

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 616 306**

51 Int. Cl.:

**C07C 27/06** (2006.01)

**C07C 29/00** (2006.01)

**B01J 21/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2008 PCT/US2008/069071**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2009 WO09009389**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2008 E 08772376 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2173694**

54 Título: **Métodos para producir alcoholes a partir de sintegás**

30 Prioridad:

**09.07.2007 US 948650 P**

**09.07.2007 US 948657 P**

**01.07.2008 US 166203**

**01.07.2008 US 166212**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.06.2017**

73 Titular/es:

**ALBEMARLE CORPORATION (100.0%)**

**451 Florida Street**

**Baton Rouge, LA 70801-1765, US**

72 Inventor/es:

**KLEPPER, ROBERT, E.;**

**GEERTSEMA, ARIE;**

**ROBOTA, HEINZ, JUERGEN;**

**STITES, RONALD, C.;**

**RIDLEY, RICHARD;**

**TIRMIZI, SHAKEEL, H. y**

**FERRARO, FRANCIS, M.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 616 306 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

Métodos para producir alcoholes a partir de sintegás

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere generalmente a procedimientos para la conversión de materias primas carbonosas, tales como biomasa celulósica, en gas de síntesis, y a procedimientos para la conversión de gas de síntesis en productos tales como alcoholes (por ejemplo, etanol).

Antecedentes de la invención

10 El etanol y las mezclas de alcohol que incluyen etanol pueden usarse como combustibles y aditivos de combustibles en lugar de productos a base de petróleo tales como gasolina. Tal uso de alcoholes puede reducir la necesidad de importar petróleo. Además, la sustitución de combustibles a base de petróleo y aditivos de combustibles por alcoholes puede ser particularmente respetuosa con el medio ambiente cuando se producen los alcoholes a partir de otras materias primas distintas de combustibles fósiles.

15 Una ruta de síntesis para alcoholes es a través de procedimientos catalíticos para la conversión de sintegás en alcoholes. El sintegás (o gas de síntesis) es una mezcla de monóxido (CO) e hidrógeno (H<sub>2</sub>). Generalmente, puede producirse sintegás a partir de cualquier material carbonoso. En particular, biomasas tales como, por ejemplo, residuos agrícolas, productos forestales, hierbas y otros materiales celulósicos pueden convertirse en sintegás.

Existe una variedad de tecnologías de conversión para convertir estas materias primas en sintegás. Los enfoques de conversión pueden utilizar una combinación de una o más etapas que comprenden gasificación, pirólisis, reformado con vapor, y/u oxidación parcial de un material carbonoso.

20 Desde la década de 1920 se sabe que pueden obtenerse las mezclas de metanol y otros alcoholes haciendo reaccionar sintegás sobre determinados catalizadores (Forzatti *et al.*, Cat. Rev.-Sci. y Eng. 33(1-2), 109-168, 1991). Fischer y Tropsch observaron más o menos en la misma época que los catalizadores de síntesis de hidrocarburos producían alcoholes lineales como subproductos (Fischer y Tropsch, Brennst.-Chem. 7:97, 1926).

25 El documento US 2005/0107482 describe un procedimiento para producir olefinas ligeras que incluye como etapa intermedia la producción de metanol y como etapa intermedia posterior la producción de etanol usando sintegás y catalizadores de homologación y conversión.

Sin embargo, actualmente se necesitan métodos y aparatos para convertir sintegás en alcoholes, tales como etanol.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un método para producir uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, comprendiendo el método:

30 (i) introducir sintegás en una primera zona de reacción que comprende al menos un primer catalizador;

(ii) convertir una parte de hasta el 50% del CO de dicho sintegás en metanol con el primer catalizador;

(iii) introducir sintegás y metanol desde la primera zona de reacción hasta una segunda zona de reacción que comprende al menos un segundo catalizador; y

35 (iv) convertir al menos una parte del sintegás y metanol introducidos en la segunda zona de reacción con el segundo catalizador para producir una corriente de producto que comprende uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> seleccionados de etanol, propanol y butanol.

La segunda zona de reacción puede estar en el mismo reactor o en un reactor diferente que la primera zona de reacción.

40 El sintegás introducido en la primera zona de reacción tiene una razón de H<sub>2</sub>/CO inicial de 1,5 a 2, la conversión de sintegás en metanol en la primera zona de reacción produce que el sintegás introducido en la segunda zona de reacción tenga una segunda razón de H<sub>2</sub>/CO, y la segunda razón de H<sub>2</sub>/CO proporciona un rendimiento aumentado para dar uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> en la segunda zona de reacción en comparación con el que se proporcionaría con la razón de H<sub>2</sub>/CO inicial. La segunda razón de H<sub>2</sub>/CO es menor que la razón de H<sub>2</sub>/CO inicial. El primer catalizador y el segundo catalizador son materiales físicos diferentes.

En algunas realizaciones, el método comprende además introducir metanol adicional en la segunda zona de reacción y convertir al menos una parte del metanol adicional introducido en la segunda zona de reacción en uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con el segundo catalizador. En determinadas realizaciones, al menos una parte del metanol adicional introducido en la segunda zona de reacción se recuperó previamente de la corriente de producto. En algunos métodos, se introduce sintegás adicional (que no es sintegás sin reaccionar de la primera zona de reacción) en la segunda zona de reacción, seguido de convertir al menos una parte del sintegás adicional introducido en la segunda zona de reacción en uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con el segundo catalizador. Puede recuperarse el sintegás a partir de la corriente de producto y recircularse a través de al menos una de las zonas de reacción.

El primer catalizador puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ThO<sub>2</sub>, Co/S, Mo/S, Co/Mo/S, Ni/S, Ni/Mo/S, Ni/Co/Mo S, y cualquiera de los anteriores en combinación con Mn y/o V. El primer catalizador incluye preferiblemente un promotor básico.

El segundo catalizador puede comprender un material seleccionado del grupo que consiste en ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/CoO, CuO/CoO/AlO<sub>3</sub>, Co/S, Mo/S, Co/Mo/S, Rh/Ti/SiO<sub>2</sub>, Rh/Mn/SiO<sub>2</sub>, Rh/Ti/Fe/Ir/SiO<sub>2</sub>, Rh/Mn/MCM-41, Ni/S, Ni/Mo/S, Ni/Co/Mo/S, y cualquiera de los anteriores en combinación con Mn y/o V. El segundo catalizador incluye preferiblemente un promotor básico. El primer catalizador y el segundo catalizador pueden tener, en algunas realizaciones, sustancialmente la misma composición inicial.

En algunas realizaciones, la primera zona de reacción está en un primer reactor, la segunda zona de reacción está en un segundo reactor y una corriente de salida del primer reactor comprende sintegás introducido desde la primera zona de reacción hasta la segunda zona de reacción, comprendiendo además separar de la corriente de salida al menos una parte del metanol producido en la primera zona de reacción. La primera zona de reacción y la segunda zona de reacción pueden estar ambas en un único reactor.

En determinadas realizaciones, puede introducirse CO<sub>2</sub> adicional o recirculado en la primera zona de reacción, en la que al menos una parte del CO<sub>2</sub> se hace reaccionar con el H<sub>2</sub> presente para producir metanol derivado de CO<sub>2</sub>. El metanol derivado de CO<sub>2</sub> puede convertirse, al menos en parte, en uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> (tal como etanol) en la segunda zona de reacción.

#### Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra un flujo de procedimiento para producir metanol y etanol a partir de sintegás usando dos reactores en secuencia, según una variación.

La figura 2 muestra un flujo de procedimiento para producir metanol y etanol a partir de sintegás usando dos zonas de reacción en secuencia en un único reactor, según una variación.

La figura 3 muestra un flujo de procedimiento para producir metanol y etanol a partir de sintegás usando dos reactores en secuencia, con algo o todo el metanol producido en el primer reactor desviado del segundo reactor, según una variación.

La figura 4 muestra un flujo de procedimiento para producir metanol y etanol a partir de sintegás usando dos reactores en secuencia según otra variación.

La figura 5 muestra un flujo de procedimiento para producir metanol y etanol a partir de sintegás usando dos reactores en secuencia, con el primer reactor produciendo metanol con alto rendimiento para la conversión en etanol en el segundo reactor, según una variación.

#### Descripción detallada de realizaciones de la invención

Ahora se describirán adicionalmente en más detalle determinadas realizaciones de la presente invención, de una manera que haga posible la invención reivindicada para que un experto habitual en esta técnica pueda realizar y usar la presente invención.

Tal como se usa en el presente documento, "alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" significa uno o más alcoholes seleccionados de metanol, etanol, propanol y butanol. Aunque algunas realizaciones se describen respecto a selectividades altas hacia etanol, la invención puede practicarse también de una manera que proporcione selectividades altas hacia metanol, propanol, y/o butanol, o determinadas combinaciones de selectividades hacia metanol, etanol, propanol, y butanol. "Alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>" significa uno o más alcoholes seleccionados de etanol, propanol, y butanol.

En el presente documento se dan a conocer métodos y aparatos para producir alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> a partir de sintegás. En algunas variaciones de estos métodos y aparatos, se convierte el sintegás catalíticamente en metanol en una primera zona de reacción, y el sintegás residual de la primera zona de reacción se convierte entonces

catalíticamente en etanol en una segunda zona de reacción. En referencia a la figura 1, por ejemplo, en una variación se introduce una corriente 100 de alimentación de sintegás en un primer reactor 105 que comprende una primera zona 110 de reacción. Uno o más catalizadores en la zona 110 de reacción convierten al menos una parte de la corriente 100 de alimentación de sintegás en metanol para proporcionar una corriente 115 de producto intermedio que comprende al menos una parte del sintegás residual (sin reaccionar) de la corriente 100 de alimentación, metanol, y, en algunas variaciones, alcoholes superiores y/u otros productos de reacción.

Al menos una parte de la corriente 115 de producto intermedio se introduce en un segundo reactor 120 que comprende una segunda zona 125 de reacción. Uno o más catalizadores en la zona 125 de reacción convierten al menos una parte de sintegás de la corriente 115 de producto intermedio y/o al menos una parte de metanol de la corriente 115 de producto intermedio para proporcionar una corriente 130 de producto que comprende etanol y, en algunas variaciones, metanol, alcoholes superiores, otros productos de reacción, y/o sintegás sin reaccionar de la corriente 115 de producto intermedio.

Diversos componentes de la corriente 130 de producto tales como, por ejemplo, metanol, etanol, mezclas de alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, y/o alcoholes superiores), agua, y sintegás sin reaccionar pueden separarse y (opcionalmente) purificarse mediante los métodos descritos en el presente documento o mediante métodos convencionales. Tales métodos pueden incluir, por ejemplo, destilación y procedimientos de separación por membrana así como secado o purificación con tamices moleculares.

La corriente 100 de alimentación de sintegás puede producirse de cualquier manera adecuada que conozca un experto habitual en la técnica a partir de cualquier materia prima adecuada. En algunas variaciones, la corriente 100 de alimentación de sintegás se filtra, purifica, o se acondiciona de otra manera antes de ser introducida en el reactor 105. Por ejemplo, pueden retirarse dióxido de carbono, benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos, compuestos de azufre, metales, y/u otras impurezas o posibles venenos para catalizadores de la corriente 100 de alimentación de sintegás mediante métodos convencionales que conoce un experto habitual en la técnica.

La corriente 100 de alimentación de sintegás comprende  $H_2$  y CO en una razón de  $H_2/CO$  que tiene un valor de entre 1,5 y 2,0. La razón de  $H_2/CO$  en la corriente 100 de alimentación puede afectar, en algunas variaciones, al rendimiento de metanol y otros productos en el reactor 105. La razón de  $H_2/CO$  preferida en tales variaciones puede depender del catalizador o catalizadores usados en el reactor 105 así como de las condiciones de funcionamiento. Por consiguiente, en algunas variaciones, se controla la producción y/o acondicionamiento posterior de la corriente 100 de alimentación de sintegás para producir sintegás que tenga una razón de  $H_2/CO$  dentro de un intervalo deseado para optimizar, por ejemplo, la producción de metanol, etanol, o ambos metanol y etanol.

Opcionalmente la corriente 100 de alimentación de sintegás puede presurizarse y/o calentarse mediante compresores y calentadores (no mostrados) antes de entrar en el reactor 105. En algunas variaciones, la corriente 100 de alimentación de sintegás entra al reactor 105 a una temperatura de 149°C (300°F) a 316°C (600°F) y a una presión de  $34,47 \times 10^5$  Pag (500 psig) a  $172,37 \times 10^5$  Pag (2500 psig). En algunas realizaciones, la temperatura está entre 149°C (300°F) y 204°C (400°F), entre 204°C (400°F) y 260°C (500°F), o entre 260°C (500°F) y 316°C (600°F). En algunas realizaciones, la presión es de  $34,47 \times 10^5$  Pag (500 psig) a  $68,95 \times 10^5$  Pag (1000 psig), de  $68,95 \times 10^5$  Pag (1000 psig) a  $137,90 \times 10^5$  Pag (2000 psig), o de  $137,90 \times 10^5$  Pag (2000 psig) a  $172,37 \times 10^5$  Pag (2500 psig).

El reactor 105 puede ser cualquier tipo de reactor catalítico adecuado para la conversión de sintegás en metanol, mezclas de alcoholes que comprenden metanol, alcoholes superiores, y/u otros productos. El reactor 105 puede ser, por ejemplo, cualquier reactor de lecho fijo adecuado. En algunas variaciones, el reactor 105 comprende tubos llenos con uno o más catalizadores. El sintegás que pasa a través de los tubos experimenta reacciones catalizadas para formar metanol y, en algunas variaciones, alcoholes superiores u otros productos. En algunas realizaciones, la catálisis se produce dentro de aglomerados o en una fase homogénea.

