilo para mantener una concentración de carbonato en la fase líquida que varía de 0,1 a 2,0 M. Desde del sistema de mezclado estático la mezcla líquida uniforme se envía a un pequeño depósito desde donde se bombea a presión a través de un intercambiador de calor. La mezcla vaporizada se dirige a una segunda mezcladora estática donde se mezcla con el gas reactivo (gas rico en CO que varía desde CO puro hasta una mezcla de CO como el gas principal con CO_2 , hasta 10 % en volumen, hidrocarburos ligeros hasta 10 % en volumen e hidrógeno hasta 2 % en volumen). La presión puede controlarse de manera que la presión en el autoclave sea entre 20 y 50 atm. La temperatura se varía de 170 a 200 $^{\circ}\text{C}$. La mezcla gas/vapor se mueve dentro del autoclave a través de un sistema de válvulas apropiado y se burbujea a través del líquido. El caudal controlado dicta las velocidades espaciales horarias, que varían entre 10 y 100 moles de MeOH $\text{litro}^{-1}\text{ h}^{-1}$. El CO usado en estos experimentos está presente en una relación molar con respecto al MeOH que varía de 0,1 a 0,5 porque el producto deseado es el acetato y no el ácido acético. El CO se convierte en una mezcla de acetato de metilo y ácido acético (relación molar de acetato de metilo a ácido acético 3:1). El ácido acético puede convertirse adicionalmente en acetato en un reactor diferente.

Ejemplo 3

Se lleva a cabo un conjunto de experimentos gas/vapor usando un reactor de lecho fijo en el cual se ensayan dos tipos de catalizador: Rh sobre carbono y sobre alúmina, e Ir también sobre carbono y sobre alúmina. La impregnación de los soportes se realiza para proporcionar un 0,5-1,0 % en peso de metal sobre el soporte. Los soportes se impregnan también con álcali o yoduro alcalino a relaciones molares de 2 a 5 con respecto al metal previamente impregnado. Sigue la calcinación a 350 $^{\circ}\text{C}$. El reactor era un reactor de SS 316 con un diámetro interno (d.i.) de 15,875 mm revestido con una lámina fina (1 mm) de cobre puro. El catalizador se coloca entre dos zonas cargadas con granos de carborundo (previamente desionizado). El lecho catalítico tiene una longitud de 25 cm y el catalizador se mezcla en una base 50/50 en peso con el mismo carborundo usado en las zonas superior e inferior que mantiene la zona catalítica. El metanol y el CO puro, o gas de síntesis rico en CO de la misma composición mostrada en el Ejemplo 1, se añaden como una mezcla vapor/gas preparada por el mismo sistema descrito también en el Ejemplo 1. La relación molar de metanol a CO es entre 1 y 5, mientras que el yoduro de metilo añadido al

metanol se mantiene en una relación molar entre 0,05 y 0,25, respecto al metanol. Las condiciones de reacción son tales que la GHSV, basada en el CO que pasa a través del lecho catalítico, varía entre 2.000 y 10.000 h⁻¹. Después de soplarlo a través del lecho catalítico a una temperatura de 175 a 300 °C, y una presión de 10 a 50 atm, se ha encontrado que el CO se convierte a una tasa cercana al 100 % cuando la relación molar metanol:CO es > 2. La selectividad varía como una función de la temperatura y la presión. Se ha encontrado que dentro de un amplio intervalo (200-240 °C, 15-50 atm) para el intervalo de GHSV especificada se obtiene una selectividad molar del 50-75 % de acetato y del 25-50 % de ácido acético.

