

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 067**

51 Int. Cl.:

C07C 67/54 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 23/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2011 PCT/US2011/056015**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.04.2013 WO13055334**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2011 E 11873809 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2766337**

54 Título: **Producción de acetato de etilo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2019

73 Titular/es:
GREENYUG, LLC (100.0%)
861 Ward Drive
Santa Barbara, California 93111, US

72 Inventor/es:
GADEWAR, SAGAR B.

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 712 067 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 acetato de etilo

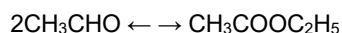
5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la preparación de acetato de etilo por destilación reactiva.

10 **Antecedentes de la invención**

El siguiente análisis se proporciona únicamente para ayudar a la comprensión lectora, y no constituye una admisión de que cualquier información analizada o de que las referencias citadas constituyan una técnica anterior a la presente invención.

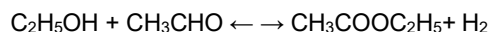
15 El acetato de etilo se puede producir a partir de acetaldehído de acuerdo con la reacción de Tischenko:



20 Cuando el acetaldehído se produce a partir de etanol, el acetato de etilo se puede producir a partir de etanol de acuerdo con la siguiente reacción:



25 De manera alternativa, el etanol puede reaccionar con el acetaldehído de acuerdo con la siguiente reacción:



30 K. Takeshita describe la conversión de alcoholes primarios en ésteres y cetonas utilizando un catalizador en Bulletin of the Chemical Society of Japan, (1978) vol. 51(9), págs. 2622-2627.

35 La patente de Estados Unidos n.º 4.996.007 describe un procedimiento para la oxidación de alcoholes primarios a aldehídos, ésteres y ácidos. Un alcohol primario se hace reaccionar con oxígeno, con un catalizador seleccionado entre rutenio, rodio, platino, paladio, renio y mezclas de los mismos, con la opción de cocatalizador de amonio cuaternario C1 a C20, y dihidrodihidroxinaftaleno, dihidroxiantraceno o una mezcla de los mismos como un activador de oxígeno.

En la patente de Estados Unidos n.º 4.220.803 se propone la deshidrogenación catalítica de etanol para la preparación de acetaldehído y ácido acético usando un óxido de cobre soportado esencialmente libre de bario.

40 La patente de Estados Unidos n.º 4.052.424 sugiere un catalizador de aleación de plata-cadmio para su uso en la preparación de ésteres de alcanato de alquilo, poniendo en contacto un alcohol primario en la fase de vapor con el catalizador a una temperatura de entre aproximadamente 250 °C y 600 °C.

45 En la patente de Estados Unidos n.º 4.440.946 se describe un procedimiento para producir un éster de carboxilato que comprende poner en contacto una mezcla de alcohol y aldehído en la fase de vapor con una composición coprecipitada que comprende plata-cadmio-zinc-zirconio que está sustancialmente en forma de metal libre.

50 El uso de la reacción de Tischenko para la producción de ésteres mixtos a partir de aldehídos se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.714.236.

55 La patente de Estados Unidos n.º 5.334.751 describe la producción de acetato de etilo por reacción de etanol y oxígeno en presencia de un catalizador sólido que contiene TiP_2O_7 cristalino y tiene la fórmula $\text{Pd}_a\text{M}_b\text{TiP}_c\text{O}_x$, en la que M es Cd, Au, Zn, Tl, o un metal alcalino o metal alcalinotérreo, a es 0,0005-0,2, b es 0,3a, c es 0,5-2,5, x tiene un valor para satisfacer las valencias, y Ti y P del TiP_2O_7 cristalino representan parte del TiP_2O_7 cristalino.

El documento BR-A-91/04652 describe el tratamiento previo de un paladio sobre un catalizador portador de sílice para la producción de acetato de etilo por oxidación directa de etanol con aire.

60 La producción de ésteres a partir de alcoholes primarios por deshidrogenación usando ácido bromoso o una sal del mismo en medio ácido se describe en el documento JP-A-59/025334.

65 En el documento SU-A-362814 se describe un procedimiento para la producción de acetato de etilo por deshidrogenación de etanol a una temperatura de 180 °C a 300 °C en presencia de un catalizador de cobre que contiene zinc como activador con una velocidad de alimentación de etanol de 250 A 700 litros por litro de catalizador por hora.

La deshidrogenación de etanol para formar acetato de etilo se describe en el documento GB-A-287846. Este propone el uso de un agente deshidrogenante, tal como un catalizador de cobre, una temperatura de 250 °C a 500 °C y una presión de más de 10 atmósferas (1,013x10⁶ Pa).

- 5 El contacto en la fase vapor del etanol a una temperatura superior a su temperatura crítica con un catalizador que comprende cobre y un óxido difícilmente reducible, tal como óxido de zinc u óxido de manganeso, se propone en el documento GB-A-312345, sugiriéndose el uso de una temperatura de 375 °C y una presión de 4000 psi (27,58 Mpa).

- 10 El documento GB-A-470773 enseña un procedimiento para la conversión de etanol en acetato de etilo por la deshidrogenación de etanol sobre un catalizador que consiste en un metal reducido, por ejemplo, cobre en tierra infusorial con un 10 % de óxido de uranio como promotor, mantenidos a una temperatura de 220 °C a 260 °C, eliminando por condensación parte del producto gas-vapor rico en hidrógeno que resulta de la reacción, y devolviendo el resto gaseoso rico en hidrógeno a la zona de catalización.

- 15 El documento EP-A-0151886 describe un procedimiento para la preparación de ésteres C₂₊ de ácidos alquilcarboxílicos a partir de alcoholes primarios C₂₊ que comprende poner en contacto una mezcla vaporosa que contiene un alcohol C₂₊ primario e hidrógeno en una relación molar alcohol:hidrógeno de 1:10 a aproximadamente 1000:1 a una presión parcial combinada de alcohol e hidrógeno de aproximadamente 0,1 bar (103 Pa) hasta aproximadamente 40 bar (4x10⁶ Pa) y a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 180 °C a
20 aproximadamente 300 °C en una zona de reacción catalítica con un catalizador que consiste esencialmente en una mezcla reducida de óxido de cobre y óxido de zinc, y recuperar una mezcla del producto de reacción que contiene un éster alquilico C₂₊ primario de un ácido alquilcarboxílico, conteniendo el éster el doble de átomos de carbono que el alcohol primario C₂₊.

- 25 En el documento EP-A-0201105 se describe un procedimiento de conversión de alcoholes primarios, tales como etanol, en sus correspondientes ésteres de alcanato que implica la regulación de la relación de alimentación molar de gas a alcohol en la zona de reacción de un catalizador que contiene cobre-cromita.

- 30 Un procedimiento de separación de acetato de etilo de etanol y agua implica la destilación extractiva con un agente extractivo que comprende polietilenglicol y dipropilenglicol, dietilenglicol o trietilenglicol, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.569.726 o con un agente extractivo que contiene dimetilsulfóxido, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.379.028.

- 35 La separación de acetato de etilo de una composición que comprende acetato de etilo, etanol y agua se describe en el documento JP-A-05/186392 alimentando la composición a una columna de destilación para obtener una mezcla cuasi azeotrópica que comprende acetato de etilo, etanol y agua, condensando la misma, separando el condensado en una capa orgánica y una capa acuosa, devolviendo la capa orgánica a la columna y recuperando acetato de etilo como un producto de fondo de la columna.

- 40 El documento EP-A-0331021 describe el modo en que la carbonilación de olefinas para producir ésteres monocarboxilato provoca la formación de aldehídos y acetales como subproductos. Los ésteres de monocarboxilato producidos de esta manera se someten a un procedimiento de purificación en tres etapas que conlleva el tratamiento con un agente fuertemente ácido, seguido de hidrogenación y destilación. El tratamiento inicial con un agente fuertemente ácido está destinado a convertir los acetales en éteres de vinilo y los aldehídos y los acetales en
45 aldoles. La siguiente etapa de hidrogenación luego convierte estos compuestos en subproductos que se separan más fácilmente del éster monocarboxilato deseado.

- El documento EP-A-0101910 contiene una descripción similar con respecto a la carbonilación de olefinas para dar ésteres de monocarboxilato. Propone el tratamiento del éster monocarboxilato con hidrógeno a temperatura elevada en presencia de un intercambiador de iones ácido o zeolita dopado con uno o más metales del Grupo VIII de la
50 Tabla Periódica, seguido de hidrogenación. Se especifica que los acetales presentes como subproductos se convierten en éteres vinílicos que se convierten por hidrogenación en ésteres de bajo punto de ebullición o los aldehídos y los acetales se convierten en calderas altas mediante una reacción de aldol. Las cetonas insaturadas se convierten en cetonas saturadas.

- 55 La patente de Estados Unidos n.º 4.435.595 describe el uso de destilación reactiva para producir acetato de metilo de alta pureza, mediante la esterificación de metanol y ácido acético. El procedimiento proporciona el uso de ácido acético y metanol que fluyen en contracorriente a través de una única columna de destilación reactiva en presencia de un catalizador ácido. El ácido acético, además de ser un reactivo, también actúa como un agente de extracción
60 para el metanol no reaccionado y para el agua que se ha producido. Por este motivo, el acetato de metilo se separa continuamente del ácido acético y se elimina de la parte superior de la columna.

- El documento US 6.809.217 describe un procedimiento para la producción de acetato de etilo que comprende convertir una materia prima C₂ que comprende etanol a acetato de etilo en una zona de producción de acetato de
65 etilo mediante un procedimiento seleccionado entre (1) deshidrogenación y (2) reacción con acetaldehído. El procedimiento incluye etapas de recuperación, destilación y tratamiento.

El documento US 5.194.675 describe un procedimiento para la preparación de formiato de metilo. El formiato de metilo se prepara convirtiendo metanol sobre un catalizador que contiene cobre a temperaturas elevadas y en fase gaseosa mediante un procedimiento en el que el catalizador utilizado contiene de 30 a 80 por ciento en peso de cobre, calculado como CuO, así como de 20 a 70 por ciento en peso de un silicato de magnesio, calculado como MgO más SiO₂, que tiene una relación molar de MgO/SiO₂ de 0,3 a 1,5, y adicionalmente se puede dopar con los metales zinc, cromo y/o bario, cada uno en una cantidad de no más del 1,5 por ciento en peso, calculado como ZnO, Cr₂O₃ y BaO.