El reactor 105 puede funcionar, por ejemplo, a temperaturas de 204°C (400°F) a 371 °C (700°F) y a presiones de  $34,47 \times 10^5$  Pag (500 psig) a  $172,37 \times 10^5$  Pag (2500 psig). En algunas realizaciones, la temperatura está entre 204°C (400°F) y 260°C (500°F), entre 260°C (500°F) y 316°C (600°F), o entre 316°C (600°F) y 371°C (700°F). En algunas realizaciones, la presión es de  $34,47 \times 10^5$  Pag (500 psig) a  $68,95 \times 10^5$  Pag (1000 psig), de  $68,95 \times 10^5$  Pag (1000 psig) a  $137,90 \times 10^5$  Pag (2000 psig), o de  $137,90 \times 10^5$  Pag (2000 psig) a  $172,37 \times 10^5$  Pag (2500 psig).

En algunas realizaciones, las condiciones eficaces para producir alcoholes a partir de sintegás incluyen tiempos de residencia en el reactor promedio de desde 0,1-10 segundos, preferiblemente 0,5-2 segundos. "Tiempo de residencia en el reactor promedio" es la media de la distribución del tiempo de residencia del contenido del reactor en las condiciones de funcionamiento reales. El experto en la técnica también puede calcular los tiempos de contacto del catalizador y estos tiempos estarán normalmente en el intervalo de 0,1-10 segundos, aunque se apreciará que sin duda es posible que funcione a tiempos más cortos o más largos.

El reactor para convertir sintegás en alcoholes puede diseñarse y hacerse funcionar en una amplia variedad de

5 formas. El funcionamiento del reactor puede ser continuo, semicontinuo o discontinuo. Es preferible el funcionamiento que es sustancialmente continuo y en estado estacionario. El patrón de flujo puede ser sustancialmente flujo pistón, sustancialmente de mezcla perfecta o un patrón de flujo entre estos extremos. El sentido de flujo puede ser vertical en flujo ascendente, vertical en flujo descendente u horizontal. Puede ser preferible una configuración vertical.

El "reactor" puede ser de hecho una serie o red de varios reactores en diversas disposiciones. Por ejemplo, en algunas variaciones, el reactor comprende un gran número de tubos llenos con uno o más catalizadores.

10 Puede usarse cualquier catalizador o combinación de catalizadores adecuados en el reactor 105 para catalizar reacciones que convierten sintegás en metanol y, opcionalmente, en alcoholes superiores y/u otros productos. Los catalizadores adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, uno o más de ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ThO<sub>2</sub>, Co/Mo/S, Co/S, Mo/S, Ni/S, Ni/Mo/S, Ni/Co/Mo/S, Rh, Ti, Fe, Ir, y cualquiera de los anteriores en combinación con Mn y/o V. La adición de promotores básicos (por ejemplo K, Li, Na, Rb, Cs, y Fr) aumenta la actividad y selectividad de algunos de estos catalizadores hacia alcoholes. Los promotores básicos incluyen metales alcalinotérreos y tierras raras. También pueden servir bases no metálicas como promotores  
15 eficaces, en algunas realizaciones.

La fase del catalizador puede ser un lecho fijo o un lecho fluidizado. Las partículas de catalizador pueden dimensionarse y configurarse de manera que la química esté limitada, en algunas realizaciones, cinéticamente o por la transferencia de masa. El catalizador puede adoptar la forma de un polvo, aglomerados, gránulos, perlas, productos extruidos, etc. Cuando se emplea opcionalmente un soporte de catalizador, el soporte puede asumir  
20 cualquier forma física tal como aglomerados, esferas, canales monolíticos, etc. Los soportes pueden coprecipitarse con especies metálicas activas; o puede tratarse el soporte con las especies metálicas catalíticas y usarse luego como tal o conformado en las formas anteriormente mencionadas; o puede conformarse el soporte en las formas anteriormente mencionadas y tratarse luego con las especies catalíticas.

25 Hasta el 50% del CO en la corriente 100 de alimentación de sintegás se convierte en metanol en la zona 110 de reacción. La corriente 115 de producto intermedio que sale del reactor 105 puede comprender, en algunas variaciones, del 5% al 50% de metanol, del 5% al >50% de etanol, del 5% al 25% de CO, del 5% al 25% de H<sub>2</sub>, y del 2% al 35% de CO<sub>2</sub>, así como otros gases. En algunas realizaciones, la corriente 115 de producto intermedio comprende también uno o más alcoholes superiores, tales como etanol, propanol, o butanol.

30 La razón de H<sub>2</sub>/CO en la corriente 115 de producto intermedio puede afectar, en algunas variaciones, al rendimiento de etanol y otros productos en el reactor 120. La razón de H<sub>2</sub>/CO preferida en tales variaciones puede depender del catalizador o catalizadores usados en el reactor 120 así como de las condiciones de funcionamiento. La razón de H<sub>2</sub>/CO en la corriente 115 de producto intermedio puede diferir de la de la corriente 100 de alimentación como resultado de las reacciones que se producen en el reactor 105. En algunas variaciones, la razón de H<sub>2</sub>/CO de la corriente 115 de producto intermedio proporciona un rendimiento de etanol mayor en el reactor 120 de lo que  
35 proporcionaría la razón de H<sub>2</sub>/CO de la corriente 100 de alimentación. En tales variaciones, el funcionamiento del reactor 105 para producir metanol, por ejemplo, mejora la razón de H<sub>w</sub>/CO del sintegás alimentado al reactor 120 desde el punto de vista de rendimiento de etanol en el reactor 120.

40 La corriente 100 de alimentación comprende sintegás con una razón de H<sub>2</sub>/CO de 1,5 a 2, y la razón preferida de H<sub>2</sub>/CO para la producción de etanol en el reactor 120 es de aproximadamente 1. El funcionamiento del reactor 105 para producir metanol en este ejemplo agota el H<sub>2</sub> en el sintegás para disminuir la razón de H<sub>2</sub>/CO en la corriente 115 de producto intermedio hasta un valor cercano a 1 y por tanto mejora el rendimiento de etanol en el reactor 120. En determinadas realizaciones, el catalizador en el reactor 105 es un catalizador de Cu/ZnO/alúmina.

45 El reactor 120 puede ser cualquier tipo de reactor catalítico adecuado para la conversión de sintegás, metanol, y/o sintegás más metanol en etanol y, opcionalmente, en alcoholes superiores y/u otros productos. El reactor 120 puede ser cualquier reactor de lecho fijo adecuado, por ejemplo. En algunas variaciones, el reactor 120 comprende tubos llenos con uno o más catalizadores. El sintegás y/o metanol que pasa a través de los tubos experimenta reacciones catalizadas de superficie para formar etanol y, en algunas variaciones, alcoholes superiores y/u otros productos.

50 Sin pretender vincularse a ninguna teoría particular, actualmente se cree que el metanol puede convertirse en sintegás y de ahí en etanol, el metanol puede convertirse directamente en etanol mediante una reacción de homologación, y/o el metanol puede convertirse en etanol mediante otros mecanismos.

55 El reactor 120 puede funcionar, por ejemplo, a temperaturas de 260°C (500°F) a 427°C (800°F) y a presiones de 34,47 x 10<sup>5</sup> Pag (500 psig) a 172,37 x 10<sup>5</sup> Pag (2500 psig). En algunas realizaciones, la temperatura está entre 260°C (500°F) y 316°C (600°F), entre 316°C (600°F) y 371°C (700°F), o entre 371°C (700°F) y 427°C (800°F). En algunas realizaciones, la presión es de 34,47 x 10<sup>5</sup> Pag (500 psig) a 68,95 x 10<sup>5</sup> Pag (1000 psig), de 68,95 x 10<sup>5</sup> Pag (1000 psig) a 137,90 x 10<sup>5</sup> Pag (2000 psig), o de 137,90 x 10<sup>5</sup> Pag (2000 psig) a 172,37 x 10<sup>5</sup> Pag (2500 psig).