Ejemplo 4

Se lleva a cabo un segundo conjunto de experimentos gas/vapor usando un reactor de lecho fijo en el cual se ensayan los dos tipos de catalizadores descritos anteriormente: Rh sobre carbono y sobre alúmina, e Ir también sobre carbono y sobre alúmina. La impregnación de los soportes se realiza a partir de sales distintas de haluro para proporcionar un 0,5-1,0 % en peso de metal sobre el soporte. Los soportes se impregnan también con álcali a relaciones molares de 2 a 5 con respecto al metal impregnado previamente. Sigue calcinación a 350 °C. El reactor era un reactor de SS 316 con un diámetro interno (d.i.) de 15,875 mm revestido con una lámina fina (1 mm) de cobre puro. El catalizador se coloca entre dos zonas cargadas con granos de carborundo (previamente desionizado). El lecho catalítico tiene una longitud de 25 cm y el catalizador se mezcla en una base 50/50 en peso con el mismo carborundo usado en las zonas superior e inferior que mantiene la zona catalítica. El metanol y el CO puro, o gas de síntesis rico en CO de la misma composición mostrada en el Ejemplo 1, se añaden como una mezcla vapor/gas preparada por el mismo sistema descrito también en el Ejemplo 1. La relación molar de metanol a CO es entre 1 y 5, mientras que el carbonato de dimetilo (que puede obtenerse haciendo reaccionar el metanol producido y dióxido de carbono separado en un reactor diferente) añadido al metanol se mantiene a una relación molar entre 0,05 y 0,25, respecto al metanol. Las condiciones de reacción son tales que la GHSV, basada en el CO que ha pasado a través del lecho catalítico, varía entre 2.000 y 10.000 h⁻¹. Después de soplarlo a través del lecho catalítico a una temperatura de 175 a 300 °C, y una presión de 10 a 50 atm, se ha encontrado que el CO se convierte a una tasa cercana al 100 % cuando la relación molar metanol:CO es > 2. La selectividad varía como una función de la temperatura y la presión. Se ha encontrado que dentro de un amplio intervalo (200-240 °C, 15-50 atm) para el intervalo de GHSV especificado se obtiene una selectividad molar del 50-75 % de acetato y del 25-50 % de ácido acético.

Ejemplo 5

Se pone ácido acético (1500 ml o 25 gmol) producido de acuerdo con los Ejemplos 1 o 3, en forma líquida, en un recipiente de 5000 ml que actúa como una caldera. Por encima del recipiente hay una columna de destilación con relleno aislado (que actúa como una sección de enriquecimiento). La parte superior de la columna de destilación está unida a un condensador de reflujo que funciona a una temperatura de aproximadamente 70 °C. La vasija se calienta externamente a una temperatura de 95 °C a 105 °C a una presión de 1 atm. Se añade ácido fosfórico al ácido acético en una cantidad del 1 % en peso al 5 % en peso, del peso del ácido acético. El etanol, puesto en una vasija de 2000 ml, se atrapa burbujeando nitrógeno a través de la vasija, que se mantiene a una temperatura que no supera los 50 °C. El alcohol arrastrado con nitrógeno se burbujea a través de la mezcla ácido acético/ácido fosfórico. Las velocidades de burbujeo se ajustan en el intervalo de 0,01-10 moles de alcohol/min. El burbujeo se facilita mediante un difusor. Se genera reflujo internamente por el líquido condensado. La columna tiene una altura de relleno que es de 0,2 a 0,5 m. La operación se lleva a cabo de tal modo que una mezcla azeotrópica (composición verificada por cromatografía) del 83 % en moles de acetato de etilo, 9 % en moles de etanol y 5 % en moles de vapor de agua sale del condensador a 70 °C y se somete a enfriamiento a 20 °C. Después se obtienen dos fases: una fase orgánica superior y una fase inferior que contiene la mayor parte del agua y el etanol. La fase orgánica se vuelve a destilar para producir una pequeña cantidad de azeótropo (fase ligera) y acetato de etilo esencialmente puro (fase pesada). La conversión de etanol entrante está condicionada por el límite del equilibrio azeotrópico, esencialmente 90 % dentro de un amplio intervalo de tiempos de contacto (correspondientes a las diferentes velocidades de burbujeo). El etanol no convertido, disuelto con agua en la fase inferior obtenida después de enfriar a 20 °C, se deshidrata y recicla al sistema. La pequeña cantidad de azeótropo resultante de la segunda destilación se devuelve al sistema tal cual.

Ejemplo 6

Una mezcla de metanol y ácido acético, producida de acuerdo con el Ejemplo 1 o el Ejemplo 3, que tiene una relación molar de 1:5 (metanol a ácido acético) se bombea a través de un intercambiador de calor que vaporiza la totalidad del líquido a 1 atm usando un intercambiador de calor de carcasa y tubos que lleva la temperatura de la mezcla al intervalo de 125 a 175 °C. También se combina una pequeña cantidad de nitrógeno en el intercambiador de calor. La mezcla calentada de N₂ y vapor, que contiene menos del 10 % en volumen de N₂, se sopla después a través de un lecho catalítico que contiene alúmina o una zeolita protonada del diámetro de poro adecuado. La LHSV (velocidad espacial horaria líquida, definida como litros/h de mezcla líquida a 25 °C que pasan a través de un volumen dado, en litros del catalizador de relleno) es entre 1 y 5 h⁻¹. El reactor de lecho fijo se mantiene en condiciones isotérmicas dentro del intervalo de 125 a 175 °C. Los vapores que salen del reactor se condensan a 25 °C y se enfrían adicionalmente a menos de 15 °C. Las muestras del líquido recuperado de esta manera se

analizan cromatográficamente. Solo se encuentran trazas de metanol. El metanol se convierte totalmente en acetato de metilo dentro del intervalo de condiciones usado.