Sumario de la invención

Los procedimientos comerciales actuales para producir acetato de etilo presentan limitaciones en áreas tales como la complejidad del sistema, la necesidad de costosas síntesis previas, las difíciles separaciones de los productos y/o el coste general. La presente invención aborda estas limitaciones proporcionando un sistema de destilación reactiva en el que el etanol es la alimentación primaria o única. En algunas realizaciones, la alimentación de etanol se usa junto con una segunda alimentación separada de hidrógeno.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un procedimiento (y un sistema correspondiente) para la producción de acetato de etilo a partir de etanol, que incluye hacer reaccionar etanol sobre un catalizador de deshidrogenación adecuado en una columna de destilación reactiva, produciendo así acetato de etilo e hidrógeno. Preferiblemente, se usa una única columna de destilación reactiva. El gas hidrógeno se elimina (preferiblemente de manera continua) de la parte superior de la columna de destilación reactiva como producto superior. El acetato de etilo se elimina (preferiblemente de manera continua) de la parte inferior de la columna como producto líquido de fondo.

De manera opcional pero ventajosa, los subproductos contaminantes presentes después de la reacción del etanol sobre el catalizador de deshidrogenación pueden hacerse reaccionar sobre un catalizador de hidrogenación adecuado en la parte inferior de la columna o en un reactor de hidrogenación separado. La hidrogenación puede convertir subproductos difíciles de separar en especies que son más fáciles de separar del acetato de etilo. En consecuencia, el procedimiento también puede incluir la purificación del acetato de etilo mediante la destilación de los subproductos hidrogenados resultantes.

Por lo tanto, tal como se ha indicado anteriormente, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de destilación reactiva que produce acetato de etilo de alta pureza a partir de etanol, donde el procedimiento involucra la deshidrogenación de etanol sobre un catalizador de deshidrogenación en una columna de destilación reactiva. El acetato de etilo se elimina durante el procedimiento de destilación como un producto líquido de fondo y el hidrógeno se elimina durante el procedimiento de destilación como un producto superior gaseoso.

En ciertas realizaciones, el procedimiento también incluye hidrogenar contaminantes o subproductos de la reacción en el producto líquido de fondo o en el fluido reaccionado una vez que ha pasado sobre el catalizador de deshidrogenación y separar los contaminantes hidrogenados o subproductos del acetato de etilo.

Algunas implementaciones del procedimiento utilizan una alimentación única de etanol; la columna de destilación reactiva contiene una zona generalmente central del catalizador de deshidrogenación y la alimentación única de etanol se distribuye dentro de la columna por encima o cerca de la parte superior de la zona de catalizador; la columna de destilación reactiva contiene una zona generalmente central de catalizador de deshidrogenación y la alimentación única de etanol se suministra a la columna debajo o cerca del fondo de la zona de catalizador.

En realizaciones particulares, el procedimiento también incluye pasar un fluido de reacción, después de que haya pasado sobre el catalizador de deshidrogenación, a través de un reactor de hidrogenación que incluye un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, tal que el n-butiraldehído y/o butan-2-ona que, si están presentes, se hidrogenan; el catalizador de hidrogenación puede incluir, por ejemplo, metales y/u óxidos de níquel, paladio, platino, rutenio, hierro, molibdeno y/o mezclas de los mismos como material catalizador, por ejemplo, sobre un material de soporte tal como carbono, alúmina, sílice, cromia y/o titanía; el producto de fondo se separa en una columna de separación que recibe el producto del reactor de hidrogenación, separando, por ejemplo, n-butanol y 2-butanol del acetato de etilo.

Algunas implementaciones del procedimiento utilizan alimentaciones dobles de etanol e hidrógeno alimentados a la columna de destilación reactiva, donde la alimentación de etanol está por encima de la alimentación de hidrógeno. En muchos casos, la columna de destilación reactiva incluye una zona de catalizador de deshidrogenación y la alimentación de etanol está por encima o cerca de la parte superior de esa zona de catalizador de deshidrogenación (o, de manera alternativa, dentro de la zona de catalizador de deshidrogenación, por ejemplo, dentro de los 3/4, 2/3, 1/2, 1/3 o 1/4 superiores de la zona de catalizador de deshidrogenación) y la alimentación de hidrógeno está por debajo o cerca del fondo de la zona de catalizador de deshidrogenación. De manera ventajosa, la columna de destilación reactiva también puede incluir una zona de catalizador de hidrogenación por debajo de la zona de catalizador de deshidrogenación; por lo general, la alimentación de hidrógeno está por debajo o cerca del fondo de esa zona de catalizador de hidrogenación.

Para muchas realizaciones en las que se usan alimentaciones dobles de etanol e hidrógeno, la relación molar de etanol:hidrógeno para las alimentaciones dobles es de 1:10 a 1000:1, por ejemplo, de 1:10 a 1:1, 1:1 a 5:1, 1:1 a 10:1, 5:1 a 25:1, 5:1 a 50:1, 10:1 a 50:1, 10:1 a 100:1, 50:1 a 200:1, 50:1 a 400:1, 100:1 a 500:1, 100:1 a 1000:1, 200:1 a 1000:1, o 500:1 a 1000:1.

5 Para cualquiera de las configuraciones de columna usadas en la presente invención, en ciertas realizaciones, la destilación reactiva se realiza a una presión de 1 bar a 50 bar, por ejemplo, de 1 a 5, de 5 a 10, de 7 a 12, de 13 a 15, de 13 a 20, de 15 a 20, de 15 a 30, de 20 a 30, de 20 a 50, de 30 a 40, de 30 a 50, o de 40 a 50 bar; la destilación reactiva se realiza a una presión donde el azeótropo etanol-acetato de etilo no está presente; el número de etapas o el número de equivalentes de altura de una placa teórica (HETP) es de 2 a 100, por ejemplo, de 2 a 10, de 10 a 20, de 10 a 50, de 20 a 30, de 20 a 70, de 30 a 40, 30 a 50, de 30 a 100, de 50 a 70, de 50 a 100 o de 70 a 100; el acetato de etilo de alta pureza contiene al menos 95, 96, 97, 98, 99 o 99,5 % de acetato de etilo en peso.

15 En el presente procedimiento, se pueden usar varios catalizadores diferentes para la deshidrogenación, por ejemplo, cuando el catalizador de deshidrogenación incluye un material catalizador tal como metales y/u óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno y/o mezclas de los mismos, en la mayoría de los casos sobre un soporte tal como carbono, alúmina, sílice, cromia y/o titanía. Dichos catalizadores son útiles para los procedimientos de alimentación única o doble especificados en las realizaciones anteriores.

20 Un aspecto relacionado de la invención se refiere a un sistema de destilación reactiva, por ejemplo, como se indica en el aspecto anterior. Por lo tanto, la invención también proporciona un sistema de destilación reactiva para producir acetato de etilo de alta pureza a partir de etanol. El sistema incluye una columna de destilación reactiva que incluye un catalizador de deshidrogenación (normalmente ubicado generalmente en el centro o en un nivel intermedio en la columna), una alimentación de etanol que alimenta etanol en la columna de manera tal que pasa sobre el catalizador de deshidrogenación, un paso de eliminación de hidrógeno gaseoso como producto superior y un paso de eliminación de acetato de etilo líquido como producto de fondo.

25 En ciertas realizaciones ventajosas, el sistema también incluye un catalizador de hidrogenación posicionado para entrar en contacto con el producto líquido después del paso sobre el catalizador de deshidrogenación, generalmente con una alimentación de hidrógeno situada antes o en el catalizador de hidrogenación.

30 En algunas realizaciones, la alimentación de productos químicos a la columna de destilación reactiva es una única alimentación de etanol; la columna de destilación reactiva contiene una zona generalmente central del catalizador de deshidrogenación y la alimentación única de etanol se distribuye dentro de la columna por encima o cerca de la parte superior de esa zona de catalizador; la columna de destilación reactiva contiene una zona generalmente central del catalizador de deshidrogenación y la alimentación única de etanol se distribuye dentro de la columna debajo o cerca del fondo de esa zona de catalizador.

35 En ciertas realizaciones, el sistema también incluye un catalizador de hidrogenación que hidrogena los contaminantes o subproductos de la reacción en el producto líquido de fondo o en el fluido reaccionado una vez que ha pasado sobre el catalizador de deshidrogenación y separa los contaminantes o subproductos hidrogenados del acetato de etilo. El catalizador de hidrogenación puede estar en la misma columna que el catalizador de deshidrogenación o en un reactor de hidrogenación separado.

40 Algunas realizaciones del sistema incorporan una alimentación única de etanol dentro de la columna de destilación reactiva; la columna de destilación reactiva contiene una zona de catalizador de deshidrogenación (a menudo generalmente central) y la alimentación única de etanol se distribuye dentro de la columna por encima o cerca de la parte superior de la zona de catalizador; la columna de destilación reactiva contiene una zona generalmente central del catalizador de deshidrogenación y la alimentación única de etanol se distribuye dentro de la columna debajo o cerca del fondo de la zona de catalizador.

45 En otras realizaciones, el sistema también incluye un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, en un reactor de hidrogenación, sobre el cual se pasa un fluido de reacción (junto con hidrógeno) después de que haya pasado sobre el catalizador de deshidrogenación; el fluido de reacción, el hidrógeno y el catalizador de hidrogenación están configurados de tal manera que el n-butiraldehído y/o el butan-2-ona, si están presentes, se hidrogenan, muy preferiblemente sin hidrogenar significativamente el acetato de etilo en el fluido de reacción; el catalizador de hidrogenación incluye metales y/u óxidos de níquel, paladio, platino, rutenio, hierro, molibdeno y/o mezclas de los mismos como material catalizador, por ejemplo, sobre un material de soporte tal como carbono, alúmina, sílice, cromia y/o titanía; el producto de fondo se separa en una columna de separación que recibe el producto del reactor de hidrogenación, separando, por ejemplo, n-butanol y 2-butanol del acetato de etilo.

50 Algunos de los sistemas actuales incorporan alimentaciones dobles de etanol e hidrógeno alimentadas a la columna de destilación reactiva, donde la alimentación de etanol está por encima de la alimentación de hidrógeno. Por lo tanto, en muchos casos, la columna de destilación reactiva incluye una zona de catalizador de deshidrogenación y la alimentación de etanol está por encima o cerca de la parte superior de esa zona de catalizador de deshidrogenación

(o, de manera alternativa, dentro de la zona de catalizador de deshidrogenación, por ejemplo, dentro de los 3/4, 2/3, 1/2, 1/3, o 1/4 superiores de la zona de catalizador de deshidrogenación) y la alimentación de hidrógeno está por debajo o dentro de la zona de catalizador de deshidrogenación pero por debajo de la alimentación de etanol, por ejemplo, cerca del fondo de la zona de catalizador de deshidrogenación. De manera ventajosa, la columna de destilación reactiva también puede incluir una zona de catalizador de hidrogenación por debajo de la zona de catalizador de deshidrogenación; por lo general, la alimentación de hidrógeno está debajo o dentro de esa zona de catalizador de hidrogenación, por ejemplo, cerca del fondo de la zona de catalizador de hidrogenación.