5 Puede usarse cualquier catalizador o combinación de catalizadores adecuados en el reactor 120 para catalizar reacciones que convierten sintegás, metanol, y/o sintegás + metanol en etanol y, opcionalmente, en alcoholes superiores y/u otros productos. Los catalizadores adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, álcali/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/CoO, CuO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo/S, Co/Mo/S, Ni/S, Ni/Mo/S, Ni/Co/Mo/S, Rh/Ti/SiO<sub>2</sub>, Rh/Mn/SiO<sub>2</sub>, Rh/Ti/Fe/Ir/SiO<sub>2</sub>, Rh/Mn/MCM-41, Cu, Zn, Rh, Ti, Fe, Ir, y mezclas de los mismos. La adición de promotores básicos (por ejemplo K, Li, Na, Rb, Cs, y Fr) aumenta la actividad y selectividad de algunos de estos catalizadores hacia etanol u otros alcoholes C<sub>2</sub>+. Los promotores básicos incluyen metales alcalinotérreos y de tierras raras. También pueden servir bases no metálicas como promotores eficaces, en algunas realizaciones.

10 En algunas realizaciones, los catalizadores para el reactor 120 pueden incluir uno o más de ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/ZnO, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO/CoO, CuO/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/S, Mo/S, Co/Mo/S, Rh/Ti/SiO<sub>2</sub>, Rh/Mn/SiO<sub>2</sub>, Rh/Ti/Fe/Ir/SiO<sub>2</sub>, Rh/Mn/MCM-41, Ni/S, Ni/Mo/S, Ni/Co/Mo/S, y cualquiera de los anteriores en combinación con Mn y/o V. De nuevo, cualquiera de estos catalizadores puede incluir (pero no necesariamente incluye) uno o más promotores básicos.

15 La composición de los catalizadores en los reactores 105 y 120, o zonas 110 y 125 de reacción, puede ser similar o incluso la misma. La referencia al "primer catalizador" y "segundo catalizador" conjuntamente con las zonas de reacción es una referencia a materiales físicos diferentes, no necesariamente una referencia a composiciones de catalizador diferentes. En algunas realizaciones, se carga un determinado tipo de catalizador en ambas zonas de reacción pero, con el tiempo, la composición nominal de estos catalizadores puede divergir algo debido a diferentes condiciones de exposición.

20 La corriente 130 de producto que sale del reactor 120 puede comprender, en algunas variaciones, del 0% al 50% de metanol, del 10% al 90% de etanol, del 0% al 25% de CO, del 0% al 25% de H<sub>2</sub>, y del 5% al 25% de CO<sub>2</sub>, así como otros gases. En algunas realizaciones, la corriente 130 de producto también comprende uno o más alcoholes superiores, tales como propanol o butanol.

25 En referencia de nuevo a la figura 1, en algunas variaciones el sintegás sin reaccionar en la corriente 130 de producto se separa de la corriente 130 de producto para formar la corriente 135 de alimentación y se recircula a través del reactor 120 para aumentar adicionalmente, por ejemplo, el rendimiento de etanol y/u otros productos deseados. Alternativamente, o además, en algunas variaciones el sintegás sin reaccionar en la corriente 130 de producto se recircula a través del reactor 105 añadiéndolo a la corriente 100 de alimentación de sintegás. El último enfoque puede no ser adecuado, sin embargo, si el sintegás sin reaccionar en la corriente 130 de producto está contaminado, por ejemplo, con azufre, compuestos de azufre, metales u otros materiales que pueden envenenar los catalizadores de metanol en el reactor 105.

35 También, en algunas variaciones se añade una corriente 140 de alimentación de metanol a la corriente 115 de producto intermedio o de otra manera se introduce al reactor 120 para aumentar adicionalmente, por ejemplo, el rendimiento de etanol y/u otros productos deseados. Por ejemplo, el metanol en la corriente 130 de producto puede separarse (no mostrado) de la corriente 130 de producto para formar la corriente 140 de alimentación y entonces recircularse a través del reactor 120. Así mismo o en su lugar puede introducirse metanol de otras fuentes en el reactor 120.

40 En algunas variaciones, uno o más catalizadores en el reactor 105, uno o más catalizadores en el reactor 120, o uno o más catalizadores en ambos reactores 105 y reactor 120 catalizan la conversión de CO<sub>2</sub> en metanol. La producción de metanol en el reactor 105, reactor 120, o en ambos reactores puede potenciarse de ese modo mediante el consumo de CO<sub>2</sub> presente en la corriente 100 de alimentación de sintegás. Por consiguiente, en algunas variaciones, se añade CO<sub>2</sub> a la corriente 100 de alimentación de sintegás o se controla la producción y/o acondicionamiento posterior de la corriente 100 de alimentación de sintegás para producir sintegás que tiene una cantidad deseable de CO<sub>2</sub>. Los catalizadores adecuados para convertir CO<sub>2</sub> en metanol pueden incluir, en algunas variaciones, uno o más de aquellos enumerados anteriormente para su uso en el reactor 105 y reactor 120. La producción potenciada de metanol mediante el consumo de CO<sub>2</sub> puede dar como resultado, en algunas variaciones, una producción potenciada de etanol mediante la conversión del metanol en etanol y/o mediante un ajuste que resulta favorable de la razón de H<sub>2</sub>/CO en la corriente de sintegás introducida al reactor 120.

50 En referencia ahora a la figura 2, algunas variaciones alternativas difieren de aquellas descritas anteriormente principalmente por el uso de un único reactor 200 que comprende una primera zona 205 de reacción y una segunda zona 810 de reacción en lugar de dos reactores. La corriente 100 de alimentación de sintegás se introduce en la primera zona 205 de reacción, en la que uno o más catalizadores convierten al menos una parte de la corriente 100 de alimentación de sintegás en metanol para proporcionar la corriente 115 de producto intermedio que comprende al menos una parte del sintegás sin reaccionar de la corriente 100 de alimentación, metanol, y, en algunas variaciones, alcoholes superiores y/u otros productos de reacción. Al menos una parte de la corriente 115 de producto intermedio se introduce en la segunda zona 810 de reacción, en la que uno o más catalizadores convierten al menos una parte de sintegás de la corriente 115 de producto intermedio y/o al menos una parte del metanol de la corriente 115 de producto intermedio para proporcionar la corriente 130 de producto que comprende etanol y, en algunas variaciones, metanol, alcoholes superiores, otros productos de reacción, y/o sintegás sin reaccionar de la corriente 115 de

producto intermedio.