Ejemplo 7

5 La reacción del Ejemplo 6 se lleva a cabo como se ha descrito anteriormente en el presente documento excepto que la relación molar de metanol a ácido acético es 5:1. El producto no contiene ácido acético. Los únicos productos detectados a niveles medibles son metanol, acetato de metilo (correspondiente a la conversión completa del ácido acético) y agua.

10 Ejemplo 8

15 El acetato de metilo producido de acuerdo con los Ejemplos 6 o 7, y mantenido como un líquido a 20 °C, se bombea a una presión de 10 a 50 atm, a través de un intercambiador de calor que lo vaporiza completamente a una temperatura de 150 a 225 °C. El hidrógeno precalentado al mismo intervalo de temperatura se añade a los vapores a su salida del intercambiador de calor. La relación molar de H₂ a acetato de metilo es de 5 a 10. La mezcla caliente se sopla a través de un lecho catalítico donde se pone un catalizador de CuO/Cr₂O₃, CuO/ZnO/Al₂O₃ o CuO/ZnO/carbono activado junto con un sólido inerte que actúa como diluyente del catalizador. El CuO se reduce con mezclas H₂/N₂ antes de añadir ningún acetato. El CuO se reduce por tanto a Cu, la forma activa en la reacción de hidrogenolisis. La reducción se lleva a cabo hasta que no se produce agua. La exotermicidad de la reducción del CuO se controla manteniendo la concentración de H₂ en la mezcla de gas a niveles que no superan el 5 % en volumen. Las velocidades espaciales horarias líquidas (LHSV) son de 1 a 10 h⁻¹ respecto a los caudales de acetato de metilo y al volumen verdadero ocupado por el catalizador (sin sólido inerte presente). La conversión de 1 mol de acetato de metilo en 0,90 moles de metanol y 0,90 moles de etanol se lleva a cabo dentro de los intervalos de los parámetros operativos considerados. La cantidad de acetato de metilo no convertido es de 0,10 moles.

Ejemplo 9

30 El acetato de etilo, producido de acuerdo con el Ejemplo 5, y mantenido como un líquido a 20 °C, se bombea a una presión de 10 a 50 atm, a través de un intercambiador de calor que lo vaporiza completamente a una temperatura de 150 a 225 °C. El hidrógeno pretratado en el mismo intervalo de temperatura se añade a los vapores a su salida del intercambiador de calor. La relación molar de H₂ a acetato de etilo es de 5 a 10. La mezcla caliente se sopla a través de un reactor trifásico donde se suspende un catalizador sólido en polvo (0,1-0,5 mm) de CuO/ZnO/Al₂O₃ o CuO/ZnO/carbono activado (al 20 y 30 % en peso de sólido) y en un aceite mineral inerte. El CuO se reduce con mezclas H₂/N₂ antes de añadir ningún acetato. El CuO se reduce después a Cu, la forma activa en la reacción de hidrogenolisis. La reducción se lleva a cabo hasta que no se produce agua. La exotermicidad de la reducción del CuO se controla manteniendo la concentración de H₂ en la mezcla gaseosa a niveles que no superan el 5 % en volumen. Las velocidades espaciales horarias gaseosas (GHSV a 15 °C y 1 atm) basadas en H₂, son entre 1.000 y 10.000 h⁻¹. La conversión de 1 mol de acetato de etilo en 1,90 moles de etanol se lleva a cabo dentro de los intervalos de los parámetros operativos considerados. La cantidad de acetato de etilo no convertido es de 0,05 moles.