Para muchas realizaciones en las que se usan alimentaciones dobles de etanol e hidrógeno, la relación molar de etanol:hidrógeno para las alimentaciones dobles es de 1:10 a 1000:1, por ejemplo, de 1:10 a 1:1, 1:1 a 5:1, 1:1 a 10:1, 5:1 a 25:1, 5:1 a 50:1, 10:1 a 50:1, 10:1 a 100:1, 50:1 a 200:1, 50:1 a 400:1, 100:1 a 500:1, 100:1 a 1000:1, 200:1 a 1000:1, o 500:1 a 1000:1.

Para cualquiera de las configuraciones de columna usadas en la presente invención, en ciertas realizaciones, la destilación reactiva se realiza a una presión de 1 bar a 50 bar, por ejemplo, de 1 a 5, de 5 a 10, de 7 a 12, de 13 a 15, de 13 a 20, de 15 a 20, de 15 a 30, de 20 a 30, de 20 a 50, de 30 a 40, de 30 a 50 o de 40 a 50 bar; los valores de presión en el presente documento a continuación también se dan en atmósferas (atm), 1 atm corresponde a 101325 Pa; la destilación reactiva se realiza a una presión donde el etanol-acetato de etilo no están presentes; el número de etapas o el número de equivalentes de altura de una placa teórica (HETP) es de 2 a 100, por ejemplo, de 2 a 10, de 10 a 20, de 10 a 50, de 20 a 30, de 20 a 70, de 30 a 40, de 30 a 50, de 30 a 100, de 50 a 70, de 50 a 100 o de 70 a 100; el acetato de etilo de alta pureza contiene al menos 95, 96, 97, 98, 99 o 99,5 % de acetato de etilo en peso.

En el presente sistema, se pueden usar varios catalizadores diferentes para la deshidrogenación, por ejemplo, cuando el catalizador de deshidrogenación incluye un material catalizador tal como metales y/u óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno y/o mezclas de los mismos, en la mayoría de los casos sobre un soporte tal como carbono, alúmina, sílice, cromia y/o titanía. Dichos catalizadores son útiles para los procedimientos de alimentación única o doble especificados en las realizaciones anteriores.

En algunas realizaciones del procedimiento, los reactores laterales, normalmente los reactores laterales externos, se pueden usar con la columna de destilación reactiva, por ejemplo, para aumentar el tiempo de residencia para la reacción. La alimentación a los reactores laterales es líquida para el flujo descendente y es vapor para el flujo ascendente. Se pueden usar uno o más reactores laterales.

El término "columna de destilación reactiva" se usa convencionalmente para referirse a una columna de destilación en la que se realiza tanto la reacción como la separación. En este caso, la reacción primaria y deseada es la conversión de dos moléculas de etanol en una molécula de acetato de etilo con la liberación de dos moléculas de hidrógeno.

La referencia a una "alimentación única" a una columna de destilación reactiva significa que la columna tiene solo una corriente de alimentación química que suministra los reactivos previstos a la columna. No obstante, tal columna de destilación de alimentación única puede tener corrientes de alimentación de reciclaje en las que una parte del líquido reactivo se extrae de la columna y se devuelve a la columna en un punto diferente o se devuelve un destilado parcial a la columna en un punto diferente, por ejemplo, para lograr una mejor separación y/o una reacción más completa. Una "alimentación de etanol única" se refiere, por tanto, a una corriente de alimentación única, en la que el etanol es el único o al menos el constituyente primario.

En contraste, el término "alimentación doble", en el contexto de una columna de destilación, se refiere a dos corrientes de alimentación química separadas. Por ejemplo, en algunas de las presentes realizaciones, las alimentaciones dobles son una alimentación de etanol y una alimentación de hidrógeno separada.

Realizaciones adicionales serán evidentes a partir de la descripción detallada y de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra mapas de residuos reactivos para la conversión de etanol a acetato de etilo a presiones de 1 y 5 atmósferas (atm).

La Figura 2 muestra mapas de residuos reactivos para la conversión de etanol en acetato de etilo a presiones de 10 y 20 atm.

La Figura 3 muestra un esquema simplificado de un sistema de destilación reactiva para la conversión catalítica de etanol en acetato de etilo utilizando una única alimentación de etanol y un único catalizador.

La Figura 4 muestra un esquema simplificado de un sistema de destilación reactiva para la conversión catalítica de etanol en acetato de etilo utilizando una única alimentación de etanol y un único catalizador, pero con un reactor de hidrogenación para el producto de fondo de la columna de destilación reactiva.

La Figura 5 muestra un esquema simplificado de un sistema de destilación reactiva para la conversión catalítica

de etanol en acetato de etilo utilizando alimentaciones dobles de etanol (parte superior) e hidrógeno (fondo) con un único catalizador.

La Figura 6 muestra un esquema simplificado de un sistema de destilación reactiva para la conversión catalítica de etanol en acetato de etilo utilizando alimentaciones dobles de etanol (parte superior) e hidrógeno (fondo) con un catalizador de deshidrogenación superior y un catalizador de hidrogenación inferior.

La Figura 7 muestra un esquema simplificado de las columnas de destilación reactiva del reactor lateral utilizando alimentaciones dobles de etanol (parte superior) e hidrógeno (fondo) con un único catalizador (a) con alimentación de flujo ascendente al reactor lateral (b) con alimentación de flujo descendente al reactor lateral.

La Figura 8 muestra un esquema simplificado de las columnas de destilación reactiva del reactor lateral utilizando alimentaciones dobles de etanol (parte superior) e hidrógeno (fondo) con un catalizador de deshidrogenación superior y un catalizador de hidrogenación inferior (a) con alimentación de flujo ascendente al reactor lateral (b) con alimentación de flujo descendente al reactor lateral.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

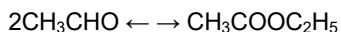
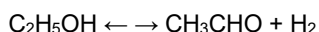
La presente invención se refiere a un procedimiento de destilación reactiva para producir acetato de etilo de alta pureza a partir de etanol. Este procedimiento es altamente beneficioso en la medida en que proporciona un procedimiento comercial mejorado para la conversión de etanol en acetato de etilo, un producto más valioso. Este procedimiento comercial mejorado es particularmente deseable y ventajoso cuando existe un exceso de capacidad para el etanol. Además, este procedimiento evita la necesidad de una instalación separada de acetaldehído o ácido acético para proporcionar precursores para el procedimiento de producción de acetato de etilo. Estas ventajas se proporcionan en un procedimiento que también puede resultar menos costoso que los del estado de la técnica para la producción de acetato de etilo a partir de etanol.

Adicionalmente, la invención puede proporcionar una vía para el acetato de etilo por deshidrogenación de etanol que es capaz de producir acetato de etilo de alta pureza a partir de corrientes de alimentación de etanol que contienen cantidades significativas de impurezas. Un problema particular en la producción de acetato de etilo por deshidrogenación de etanol es que la mezcla del producto de reacción es comúnmente una mezcla compleja que incluye ésteres, alcoholes, aldehídos y cetonas. Desde el punto de vista de la separación por destilación, la mezcla se complica aún más debido a la presencia de azeótropos. Las mezclas de productos de reacción comúnmente contienen componentes con puntos de ebullición próximos al acetato de etilo (tal como el n-butiraldehído y el butan-2-ona), incluidos los componentes que pueden formar azeótropos con acetato de etilo y/u otros componentes de la mezcla. Este es un problema particular cuando se desea acetato de etilo de alta pureza.

En el procesamiento químico convencional, la reacción química y la purificación de los productos deseados mediante destilación se llevan a cabo de forma secuencial. En muchos casos, el rendimiento de este procedimiento químico clásico puede mejorarse significativamente mediante la integración de la reacción y la destilación en una sola unidad de procedimiento multifuncional. Este concepto de integración se llama "destilación reactiva". Como ventajas de esta integración, se pueden superar las limitaciones del equilibrio químico, se pueden lograr selectividades más altas, el calor de reacción se puede usar *in situ* para la destilación, se pueden evitar los solventes auxiliares y se pueden separar las mezclas azeotrópicas o con puntos de ebullición próximos más fácilmente. El aumento de la eficiencia del procedimiento y la reducción de los costes generales de capital son los resultados directos de este enfoque.

Por lo tanto, tal como se ha indicado anteriormente, la presente invención proporciona un nuevo procedimiento para la producción de acetato de etilo a partir de etanol a un coste relativamente bajo, junto con una instalación o un sistema de destilación con una complejidad significativamente reducida usando destilación reactiva. La invención proporciona, además, un procedimiento mejorado para la producción de acetato de etilo de alta pureza a partir de etanol, o de una materia prima que comprende una proporción mayor de etanol y una proporción menor de impurezas, tales como isopropanol e isobutanol. Si bien no suelen estar presentes en las corrientes de alimentación de etanol, deben evitarse o eliminarse las impurezas que podrían envenenar el catalizador particular utilizado. Por ejemplo, los compuestos heterocíclicos de azufre o nitrógeno pueden actuar frecuentemente como venenos del catalizador y, si están presentes, deben eliminarse antes de introducir la corriente de alimentación de etanol en la columna de destilación reactiva.

El acetato de etilo se puede producir a partir de etanol de acuerdo con las siguientes reacciones:



En el presente procedimiento, el etanol reacciona en una única columna de destilación reactiva continua que proporciona un tiempo de residencia suficiente para lograr una alta conversión de etanol. La Tabla 1 muestra el efecto de la presión sobre el punto de ebullición de los componentes puros y el azeótropo en la mezcla. El azeótropo entre etanol y acetato de etilo desaparece por encima de una presión de 13 atm.

Tabla 1: Punto de ebullición de los componentes de la reacción.

	Punto de ebullición, C					
	P = 1 atm	P = 5 atm	P = 10 atm	P = 20 atm	P = 30 atm	P = 40 atm
Hidrógeno	-161	-137,6	-123,7	-106,5	-94,3	-84,5
Acetaldehído	20,4	71,9	101,1	136,4	160,7	180
Etanol	78,3	125,2	150,2	179	198	212,7
Acetato de etilo	77	136	169,6	210,3	238,4	260,7
Azeótropo de etanol/acetato de etilo	71,7	123,5	150,1	Sin azeo	Sin azeo	Sin azeo

Se pueden usar mapas de la curva de residuos para indicar composiciones de productos factibles para columnas de destilación. En presencia de reacción junto con la separación, se pueden usar mapas de curvas de residuos reactivos para determinar los productos factibles de una columna de destilación reactiva. En la Figura 1 se muestran mapas de la curva de residuos reactivos a una presión de 1 atm y 5 atm, respectivamente. Los nodos estables en el diagrama son etanol y acetato de etilo, y, por lo tanto, es posible diseñar una columna de destilación reactiva donde se puede obtener etanol o acetato de etilo como producto del fondo. El hidrógeno es un nodo inestable en el diagrama y se puede obtener como el destilado. El acetaldehído y el azeótropo etanol/acetato de etilo son puntos de silla en el diagrama.