El reactor 200 puede ser cualquier tipo de reactor catalítico adecuado que comprende dos o más zonas de reacción. El funcionamiento del reactor 200 puede ser similar al funcionamiento de los reactores 105 y 120 descritos anteriormente. En particular, en algunas variaciones, los catalizadores usados en las zonas 205 y 810 de reacción y las condiciones de funcionamiento para las zonas de reacción son las mismas que o similares a aquellas de, respectivamente, las zonas 110 y 120 de reacción descritas anteriormente. Las composiciones de la corriente 115 de producto intermedio y la corriente 130 de producto pueden ser, en algunas variaciones, las mismas que o similares a aquellas de las variaciones descritas anteriormente con respecto a la figura 1. El sintegás en la corriente 130 de producto puede recircularse a través de la zona 810 de reacción o añadirse a la corriente 100 de alimentación. Puede añadirse CO<sub>2</sub> a la corriente 100 de alimentación de sintegás o puede controlarse la producción y/o el acondicionamiento posterior de la corriente 100 de alimentación de sintegás para producir sintegás que tiene una cantidad deseable de CO<sub>2</sub> para la producción potenciada de metanol. Puede introducirse una corriente de alimentación de metanol (no mostrada) a la zona 810 de reacción para aumentar adicionalmente, por ejemplo, el rendimiento de etanol y/u otros productos deseados. Por ejemplo, esta corriente de alimentación de metanol puede separarse de la corriente 130 de producto.

De manera similar a las variaciones de dos reactores, en algunas de las variaciones de un único reactor la razón de H<sub>2</sub>/CO en la corriente 115 de producto intermedio puede afectar al rendimiento de etanol y otros productos en la zona 810 de reacción. En algunas variaciones, la razón de H<sub>2</sub>/CO de la corriente 115 de producto intermedio difiere de la de la corriente 100 de alimentación y proporciona un rendimiento de etanol mayor en la zona 810 de reacción del que proporcionaría la razón de H<sub>2</sub>/CO de la corriente 100 de alimentación. En tales variaciones, la producción de metanol en la zona 205 de reacción, por ejemplo, mejora la razón de H<sub>2</sub>/CO del sintegás alimentado a la zona 810 de reacción desde el punto de vista del rendimiento de etanol en el reactor 120.

En referencia ahora a la figura 3, algunas variaciones alternativas diferentes de aquellas descritas anteriormente con respecto a la figura 1 en la que al menos una parte (algo o sustancialmente todo) del metanol en la corriente 115 de producto intermedio se desvía hacia la corriente 300 de producto de metanol antes de la introducción de la corriente 115 de producto en el reactor 120. El metanol en la corriente 300 de producto puede separarse y purificarse mediante métodos convencionales. De manera similar a lo anterior, en algunas de estas variaciones, la razón de H<sub>2</sub>/CO de la corriente 115 de producto intermedio difiere de la de la corriente 100 de alimentación y proporciona un rendimiento de etanol mayor en el reactor 120 del que proporcionaría la razón de H<sub>2</sub>/CO de la corriente 100 de alimentación. Por tanto, la producción de metanol en el reactor 105 puede potenciar ventajosamente la producción de etanol en el reactor 120 en algunas de estas variaciones.

En algunas variaciones se produce metanol con alto rendimiento en un primer reactor y posteriormente se convierte en etanol en un segundo reactor. Se describe un ejemplo en referencia a la figura 4 descrita en más detalle a continuación.

En referencia a la figura 5, por ejemplo, en algunas variaciones una corriente 100 de alimentación de sintegás se convierte catalíticamente en metanol en un primer reactor 105 con un rendimiento (conversión molar de CO en metanol) de, por ejemplo, al menos el 50%, preferiblemente al menos el 75% o incluso mayor. Unos rendimientos tan altos de metanol pueden facilitarse, por ejemplo, separando algunos o sustancialmente todos los componentes no de metanol en la corriente 115 de producto intermedio como una corriente 500 que se recircula a través del reactor 105.

Una parte sin recircular de la corriente 115 de producto intermedio, rica en metanol, se mezcla (opcionalmente) con otra corriente 510 de alimentación de sintegás para proporcionar la corriente 515 de alimentación que se introduce en el reactor 120. Al menos una parte del metanol y (opcionalmente) sintegás introducidos en el reactor 120 se convierten catalíticamente para proporcionar una corriente 130 de producto que comprende etanol y, en algunas variaciones, metanol, alcohol superior, otros productos de reacción, y/o sintegás sin reaccionar de la corriente 515 de alimentación. En algunas variaciones, el sintegás sin reaccionar en la corriente 130 de producto se recircula a través del reactor 120 como la corriente 135 de alimentación y/o se recircula a través del reactor 105. Pueden separarse y/o purificarse diversos componentes de la corriente 130 de producto tal como se describió anteriormente.

En algunas variaciones, puede ajustarse la razón de metanol con respecto a CO en la corriente 100 de alimentación, por ejemplo, para optimizar el rendimiento de etanol en el reactor 120. En algunas realizaciones, la razón molar de metanol/CO en el reactor 120 está entre 0,5 y 2,0. En realizaciones particulares, la razón de metanol/CO en el reactor 120 es de 1,0.

Puede usarse cualquier catalizador o combinación de catalizadores adecuados en el reactor 105. Los catalizadores adecuados para el reactor 105 pueden incluir, pero no se limitan a, los catalizadores de metanol enumerados anteriormente. De manera similar, puede usarse cualquier catalizador o combinación de catalizadores adecuados en el reactor 120. Los catalizadores adecuados para el reactor 120 pueden incluir, pero no se limitan a, los catalizadores de etanol enumerados anteriormente. La composición de los catalizadores en los reactores 105 y 120

puede ser similar o incluso sustancialmente la misma.

En variaciones de cualquiera de los métodos descritos en el presente documento que usan una primera zona de reacción y una segunda zona de reacción, la corriente de sintegás inicial puede introducirse tanto en la primera zona de reacción como en la segunda zona de reacción. En algunas realizaciones, el sintegás es de una fuente externa.

5 En algunas realizaciones, el sintegás es de cualquiera de los métodos descritos en el presente documento (tal como sintegás residual de una primera zona de reacción o una segunda zona de reacción).

En algunas realizaciones de cualquiera de los métodos descritos en el presente documento, se añade sintegás de cualquier fuente a la primera zona de reacción y/o la segunda zona de reacción. En algunas realizaciones de cualquiera de los métodos descritos en el presente documento, se añade metanol de cualquier fuente a la segunda zona de reacción.

10

Determinadas realizaciones emplean una pluralidad de reactores físicos en una o ambas de las zonas de reacción. Por ejemplo, la primera zona puede consistir en dos reactores, seguidos de un único reactor como la segunda zona. O, en otro ejemplo, la primera zona puede ser un reactor seguido de dos reactores en la segunda zona. En general, cualquier "zona" o "zona de reacción" puede contener una fracción de uno, dos, tres, o más reactores físicos.

15 En algunas realizaciones de cualquiera de los métodos descritos en el presente documento, las condiciones de reacción (tal como la temperatura y presión) usadas para la conversión de sintegás en metanol, la conversión de sintegás y/o metanol en etanol, o la homologación de metanol en etanol son las mismas que aquellas descritas en cualquiera de las patentes estadounidenses n.ºs 4.371.724; 4.424.384; 4.374.285; 4.409.405; 4.277.634; 4.253.987; 4.233.466; y 4.171.461.