Ejemplo 10

45 El acetato de metilo se convierte en metanol y etanol como se ha descrito en el Ejemplo 8, o el acetato de etilo se convierte en etanol como se ha descrito en el Ejemplo 9, excepto que el acetato de metilo o acetato de etilo se hacen reaccionar con gas de síntesis que contiene H₂, CO, CO₂, e hidrocarburos ligeros tales como metano. La relación molar de H₂:CO varía de 1 a 3. El CO₂ en el gas de síntesis no supera el 10 % en moles, y los hidrocarburos ligeros en el gas de síntesis no superan el 10 % en moles. La presión total varía de 30 atm a 100 atm. Se observa una conversión del 90 % molar de acetato de metilo a metanol y etanol, y una conversión del 95 % molar de acetato de etilo a etanol.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para convertir metanol en etanol, que comprende:
 - 5 (a) hacer reaccionar metanol y monóxido de carbono en condiciones para producir un producto que comprende al menos un 25 % en moles de acetato de metilo; y
 - (b) hidrogenolizar e hidrogenar dicho acetato de metilo para producir etanol; y en el que dicho producto en la etapa (a) comprende además ácido acético, y en el que el proceso comprende además:
 - 10 antes de la etapa (b), hacer reaccionar dicho ácido acético con al menos un alcohol para producir al menos un acetato y, en la etapa (b), hidrogenar (i) dicho acetato de metilo producido en la etapa (a), y (ii) dicho al menos un acetato producido haciendo reaccionar dicho ácido acético con dicho al menos un alcohol, para producir etanol, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar en presencia de un catalizador,
 - 15 en el que dicho catalizador comprende una sal de un metal activo, o un metal activo finamente dividido y en forma de polvo en suspensión, en combinación con un promotor, siendo dicho promotor un promotor de carbonato de dimetilo.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una relación molar de metanol a monóxido de carbono de 2 a 10.
- 20 3. El proceso de la reivindicación 2, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una relación molar de metanol a monóxido de carbono de 2 a 5.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura de 100 °C a 350 °C.
- 25 5. El proceso de la reivindicación 4, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura de 120 °C a 280 °C.
- 30 6. El proceso de la reivindicación 5, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura de 150 °C a 250 °C.
7. El proceso de la reivindicación 6, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una temperatura de 150 °C a 200 °C.
- 35 8. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una presión de 15 atm a 100 atm.
9. El proceso de la reivindicación 8, en el que dicho metanol y dicho monóxido de carbono se hacen reaccionar a una presión de 15 atm a 50 atm.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 1, en el que, en la etapa (a), dicho metanol se hace reaccionar con un gas de síntesis rico en CO.
- 45 11. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho ácido acético se hace reaccionar con dicho al menos un alcohol a una temperatura de 80 °C a 250 °C.
12. El proceso de la reivindicación 11, en el que dicho ácido acético se hace reaccionar con dicho al menos un alcohol a una temperatura de 80 °C a 150 °C.
- 50 13. El proceso de la reivindicación 12, en el que dicho ácido acético se hace reaccionar con dicho al menos un alcohol a una temperatura de 80 °C a 120 °C.
14. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho ácido acético se hace reaccionar con dicho al menos un alcohol a una presión de 1 atm a 20 atm.
- 55 15. El proceso de la reivindicación 14, en el que dicho ácido acético se hace reaccionar con dicho al menos un alcohol a una presión de 1 atm a 10 atm.
- 60 16. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un alcohol es etanol.
17. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un alcohol es metanol.
18. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un alcohol es butanol.
- 65 19. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho al menos un alcohol incluye metanol y etanol.

20. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho acetato de metilo se hidrogena a una temperatura de 150 °C a 300 °C.
- 5 21. El proceso de la reivindicación 20, en el que dicho acetato de metilo se hidrogena a una temperatura de 170 °C a 250 °C.
22. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho acetato de metilo se hace reaccionar con dicho hidrógeno a una presión de 10 atm a 100 atm.
- 10 23. El proceso de la reivindicación 22, en el que dicho acetato de metilo se hace reaccionar con dicho hidrógeno a una presión de 20 atm a 60 atm.
24. El proceso de la reivindicación 1, en el que, en la etapa (b), dicho acetato de metilo se hidrogena haciendo reaccionar dicho acetato de metilo con un gas de síntesis rico en hidrógeno.
- 15 25. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho etanol se produce a partir de gas de síntesis, comprendiendo dicho gas de síntesis monóxido de carbono e hidrógeno, comprendiendo dicho proceso:
- 20 (a) hacer reaccionar una primera porción de dicho monóxido de carbono con una primera porción de dicho hidrógeno para producir metanol;
- (b) hacer reaccionar dicho metanol producido en la etapa (a) con una segunda porción de dicho monóxido de carbono en la fase líquida, y en condiciones para producir un producto que comprende al menos un 25 % en moles de acetato de metilo; y
- 25 (c) hidrogenar dicho acetato de metilo con una segunda porción de dicho hidrógeno para producir etanol.
26. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho metal activo se selecciona de los metales del grupo VIII, preferentemente Co, Ni, Pd, Ru, Rh, Re, Os o Ir.