En la Figura 2 se muestran mapas de la curva de residuos reactivos a presiones de 10 atm y 20 atm, respectivamente. El mapa de la curva de residuos reactivos para cualquier presión por encima de 20 atm es esencialmente idéntico al mapa de la curva de residuos reactivos a 20 atm.

En vista de los mapas de residuos reactivos analizados anteriormente, se ha diseñado un conjunto de sistemas de destilación reactiva efectivos para producir acetato de etilo de alta pureza a partir de etanol. La columna de destilación reactiva puede tener ubicaciones de alimentación únicas o múltiples.

Configuraciones de la columna de destilación reactiva

Tal como se ha indicado anteriormente, la columna de destilación reactiva está configurada para la deshidrogenación de etanol con la formación de acetato de etilo. La reacción se realiza pasando la corriente de alimentación de etanol sobre un catalizador de deshidrogenación en condiciones en las que se forma acetato de etilo y el hidrógeno y el acetato de etilo se retiran como productos de la parte superior y del fondo, respectivamente. Dicho producto conduce la termodinámica del procedimiento hacia los productos deseados. Como ejemplo de una columna de destilación reactiva útil, una columna de destilación reactiva con una única alimentación de etanol, tal como se muestra esquemáticamente en la Figura 3, puede producir hidrógeno como destilado y acetato de etilo como producto de fondo. La columna 10 contiene una zona de catalizador generalmente central 12, y normalmente incluirá una etapa superior o una sección de rectificación no reactiva 13 y una sección de estado inferior o de extracción no reactiva 15. La alimentación de etanol 14 se alimenta comúnmente a la parte media de la columna de destilación reactiva. El destilado eliminado en la parte superior de la columna se pasa a través de un condensador parcial 16, y el hidrógeno se separa de los componentes de menor punto de ebullición en el tanque de reflujo 18. Los componentes de menor punto de ebullición condensados (es decir, el reflujo) pueden volver a la columna para una reacción adicional y/o separación. El producto de fondo se puede pasar a través del recalentador 20, donde una parte del producto de fondo se evapora y se agrega de nuevo a la parte inferior de la columna. El reflujo de la columna y las relaciones de calentamiento se mantienen de modo que se obtiene acetato de etilo esencialmente puro como producto de fondo. El acetato de etilo y el hidrógeno se producen debido a la reacción sobre el catalizador de deshidrogenación. También se puede producir acetaldehído durante la reacción si la conversión de acetaldehído en acetato de etilo es incompleta.

Ejemplos de catalizadores útiles para la reacción pueden incluir metales y/u óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno, y mezclas de los mismos. En muchos casos, el material del catalizador será soportado, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, sílice, cromita o titanita.

Durante el funcionamiento, los reactivos y los productos fluyen a través del reactor/columna reaccionando y destilándose a lo largo de la longitud del reactor/columna. La eliminación del producto de hidrógeno, mediante destilación, preferentemente a los otros componentes a lo largo de la columna de destilación reactiva aumenta el grado de reacción. Además, la concentración de hidrógeno aumenta desde la parte media de la columna hacia la parte superior de la columna. A presiones de aproximadamente 13 bar o inferiores, a medida que se forma acetato de etilo a partir de los reactivos, se produce azeótropo entre acetato de etilo y etanol. El producto de vapor que sale de la parte superior de la columna de destilación reactiva puede contener etanol y acetaldehído además de hidrógeno.

Un condensador parcial 16 permite que el hidrógeno se elimine como un destilado, mientras que el acetaldehído y el etanol se reciclan de nuevo a la parte superior de la columna de destilación reactiva. Tal como se ha observado, el azeótropo de acetato de etilo y etanol desaparece por encima de una presión de 13 atm, lo que mejora el funcionamiento de la columna de destilación reactiva. La columna puede funcionar entre una presión de

5 aproximadamente 1 atm y aproximadamente 50 atm. El perfil de temperatura en la columna es dictado por el punto de ebullición de la mezcla a lo largo de la altura de la columna. Se puede lograr una alta conversión de etanol en productos mediante el flujo a contracorriente de reactivos y productos, además de superar el equilibrio de la reacción mediante la eliminación de los productos.

10 En la reacción pueden producirse aldehídos y cetonas tales como n-butiraldehído y butan-2-ona. Estos subproductos hierven a temperaturas próximas al punto de ebullición del acetato de etilo y pueden ser difíciles de separar del acetato de etilo. La Figura 4 muestra un esquema de procedimiento donde el producto de fondo de la columna de destilación reactiva ilustrada en la Figura 3 se envía a un reactor de hidrogenación 24 que contiene un catalizador de hidrogenación 26 con una coalimentación de hidrógeno 28. Un catalizador adecuado puede comprender metales y/u

15 óxidos de níquel, paladio, platino, rutenio, hierro, molibdeno, soportados sobre carbono, alúmina, sílice, cromita o titanita. Las impurezas de n-butiraldehído y butan-2-ona se hidrogenan y luego se pueden separar utilizando una columna de destilación. La salida del reactor de hidrogenación se puede enfriar en el condensador 30 antes de entrar en la columna de destilación 32. Se puede obtener acetato de etilo 36 con una pureza superior al 99 % en peso como producto de fondo de la columna de destilación. El hidrógeno no convertido y los subproductos hidrogenados se eliminan como un destilado 34, por ejemplo, para usarse como combustible. Esta columna de destilación funciona entre una presión de 1 atm y 50 atm.

En otra realización de la invención, la columna de destilación reactiva tiene dos alimentaciones. El etanol se alimenta a la parte superior de la columna (alimentación superior). El hidrógeno se alimenta a la parte inferior de la columna (alimentación inferior). En la Figura 5 se muestra un esquema para la columna de destilación reactiva de doble alimentación. Este sistema incluye la columna 40 que contiene el catalizador 42 en la zona de catalizador 44, y comúnmente incluirá una etapa superior o una sección de rectificación no reactiva 50 y una sección de estado inferior o sección de extracción no reactiva 52. En el sistema ilustrado, la alimentación de etanol 46 se distribuye en o cerca de la parte superior de la zona de catalizador 44, y la alimentación de hidrógeno 48 se distribuye en o cerca del fondo de la zona de catalizador 44. Debe reconocerse que las columnas se pueden diseñar con la localización de alimentación de etanol en otras ubicaciones, por ejemplo, dentro de la zona de catalizador, pero por encima de la alimentación de hidrógeno, tal como desde la mitad aproximada de la zona de catalizador hasta la parte superior de la columna. De manera similar, también pueden diseñarse columnas con la alimentación de hidrógeno en otras ubicaciones, por ejemplo, con la alimentación de hidrógeno desde la mitad aproximada de la zona de catalizador hasta el fondo de la columna o incluso más arriba dentro de la zona de catalizador, pero por debajo de la alimentación de etanol. Muy preferiblemente, las alimentaciones de etanol e hidrógeno se separan suficientemente para permitir que la hidrogenación del subproducto se complete sustancialmente antes de que el hidrógeno de la alimentación alcance concentraciones sustanciales de etanol que se está deshidrogenando. El etanol reacciona sobre el catalizador produciendo acetato de etilo e hidrógeno. Ejemplos de catalizadores pueden incluir metales y/u

40 óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno y mezclas de los mismos, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, sílice, cromita o titanita. Debido a las diferencias de punto de ebullición, el hidrógeno se mueve hacia la parte superior de la columna y el acetato de etilo se mueve hacia el fondo de la columna. El acetaldehído puede producirse durante la reacción y moverse de modo ascendente en la columna, y puede condensarse en un condensador parcial 54, pasar a través del tanque de reflujo 56 y reciclarse nuevamente a la zona de reacción. Una parte del arrastre inferior se extrae como corriente de producto de acetato de etilo 58, mientras que la parte restante se pasa a través del recalentador 60 para ser reciclada a la columna. El producto de hidrógeno 59 se extrae como destilado del tanque de reflujo 56. La corriente que pasa por el recalentador proporciona el efecto de evaporación necesario para hacer funcionar la columna.

50 Los subproductos tales como n-butiraldehído y butan-2-ona producidos en la reacción entran en ebullición cerca del acetato de etilo. La alimentación inferior de hidrógeno es útil en la hidrogenación de los subproductos para producir componentes que pueden separarse fácilmente del acetato de etilo. La relación de la alimentación de hidrógeno a la alimentación de etanol se puede ajustar de manera beneficiosa para minimizar la cantidad de subproductos con puntos de ebullición próximos, sin reducir excesivamente el acetato de etilo al etanol. El producto de hidrógeno de la reacción sale de la parte superior de la columna. La columna funciona entre una presión de aproximadamente 1 atm y aproximadamente 50 atm.

60 Tal como se ilustra esquemáticamente en la Figura 6, la columna de destilación reactiva 70 tiene dos alimentaciones y utiliza dos zonas de catalizador distintas, identificadas como una zona superior 72 que contiene Catalizador A 74 y una zona inferior de catalizador 76 que contiene Catalizador B 78. La alimentación de etanol 80 se alimenta a la parte superior de la columna (alimentación superior). La alimentación de hidrógeno 82 se alimenta a la parte inferior de la columna (alimentación inferior). El etanol reacciona sobre el catalizador superior (Catalizador A) produciendo acetato de etilo e hidrógeno. Ejemplos de catalizadores pueden incluir metales y/u óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno y mezclas de los mismos, soportados, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, sílice, cromita o titanita. Al igual que con

los diseños esquemáticos anteriores que se muestran, la columna normalmente incluirá una sección de rectificación no reactiva 71 y una sección de estado inferior o sección de extracción no reactiva 79.

Debido a las diferencias de punto de ebullición, el hidrógeno se mueve hacia la parte superior de la columna y el acetato de etilo se mueve hacia el fondo de la columna. El acetaldehído puede producirse durante la reacción y moverse de modo ascendente en la columna, y puede condensarse en el condensador 84 y reciclarse a la zona de reacción a través del tanque de reflujo 86. Subproductos como el n-butiraldehído y el butan-2-ona producidos en la reacción, entran en ebullición cerca de acetato de etilo. La alimentación de hidrógeno inferior es útil en la hidrogenación de los subproductos sobre el catalizador inferior (Catalizador B) para producir componentes que pueden separarse fácilmente del acetato de etilo. Ejemplos de catalizadores de hidrogenación (Catalizador B) pueden comprender metales y/u óxidos de níquel, paladio, platino, rutenio, hierro, molibdeno y/o mezclas de los mismos soportados, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, sílice, cromia o titania. El producto de hidrógeno de la reacción sale de la parte superior de la columna. Puede ser necesaria una purificación posterior del acetato de etilo para eliminar los subproductos hidrogenados del acetato de etilo, por ejemplo, usando una columna de destilación como la que se muestra en la Figura 4 como columna de destilación 32. La columna funciona entre una presión de aproximadamente 1 atm y aproximadamente 50 atm.