20 La figura 4 muestra un ejemplo de un procedimiento en el que se convierte catalíticamente el sintegás en metanol en un primer reactor, y se convierten metanol y sintegás residual del primer reactor en etanol en un segundo reactor. En referencia ahora a la figura 4, un único compresor 405 alternativo de dos etapas con enfriador intermedio comprime la corriente 400 de alimentación de sintegás hasta  $103,41 \times 10^5$  Pag (1500 psig) y la alimenta a una temperatura de 57°C (135°F) al precalentador 410 de sintegás. El precalentador 410 es un intercambiador de calor de carcasa y tubos que usa vapor como fuente de entalpía.

25

En este ejemplo asociado con la figura 4, se envía el sintegás 415 calentado del precalentador 410 hacia un conjunto de lechos 420, 425 de protección del reactor. Los lechos 420, 425 de protección están configurados en una disposición de avance-retraso permanente pero están canalizados de manera que cualquier lecho puede desviarse. La disposición de la instalación de tuberías permite que un lecho esté en servicio mientras que el otro se regenera o se activa. La regeneración se inicia mediante una línea de hidrógeno y nitrógeno mezclados (no mostrada). Los lechos 415, 420 de protección retiran, por ejemplo, sulfuros y metales que pueden envenenar los catalizadores de metanol. En algunas realizaciones, se retiran uno o más venenos de catalizador mediante adsorción sobre cobre, cromito de cobre, níquel, cobalto o molibdeno. Pueden soportarse estos y otros metales sobre materiales óxidos inorgánicos refractarios de alta superficie tales como alúmina, sílice, sílice/alúmina, arcillas o tierra de diatomeas. Un material a modo de ejemplo es cobre sobre alúmina. Se envían los gases 430 de salida de los lechos 420, 425 de protección a un intercambiador 435 cruzado de reactor de alcohol a 177°C (350°F) y se calientan hasta 249°C (480°F) durante el intercambio de calor con los gases 470 de salida de alcohol brutos del segundo reactor 460 de alcohol.

30

35

Siguiendo en referencia a la figura 4, el sintegás a  $103,41 \times 10^5$  Pag (1500 psig) y 249°C (480°F) entra en un primer reactor 440 de síntesis de alcohol, en el que al menos una parte del sintegás experimenta una reacción catalizada en reactores tubulares soportados por catalizador dentro del recipiente del reactor. En algunas variaciones, el catalizador en el reactor 440 es un catalizador de Cu/ZnO/alúmina. Se espera que se forme metanol mediante la reacción  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 > \text{CH}_3\text{OH}$ . Tal como se indicó anteriormente en esta descripción detallada, en algunas variaciones también puede formarse metanol mediante la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ .

40

Los gases 450 producto abandonan el reactor 440 de síntesis de alcohol a una temperatura de 260°C (500°F) y entran en el reactor 460 de síntesis de alcohol. Además, se mezcla una corriente 465 de metanol (por ejemplo, una corriente de recirculación de metanol separada de la corriente 470 de alcohol en bruto) con los gases 450 producto del reactor 440 y se introducen también en el reactor 460. Las reacciones que se producen en el reactor 460 pueden incluir la formación de etanol.

45

La corriente 470 de alcohol en bruto sale del reactor 460 a una temperatura de 343°C (650°F) y se enfría mediante intercambio de calor en el intercambiador 435 cruzado de reactor de alcohol hasta una temperatura de 277°C (530°F). La posterior recuperación de calor y otras etapas de enfriamiento (no mostradas) enfrían la corriente 470 de alcohol en bruto hasta 38°C (100°F). Pueden separarse etanol, metanol, sintegás residual, y otros componentes de la corriente 470 de alcohol en bruto y (opcionalmente) purificarse usando los métodos descritos en el presente documento o usando métodos convencionales (no mostrados). El sintegás recuperado de la corriente 470 puede,

50

55

por ejemplo, recircularse a través de los reactores mezclándolo con la corriente 400 de alimentación de sintegás.

5 Algunas variaciones pueden emplear energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas además o en vez del calor del procedimiento convencional (por ejemplo, vapor, calor de quemadores, calor de desecho, etc.) para facilitar la producción de etanol. Por ejemplo, puede usarse energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas en algunas variaciones para convertir el CO<sub>2</sub> del sintegás en CO y O<sub>2</sub> para una conversión catalítica más eficaz en metanol y/o etanol. En algunas realizaciones, se usa un método convencional para convertir el CO<sub>2</sub> del sintegás en CO (por ejemplo, tratar el sintegás con un catalizador que promueve la conversión de CO<sub>2</sub> en CO) para una conversión catalítica más eficaz en metanol y/o etanol. En algunas realizaciones, se usan tanto un catalizador como irradiación (tal como irradiación con energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas) para convertir CO<sub>2</sub> en CO. En realizaciones particulares, se retira el CO<sub>2</sub> del sintegás y se usa irradiación (tal como irradiación con energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas) y/o un catalizador (tal como un catalizador térmico) para generar O<sub>2</sub> a partir de CO. Se retira el O<sub>2</sub> y se añade el CO a la primera y/o segunda zona del reactor. En algunas realizaciones, la irradiación permite usar una temperatura y/o presión menores para la conversión de CO<sub>2</sub> en CO que las temperaturas y presiones convencionales usadas para la conversión de CO<sub>2</sub> en CO sin irradiación. El CO<sub>2</sub> en la corriente 100 de sintegás puede convertirse opcionalmente de esta manera en algunas variaciones.

20 Como otro ejemplo, puede usarse energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas para acelerar la conversión catalítica de sintegás en metanol y/o etanol, y/o para acelerar la conversión catalítica de sintegás y/o metanol en etanol en variaciones de los procedimientos descritos anteriormente para la conversión de sintegás en etanol. Más generalmente, en algunas variaciones, puede usarse energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas para acelerar la conversión catalítica de sintegás de cualquier origen en metanol y/o etanol, y/o para acelerar la conversión catalítica de sintegás y/o metanol de cualquier origen en etanol.

25 En algunas realizaciones, se usa energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas para irradiar el sintegás y/o el primer catalizador en la primera zona de reacción para potenciar la conversión de sintegás en metanol. En algunas realizaciones, la irradiación aumenta las vibraciones moleculares, aumenta la densidad de energía, o de otro modo activa el sintegás y/o primer catalizador. Tal uso de energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas en un reactor de sintegás a metanol, por ejemplo, puede permitir que el reactor funcione a temperaturas y presiones menores que de otro modo.

30 En algunas variaciones, se usa energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas para irradiar el sintegás, metanol, y/o el segundo catalizador en la segunda zona de reacción. En algunas realizaciones, la irradiación aumenta las vibraciones moleculares, aumenta la densidad de energía, o de otro modo activa el sintegás, metanol, y/o segundo catalizador. La potenciación de la conversión catalítica de metanol en etanol puede producirse, por ejemplo, mediante la absorción preferencial de energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas por el metanol permitiendo que se logren altas densidades de energía en los reactivos de metanol. Por ejemplo, microondas calienta el metanol a una velocidad más rápida que el etanol, favoreciendo de ese modo la conversión de metanol en etanol. Tal uso de energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas en un reactor de metanol a etanol, por ejemplo, puede permitir que el reactor funcione a temperaturas y presiones menores que de otro modo.