En los sistemas de alimentación doble descritos anteriormente, la alimentación de hidrógeno debe estar a un nivel suficientemente bajo que no afecte significativamente de manera adversa a la deshidrogenación de etanol en la zona superior, mientras que sea eficaz para hidrogenar los subproductos indeseables con puntos de ebullición próximos. Las velocidades de alimentación de hidrógeno se pueden ajustar empíricamente para optimizar este equilibrio. Comúnmente, la relación de la mezcla de producto:hidrógeno estará en un intervalo de relación molar de aproximadamente 500:1 a 1:1, más comúnmente de aproximadamente 500:1 a 10:1 o 500:1 a 100:1.

Los reactores laterales conectados a una columna de destilación reactiva aumentan la retención del catalizador para mejorar la conversión del reactivo. En el concepto de reactor lateral, la alimentación del reactor se retira de la columna de destilación y el efluente del reactor se devuelve a la misma columna. La cantidad adecuada de catalizador se dispone más fácilmente en un sistema de reactor lateral donde se pueden usar los tipos de reactor tradicionales y las estructuras de catalizador. Además, las condiciones de reacción dentro del reactor lateral, tales como la temperatura, pueden ajustarse independientemente de las que prevalecen en la columna de destilación mediante un intercambio de calor apropiado.

Los esquemas para una columna de destilación reactiva de reactor lateral con un solo catalizador se muestran en la Figura 7. Sin embargo, se muestra un solo reactor lateral, mientras que se pueden usar múltiples reactores laterales a lo largo de la columna de destilación reactiva. La Figura 7 (a) muestra una configuración en la que la alimentación 93 al reactor lateral es en dirección ascendente y en fase de vapor. La salida del reactor lateral 94 es la corriente 95 que se envía de nuevo a la columna de destilación en cualquier ubicación en la columna sobre la ubicación de la alimentación 93. La Figura 7 (b) muestra una configuración en la que la alimentación 96 al reactor lateral es en dirección descendente y en fase líquida. La salida del reactor lateral 97 es la corriente 98 que se envía de nuevo a la columna de destilación en cualquier ubicación en la columna debajo de la ubicación de la alimentación 96. Cada uno de los reactores laterales 94 y 97 contiene un catalizador para la conversión de etanol en acetato de etilo. Ejemplos de catalizadores pueden incluir metales y/u óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno y mezclas de los mismos, soportados, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, sílice, cromia o titania.

En la Figura 8 se muestran los esquemas para una destilación reactiva de reactor lateral con dos alimentaciones y utilizando dos zonas de catalizador distintas. Se muestra un único reactor lateral para cada zona de catalizador en la columna de destilación reactiva, sin embargo, se pueden usar múltiples reactores laterales a lo largo de la columna de destilación reactiva para cada zona de catalizador. La Figura 8 (a) muestra una configuración en la que la alimentación de la zona superior 99 al reactor lateral 100 es en dirección ascendente y en fase de vapor. La alimentación de la zona inferior 102 a otro lado del reactor 103 también es en dirección ascendente y en fase de vapor. La salida del reactor lateral 100 es la corriente 101 que se envía de nuevo a la columna de destilación en cualquier ubicación en la columna sobre la ubicación de la alimentación 99. La salida del reactor lateral 103 es la corriente 104 que se envía de nuevo a la columna de destilación en cualquier ubicación en la columna sobre la ubicación de la alimentación 102. La Figura 8 (b) muestra una configuración donde la alimentación de la zona superior 105 al reactor lateral 106 es en dirección descendente y en fase líquida. La alimentación de la zona inferior 108 a otro lado del reactor 109 también es en dirección descendente y en fase líquida. La salida del reactor lateral 106 es la corriente 107 que se envía de vuelta a la columna de destilación en cualquier ubicación en la columna debajo de la ubicación de la alimentación 105. La salida del reactor lateral 109 es la corriente 110 que se envía de nuevo a la columna de destilación en cualquier ubicación en la columna debajo de la ubicación de la alimentación 108. Ejemplos de catalizadores para los reactores laterales 100 y 106 pueden incluir metales y/u óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno y mezclas de los mismos, soportados, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, sílice, cromia o titania. Ejemplos de catalizadores de hidrogenación para los reactores laterales 103 y 109 pueden comprender metales y/u óxidos de níquel, paladio, platino, rutenio, hierro, molibdeno y mezclas de los mismos soportados, por ejemplo, sobre carbono, alúmina, sílice, cromia o titania.

Producción de formiato de metilo a partir de metanol

Además del uso de los sistemas y procedimientos descritos en el presente documento para la conversión de etanol en acetato de etilo, esos sistemas también pueden usarse en procedimientos con metanol como alimentación en lugar de etanol, con la producción de formiato de metilo y H₂ como productos de acuerdo con siguiente fórmula:



Un sistema y un procedimiento de este tipo pueden utilizar selecciones de los catalizadores indicados para su uso con la alimentación de etanol. Los productos pueden retirarse de manera similar a la descrita para el procedimiento de etanol a acetato de etilo.

Ejemplos

15 Ejemplo 1: Producción de acetato de etilo a partir de etanol

Se utiliza una columna de destilación de 10 cm de diámetro, que se ha convertido en adiabática al calentar las carcasas con temperaturas controladas de tal manera que se reproduce el gradiente de temperatura en la columna. Sobre una altura de 3,5 m, la columna comprende una zona de rectificación con 8 etapas cada una con una celda catalítica que consiste en un recipiente cilíndrico con un fondo plano. El fondo del recipiente está equipado con una rejilla para retener el catalizador y también puede actuar como un distribuidor de gas y líquido. La zona de extracción consta de 12 etapas, también con celdas que contienen catalizador. Se considera que la sección de rectificación está por encima de la etapa de alimentación y la sección de extracción se considera que está por debajo de la etapa de alimentación. Cada celda de catalizador contiene 5 % en peso de óxido de cobre sobre sílice. El etanol 200 de prueba se alimenta a la 13ª etapa de la columna, comenzando desde el fondo.

La columna se regula estableciendo una relación de reflujo que es igual a 2,5 y controlando la temperatura de la base a 211 °C y la presión absoluta a 20 bar. La corriente de reflujo es principalmente etanol con pequeñas cantidades de acetaldehído. En condiciones estabilizadas, una corriente de fondo y una corriente de destilado se recogen con rendimientos respectivos de aproximadamente 170 g/h y 4 g/h. El producto de fondo proporciona una pureza de acetato de etilo del 98,5 % con pequeñas cantidades de n-butiraldehído y butan-2-ona.

Ejemplo 2: hidrogenación selectiva de n-butiraldehído y butan-2-ona

35 La hidrogenación selectiva de n-butiraldehído y butan-2-ona en presencia de acetato de etilo se llevó a cabo sobre un catalizador de hidrogenación. El reactor se llenó con 20 g de Pd al 0,1 % en peso sobre catalizador de sílice. Antes de la reacción de hidrogenación selectiva, el catalizador se redujo a una temperatura de 250 °C durante 30 minutos. La reducción del catalizador se realizó a la presión atmosférica mediante la distribución de hidrógeno utilizando un controlador de flujo másico. Al final de este procedimiento, el catalizador se redujo completamente.

40 El producto de fondo de la columna de destilación reactiva, cuya composición se proporciona en la Tabla 2, se introdujo en un calentador a una velocidad de 30 g/h y se mezcló con hidrógeno antes de la admisión al reactor de hidrogenación selectiva. El producto de reacción se enfrió utilizando un condensador encamisado y el condensado líquido se analizó mediante cromatografía de gases. Los resultados se resumen en la Tabla 2, mostrando n-butiraldehído y butan-2-ona reducidos a niveles de traza.

Tabla 2: Productos y alimentación de hidrogenación

Temperatura	250 °C	
Presión	20 atm	
	% en peso	
Componente	Alimentación	Productos
Acetato de etilo	93	92,9
Etanol	2	2,1
Iso-propanol	3	3
n-butiraldehído	1,5	traza
butan-2-ona	0,5	traza
2-butanol	0	0,48
n-butanol	0	1,52

Un experto en la materia apreciaría fácilmente que la presente invención está bien adaptada para obtener los fines y ventajas mencionados, así como los inherentes a los mismos. Los procedimientos, variaciones y composiciones descritas en el presente documento como representativos actuales de realizaciones preferidas se proporcionan a modo de ejemplo y no pretenden ser limitativos del alcance de la invención. A los expertos en la materia se les ocurrirán cambios y otros usos que están comprendidos dentro de la invención y están definidos por el alcance de las reivindicaciones.

Será fácilmente evidente para un experto en la materia que se pueden realizar diversas sustituciones y modificaciones a la invención descrita en el presente documento sin apartarse del alcance de la invención según se define en las siguientes reivindicaciones.

La invención descrita a modo ilustrativo en el presente documento puede ponerse en práctica de manera apropiada en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones que no se describen específicamente en el presente documento. Así, por ejemplo, en cada caso en el presente documento, cualquiera de los términos "que comprende", "que consiste esencialmente en" y "que consiste en", puede ser reemplazado por cualquiera de los otros dos términos. Los términos y expresiones que se han empleado se usan como términos de descripción y no de limitación, y no hay intención de que en el uso de tales términos y expresiones se excluyan los equivalentes de las características mostradas y descritas o partes de los mismos, y se reconoce que varias modificaciones son posibles dentro del alcance de la invención reivindicada. Por lo tanto, debe entenderse que, aunque la presente invención ha sido específicamente divulgada por las realizaciones preferidas y características opcionales, los expertos en la materia pueden recurrir a la modificación y variación de los conceptos divulgados en el presente documento, y que se considera que tales modificaciones y variaciones están dentro del alcance de la presente invención según se define en las reivindicaciones adjuntas.

Además, cuando las características o los aspectos de la invención se describen en términos de grupos de Markush u otro grupo de alternativas, los expertos en la materia reconocerán que la invención también se describe en términos de cualquier elemento individual o subgrupo de elementos del grupo Markush u otro grupo.

También, a menos que se indique lo contrario, cuando se proporcionan varios valores numéricos o puntos finales de intervalo de valores para las realizaciones, las realizaciones adicionales se describen tomando 2 valores diferentes como puntos finales de un intervalo o tomando dos puntos finales de intervalos diferentes de intervalos especificados como puntos finales de un intervalo adicional. Tales intervalos también están dentro del alcance de la invención descrita. Además, la especificación de un intervalo numérico que incluye valores mayores que uno incluye una descripción específica de cada valor entero dentro de ese rango.

Por lo tanto, las realizaciones adicionales están dentro del alcance de la invención según se define en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de destilación reactiva para producir acetato de etilo a partir de etanol, que comprende:
deshidrogenación de etanol sobre un catalizador en una columna de destilación reactiva, en donde el acetato de etilo se elimina durante el procedimiento de destilación como un producto líquido de fondo y el hidrógeno se elimina durante el procedimiento de destilación como un producto superior gaseoso.
2. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 1, donde:
la columna de destilación reactiva comprende:
el catalizador localizado generalmente de manera en la columna, donde el catalizador comprende un catalizador de deshidrogenación;
una alimentación de etanol que alimenta el etanol en la columna de modo que pasa sobre el catalizador de deshidrogenación;
un paso de eliminación de hidrógeno gaseoso del producto superior, donde el hidrógeno se elimina a través del paso de eliminación de hidrógeno gaseoso del producto superior; y
un paso de eliminación de acetato de etilo líquido del producto de fondo, donde el acetato de etilo se elimina a través del paso de eliminación del acetato de etilo líquido del producto de fondo.
3. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 1, que comprende, además:
hidrogenación de contaminantes en el producto líquido de fondo y separación de los contaminantes hidrogenados del acetato de etilo.
4. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 2, que comprende además un catalizador de hidrogenación posicionado para entrar en contacto con el producto líquido después del paso sobre el catalizador de deshidrogenación.
5. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde el acetato de etilo comprende al menos un 95 % de acetato de etilo.
6. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 1, donde se usa una alimentación única de etanol.
7. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 2, donde la alimentación química a la columna de destilación reactiva es una única alimentación de etanol.
8. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 7, donde la columna de destilación reactiva contiene una zona de catalizador de deshidrogenación y la alimentación única de etanol se distribuye en la columna dentro de la zona de catalizador.
9. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, que comprende una o más de las siguientes características:
a) donde la columna de destilación reactiva contiene una zona de catalizador de deshidrogenación generalmente central y la alimentación única de etanol se distribuye en la columna por encima o cerca de la parte superior de la zona de catalizador;
b) donde la columna de destilación reactiva contiene una zona de catalizador de deshidrogenación generalmente central y la alimentación única de etanol se distribuye en la columna debajo o dentro de la zona de catalizador;
c) donde la columna de destilación reactiva contiene una zona de catalizador de deshidrogenación generalmente central y la alimentación única de etanol se distribuye a la columna en el tercio medio de la zona de catalizador.
10. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, donde el catalizador de deshidrogenación comprende un material catalizador seleccionado del grupo que consiste en metales y/u óxidos de cobre, rutenio, rodio, platino, paladio, renio, plata, cadmio, zinc, oro, talio, manganeso, aluminio, cromo, níquel, hierro, molibdeno y mezclas de los mismos.
11. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 10, donde el material catalizador del catalizador de deshidrogenación está en un soporte seleccionado del grupo que consiste en carbono, alúmina, sílice, cromita y titanita.
12. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, que comprende además un reactor de hidrogenación que comprende un catalizador de hidrogenación, donde el n-butiraldehído y el butan-2-ona, si están presentes, están hidrogenados.
13. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 12, donde el catalizador de hidrogenación comprende un material catalizador seleccionado del grupo que consiste en metales y/u óxidos de níquel, paladio, platino, rutenio, hierro, molibdeno y mezclas de los mismos, y donde el material del catalizador de hidrogenación es

soportado sobre un material de soporte seleccionado del grupo que consiste en carbono, alúmina, sílice, cromia y titanía.

5 14. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 12, que comprende además una columna de separación que recibe el producto del reactor de hidrogenación, donde el n-butanol y el 2-butanol se separan del acetato de etilo.

10 15. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde las alimentaciones dobles de etanol e hidrógeno se alimentan a la columna de destilación reactiva, y donde la alimentación de etanol está por encima de la alimentación de hidrógeno, y donde la columna de destilación reactiva comprende una zona de catalizador de deshidrogenación y la alimentación de etanol está por encima o cerca de la parte superior de la zona de catalizador de deshidrogenación y la alimentación de hidrógeno está por debajo o cerca del fondo de la zona de catalizador de deshidrogenación.

15 16. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 15, donde la columna de destilación reactiva comprende además una zona de catalizador de hidrogenación por debajo de la zona de catalizador de deshidrogenación, y la alimentación de hidrógeno está por debajo, cerca del fondo, o dentro de la zona de catalizador de hidrogenación.

20 17. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 15, donde la columna de destilación reactiva comprende una zona de catalizador de deshidrogenación y la alimentación de etanol está por encima o dentro de la zona de catalizador de deshidrogenación y la alimentación de hidrógeno está por debajo o dentro de la zona de catalizador de deshidrogenación, y donde la destilación reactiva la columna comprende además una zona de catalizador de hidrogenación por debajo de la zona de catalizador de deshidrogenación, y la alimentación de hidrógeno está por debajo o dentro de la zona de catalizador de hidrogenación.

25 18. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 15, donde la relación molar de etanol:hidrógeno para la alimentación doble es de 1:10 a 1000:1.

30 19. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la destilación reactiva se realiza a una presión de 1 bar a 50 bar.

35 20. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde el número de etapas o el número de equivalentes de altura de una placa teórica (HETP) es de 2 a 100.

40 21. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 2, que comprende además al menos un reactor lateral que aumenta el tiempo de reacción.

45 22. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 2, que comprende, además:
 extraer un primer fluido de la columna de destilación reactiva durante la destilación, donde el primer fluido comprende etanol;
 poner en contacto el primer fluido con un segundo catalizador de deshidrogenación en un reactor lateral;
 producir un producto de reacción que comprende acetato de etilo en respuesta al contacto del primer fluido con el segundo catalizador de deshidrogenación en el reactor lateral; e
 introducir el acetato de etilo en la columna de destilación reactiva del reactor lateral durante la destilación.

50 23. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 22, que comprende, además:
 poner en contacto un segundo fluido extraído de la columna de destilación reactiva con un tercer catalizador en un segundo reactor lateral, en el que el tercer catalizador comprende un catalizador de deshidrogenación o un catalizador de hidrogenación.

55 24. Procedimiento de destilación reactiva según la reivindicación 22, donde el reactor lateral aumenta la retención del catalizador para mejorar la conversión de etanol.

60 25. Procedimiento de destilación reactiva para producir formiato de metilo a partir de metanol, que comprende:
 Deshidrogenación del metanol sobre un catalizador en una columna de destilación reactiva, donde el formiato de metilo se elimina durante el procedimiento de destilación como un producto líquido de fondo y el hidrógeno se elimina durante el procedimiento de destilación como un producto superior gaseoso.

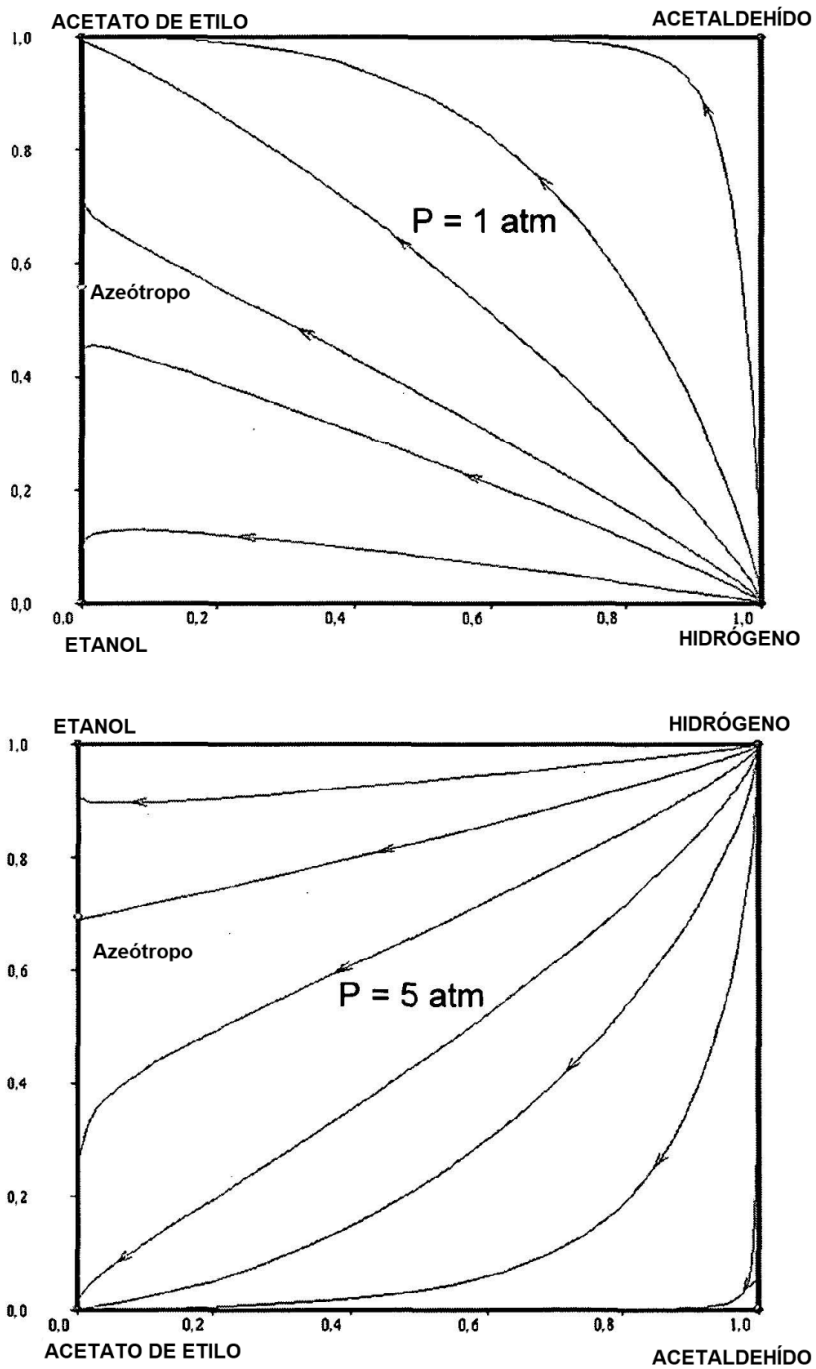


Figura 1: Mapas de la curva de residuo reactivo a presiones de 1 atm y 5 atm.