40 En algunas realizaciones, los métodos implican introducir sintegás en una zona de reacción (por ejemplo, un reactor) que comprende al menos un catalizador, e irradiar el sintegás y/o el catalizador en la zona de reacción con energía (por ejemplo, energía UV, láser, radiofrecuencia y/o microondas). Al menos una parte del sintegás puede convertirse en etanol. El método puede producir también metanol u otros alcoholes. Los catalizadores adecuados pueden incluir, pero no se limitan a, cualquiera de los catalizadores descritos en el presente documento. En algunas realizaciones, el catalizador es un catalizador convencional para la conversión de sintegás en etanol en una zona de reacción o un reactor. En algunas realizaciones, el catalizador favorece la formación de etanol sobre la de metanol en ausencia de irradiación, y la irradiación potencia la selectividad hacia la formación de etanol. Por ejemplo, la irradiación puede calentar metanol a una velocidad más rápida que etanol, favoreciendo de ese modo la conversión de metanol en etanol. En algunas realizaciones, el catalizador favorece la formación de metanol sobre la de etanol en ausencia de irradiación, y la irradiación produce que el catalizador produzca una razón de metanol en etanol menor que en ausencia de irradiación. Por ejemplo, la irradiación puede producir que el catalizador produzca ahora más etanol que metanol.

50

**REIVINDICACIONES**

1. Método para producir uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, comprendiendo dicho método:

(i) introducir sintegás en una primera zona de reacción que comprende al menos un primer catalizador;

(ii) convertir una parte de hasta el 50% del CO de dicho sintegás en metanol con dicho primer catalizador;

5 (iii) introducir sintegás y metanol desde dicha primera zona de reacción hasta una segunda zona de reacción que comprende al menos un segundo catalizador; y

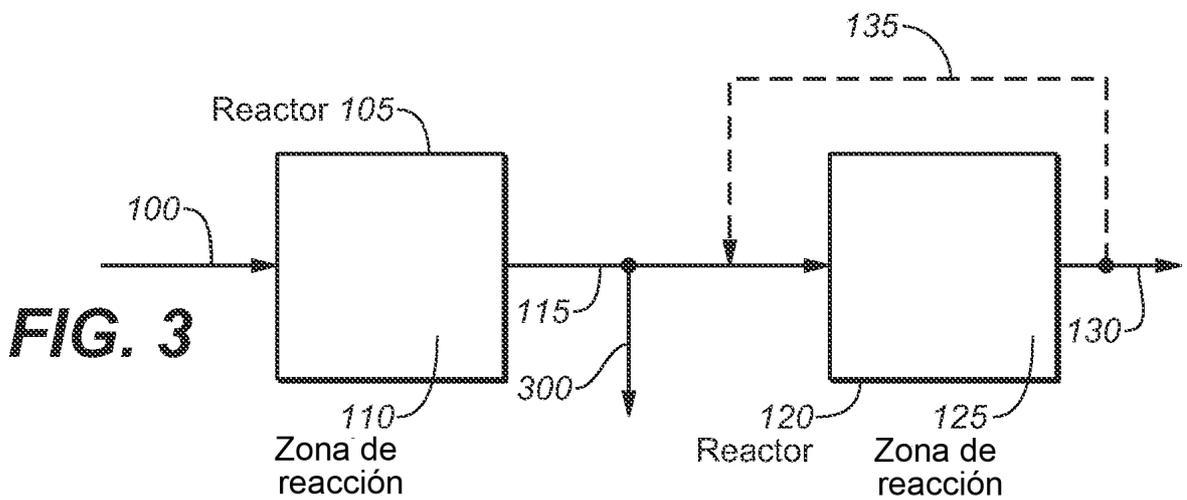
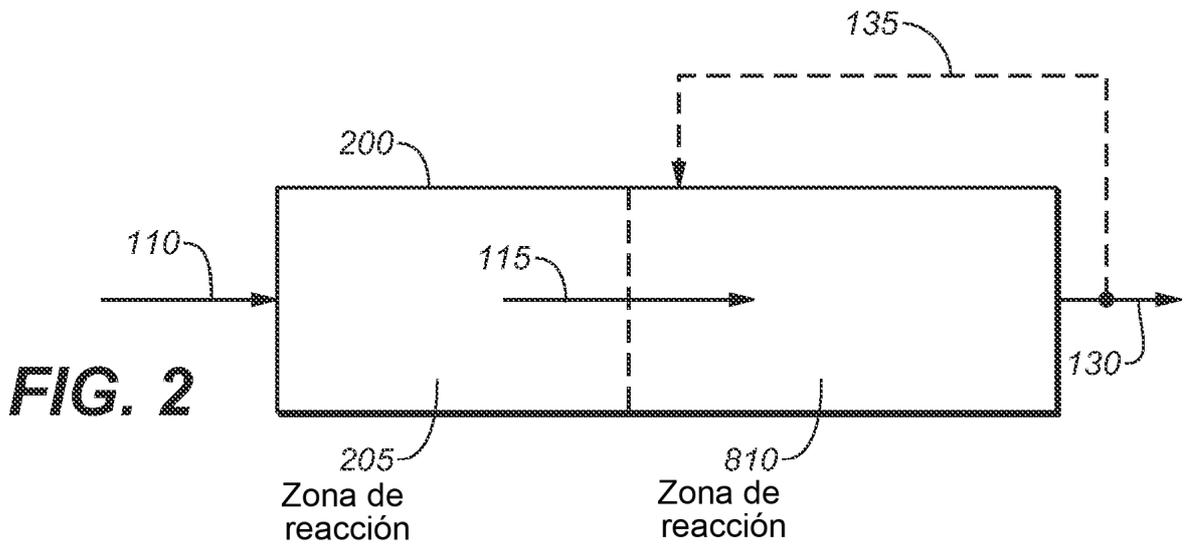
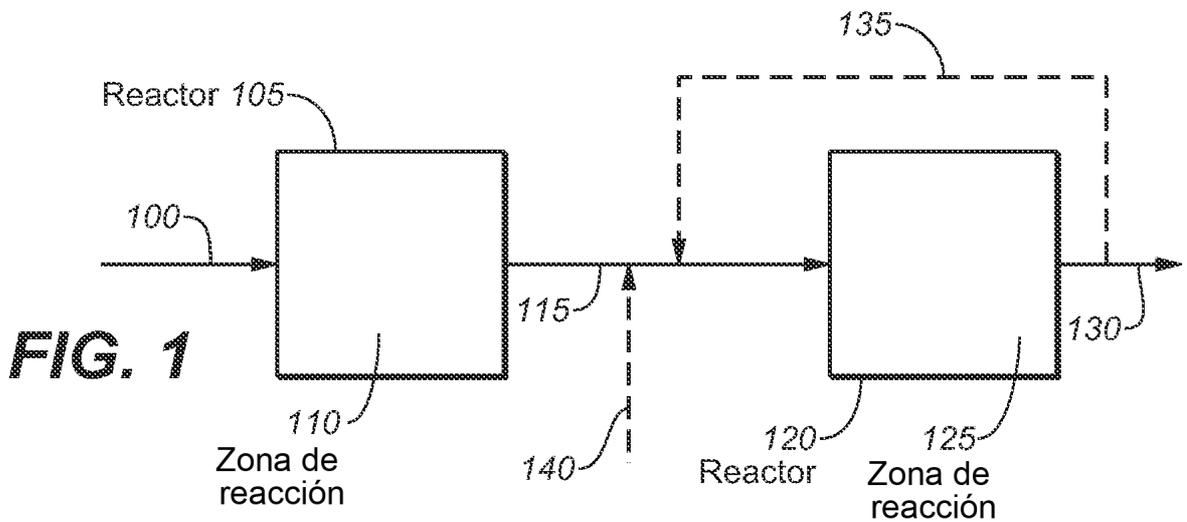
(iv) convertir al menos una parte de dicho sintegás y metanol introducidos en dicha segunda zona de reacción con dicho segundo catalizador para producir una corriente de producto que comprende uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> seleccionados de etanol, propanol y butanol;