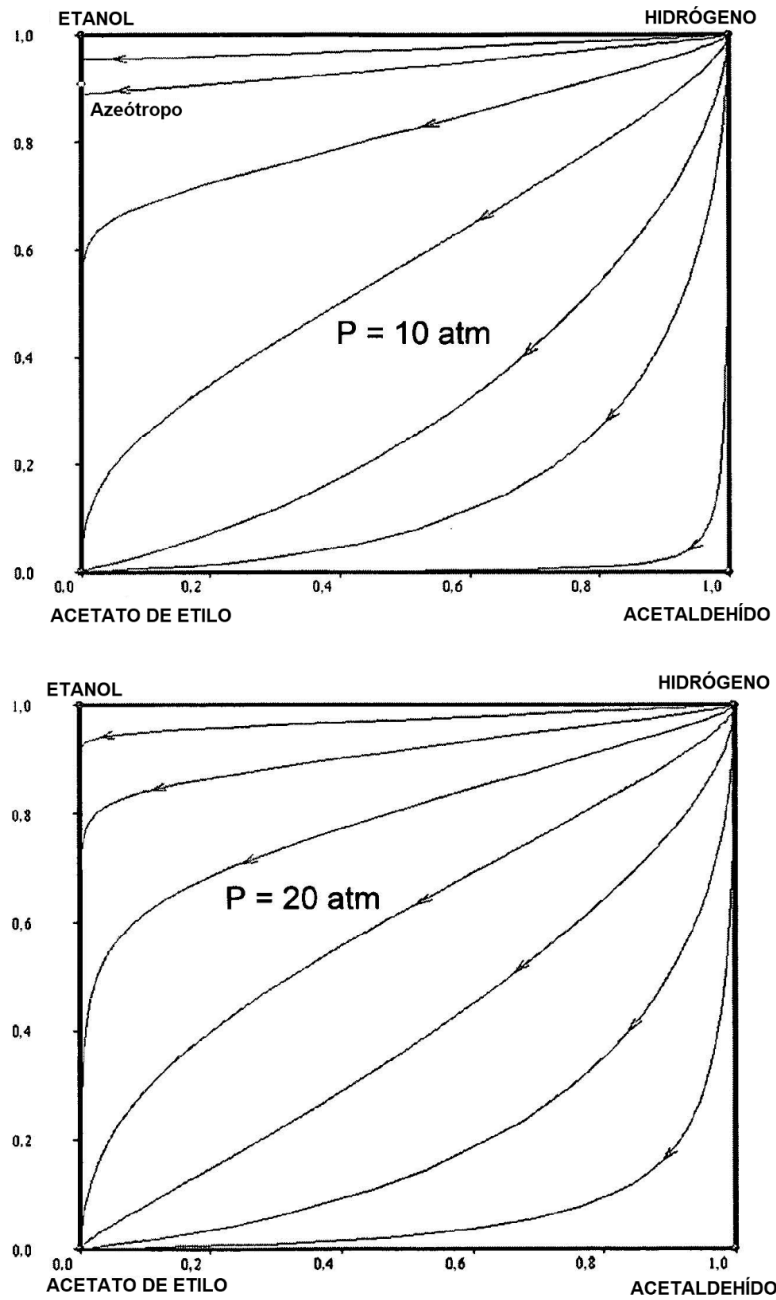


Figura 2: Mapas de la curva de residuo reactivo a presiones de 10 atm y 20 atm.

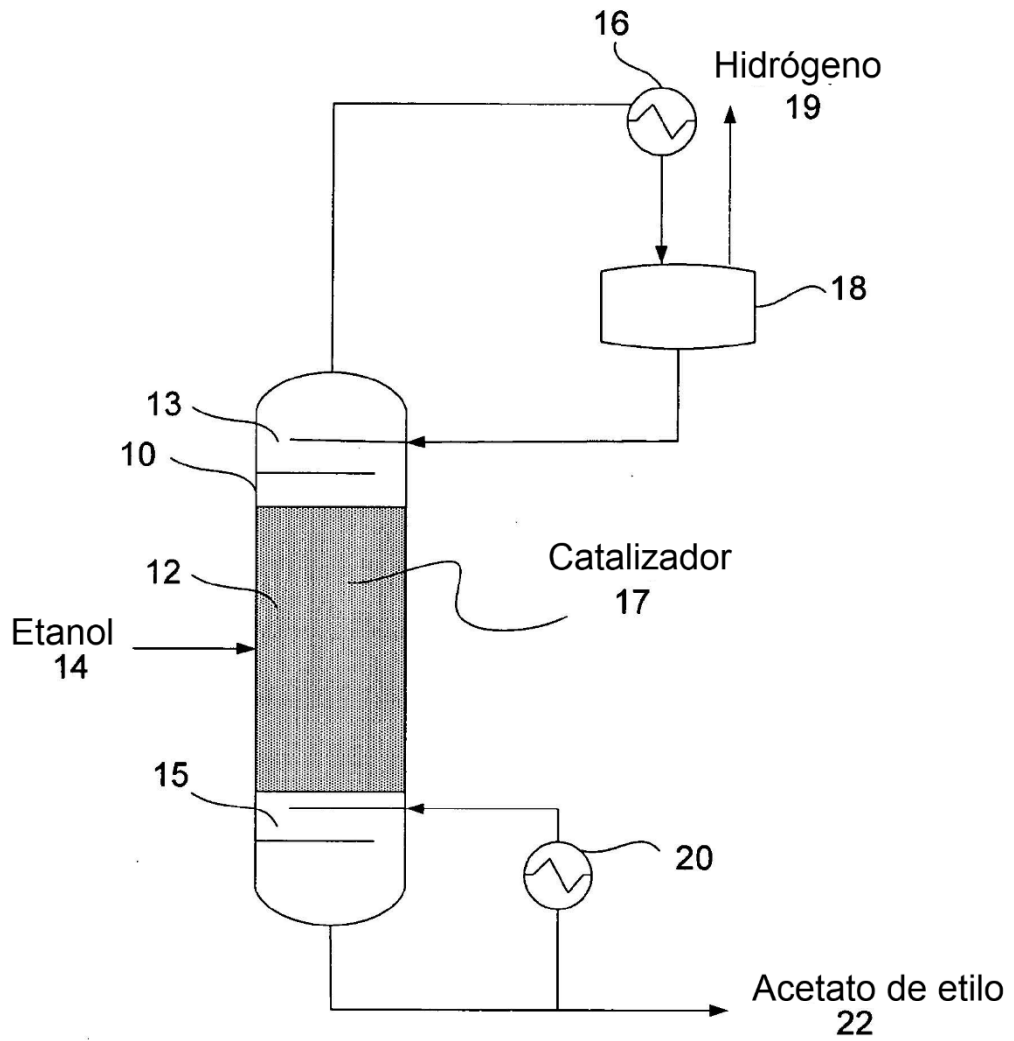


Figura 3: Esquema de la columna de destilación reactiva de alimentación única.

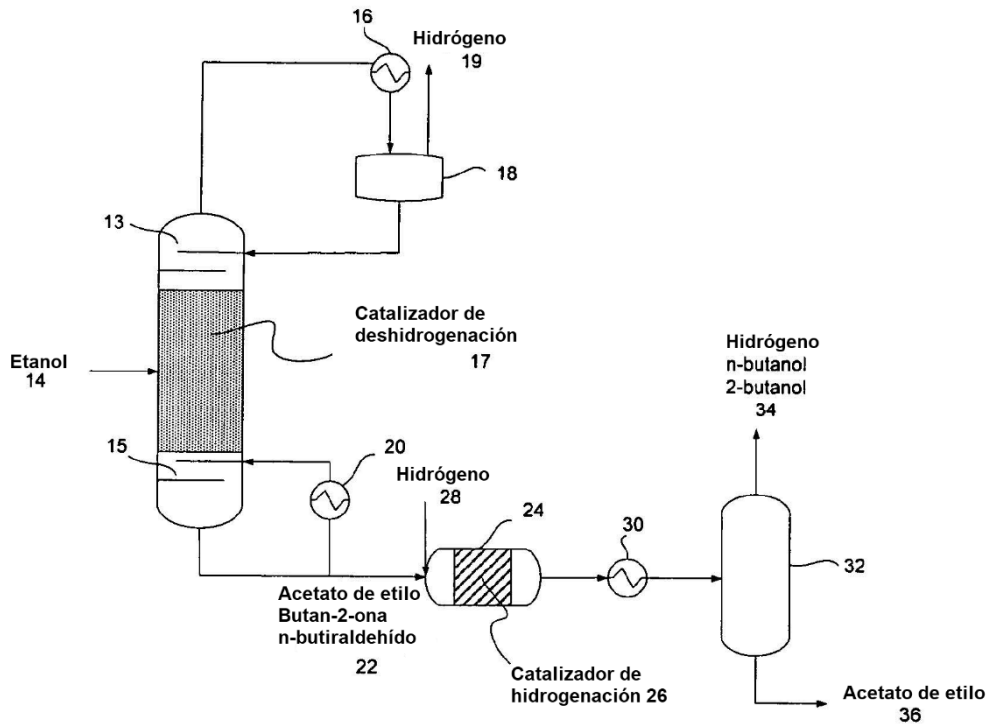


Figura 4: Esquema de un sistema de destilación reactiva con posterior hidrogenación del producto.

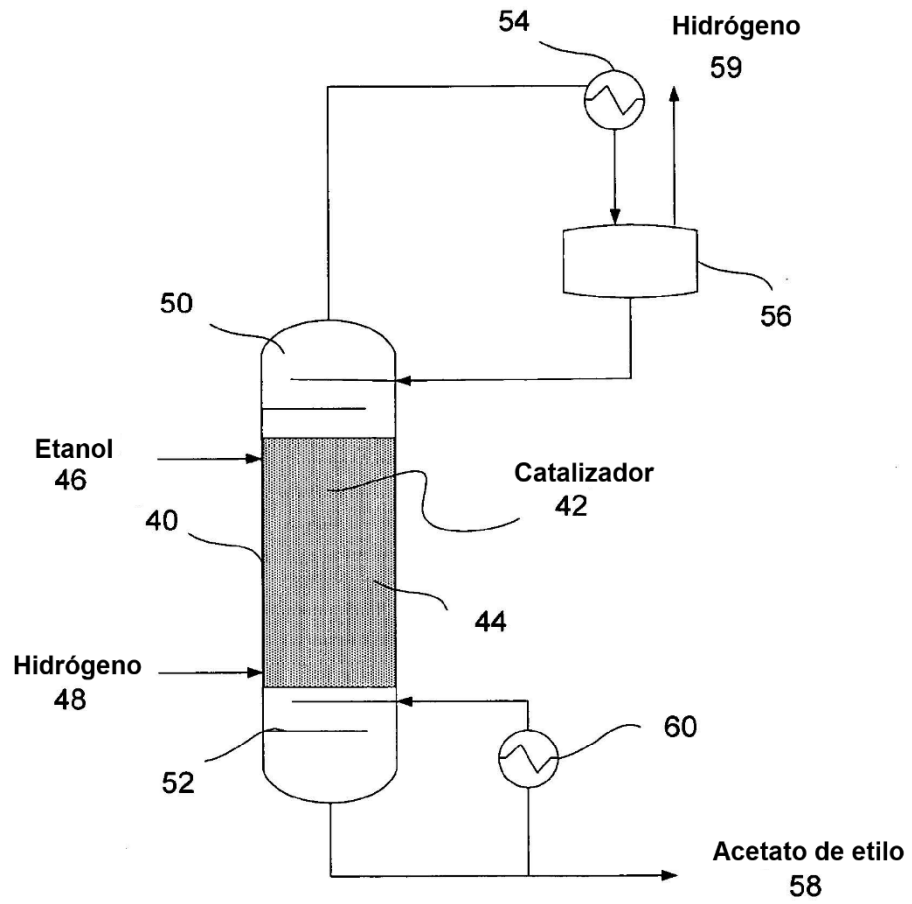


Figura 5: Esquema de la columna de destilación reactiva de doble alimentación con una alimentación superior de etanol y una alimentación inferior de hidrógeno.

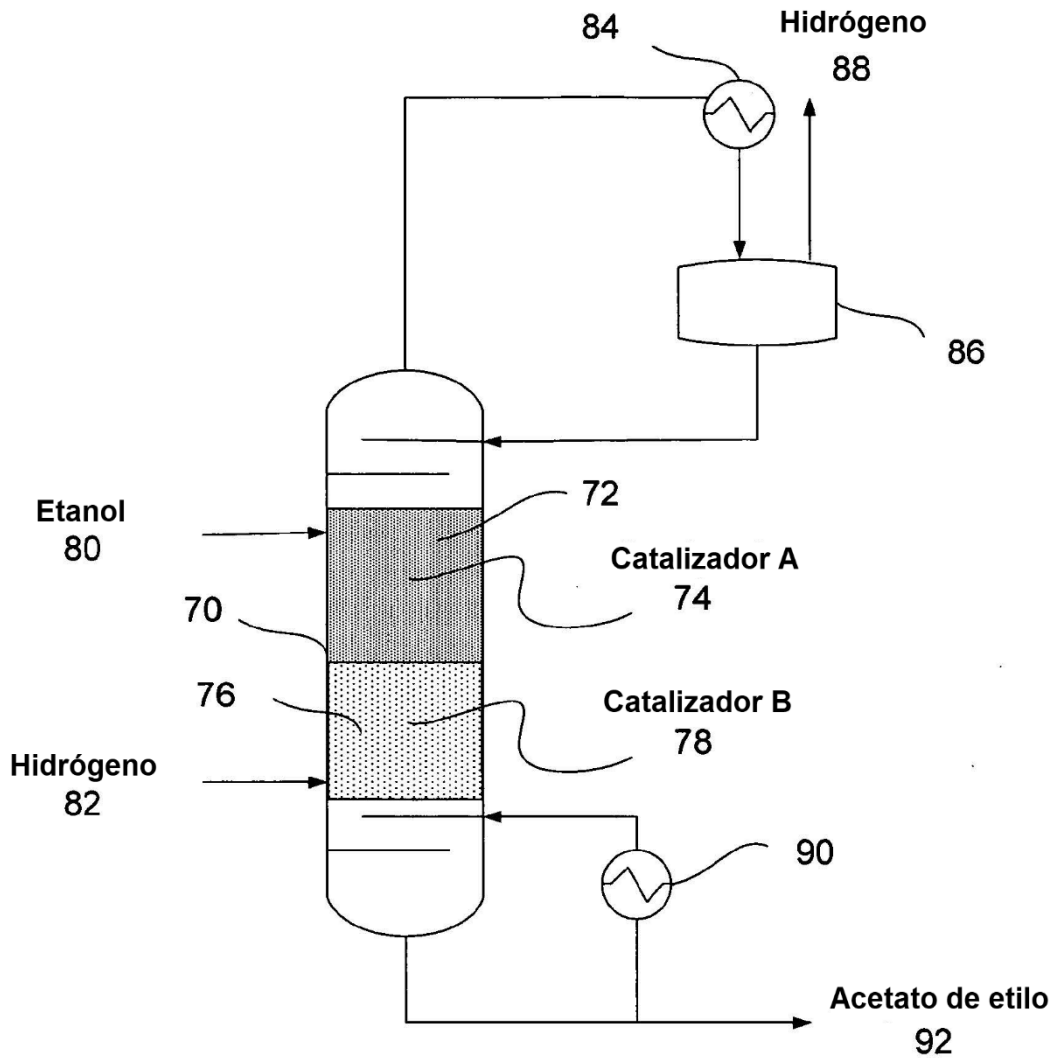


Figura 6: Esquema de la columna de destilación reactiva de doble alimentación utilizando lechos de catalizador doble con una alimentación superior de etanol y una alimentación inferior de hidrógeno.

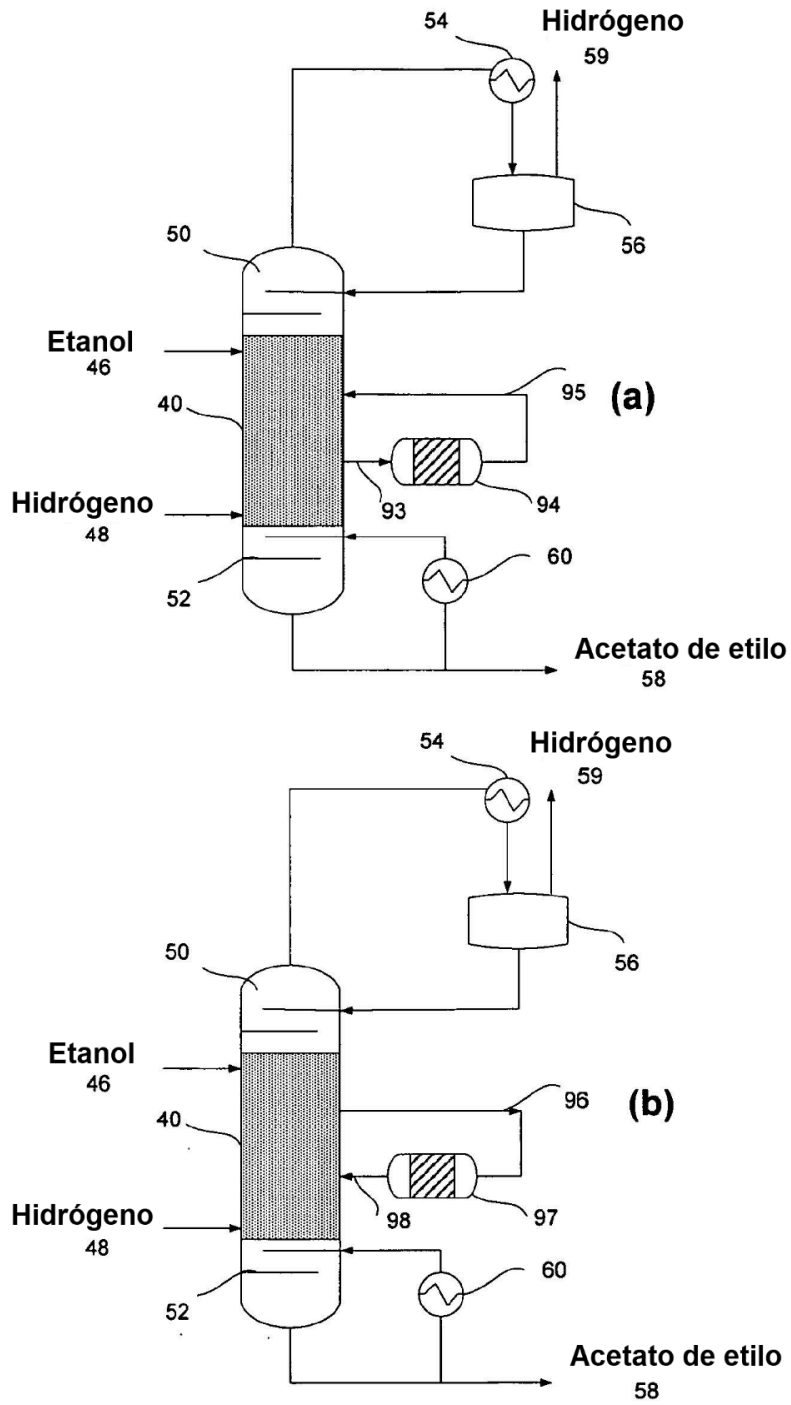


Figura 7: Configuración del reactor lateral (a) alimentación de flujo ascendente al reactor lateral (b) alimentación de flujo descendente al reactor lateral.

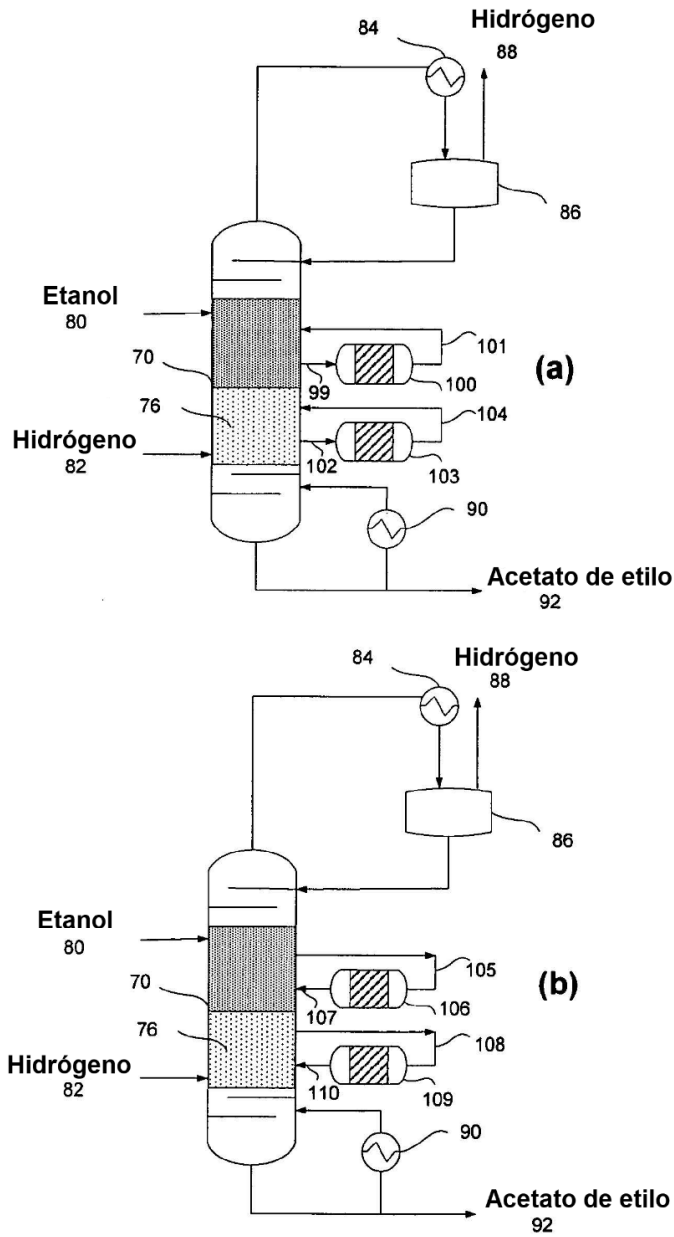


Figura 8: Configuración del reactor lateral doble (a) alimentación de flujo ascendente a múltiples reactores laterales (b) alimentación de flujo descendente a múltiples reactores laterales.