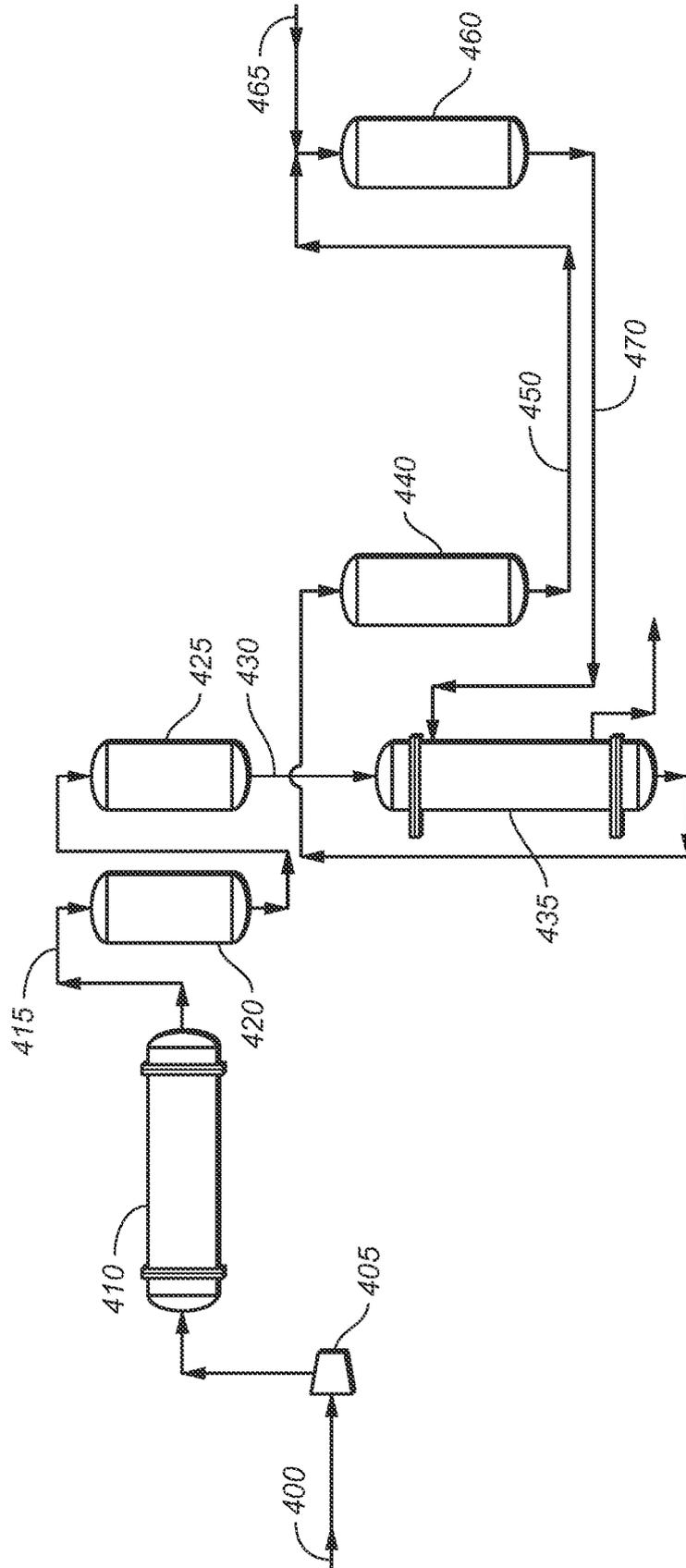
10 en el que dicho primer catalizador y dicho segundo catalizador son materiales físicos diferentes; y en el que dicho sintegás introducido en dicha primera zona de reacción tiene una razón de H<sub>2</sub>/CO inicial de 1,5 a 2, la conversión de sintegás a metanol en dicha primera zona de reacción produce que dicho sintegás introducido en dicha segunda zona de reacción tenga una segunda razón de H<sub>2</sub>/CO que es menor que dicha razón de H<sub>2</sub>/CO inicial, y dicha  
15 segunda razón de H<sub>2</sub>/CO proporciona un rendimiento aumentado en uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> en dicha segunda zona de reacción en comparación con el que se proporcionaría con dicha razón de H<sub>2</sub>/CO inicial.

2. Método según la reivindicación 1, en el que dichos alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> comprenden etanol.

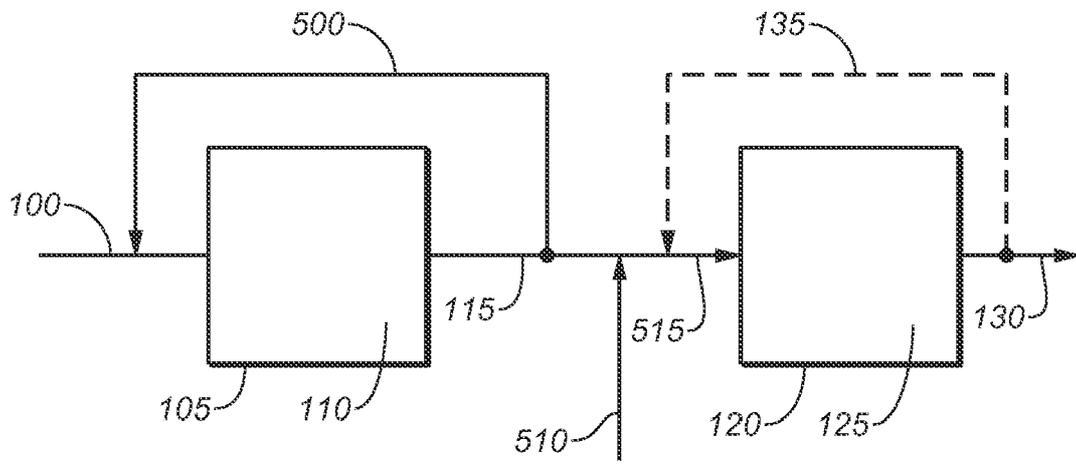
3. Método según la reivindicación 1, que comprende además introducir metanol adicional en dicha segunda zona de reacción y convertir al menos una parte de dicho metanol adicional introducido en dicha segunda zona de reacción en uno o más alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> con dicho segundo catalizador.

20





**FIG. 4**



**FIG. 5**