

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 019**

51 Int. Cl.:

C07C 39/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.12.2014 PCT/EP2014/079306**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.07.2015 WO15097285**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.12.2014 E 14827450 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019 EP 3087048**

54 Título: **Proceso para la preparación de alcoholes superiores a partir de alcoholes inferiores por condensación de Guerbet**

30 Prioridad:

**27.12.2013 EP 13382570
27.12.2013 EP 13382572
27.12.2013 EP 13382573
27.12.2013 EP 13382574**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.11.2019

73 Titular/es:

**ABENGOA BIOENERGÍA NUEVAS
TECNOLOGÍAS, S. A. (100.0%)
C/ Energía Solar, 1, Campus Palmas Altas
41014 Sevilla, ES**

72 Inventor/es:

**SANZ YAGUE, JUAN LUIS;
MARTINEZ PEREZ, JOSE DAVID;
PENA GOMEZ, YOLANDA;
REYES VALLE, CARMEN MARIA y
RAMOS SANCHEZ, MARIO**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 732 019 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

Proceso para la preparación de alcoholes superiores a partir de alcoholes inferiores por condensación de Guerbet

5 **Antecedentes de la invención**

El campo de la invención se refiere en general a procesos para la preparación de alcoholes superiores a partir de alcoholes inferiores mediante condensación de Guerbet.

10 El etanol es el principal biocombustible líquido fabricado en todo el mundo. Sin embargo, todavía hay muchos problemas asociados con el uso de combustible de etanol en motores de combustión interna, incluida su solubilidad en agua, corrosividad y las diferencias en sus propiedades de combustible en comparación con la gasolina. Para superar las desventajas del etanol como combustible, se puede llevar a cabo la condensación catalítica de alcoholes inferiores (por ejemplo, etanol) a alcoholes superiores (por ejemplo, *n*-butanol). En comparación con el etanol, el *n*-butanol tiene varias ventajas. Por ejemplo, el *n*-butanol se puede quemar en los motores de gasolina existentes sin prácticamente ninguna modificación del motor o del automóvil y tiene un mayor contenido de energía y una mayor relación de aire a combustible. Así, el *n*-butanol un excelente sustituto ecológico para la gasolina.

20 El *n*-butanol se puede obtener por medio de la conocida reacción de Guerbet, que permite convertir catalíticamente un alcohol de bajo peso molecular (por ejemplo, etanol) en un alcohol lineal o ramificado con un peso molecular más alto. Las principales desventajas asociadas con la reacción de Guerbet son la producción de agua, que debe eliminarse del medio de reacción para favorecer la formación de los compuestos deseados; la producción de productos secundarios que incluyen aldehídos, alcoholes no deseados y ácidos carboxílicos; y selectividad limitada hacia el *n*-butanol, conversión limitada de etanol y bajo rendimiento concomitante de butanol.

25 La patente EP 2221289 describe en general un proceso para formar butanol poniendo en contacto etanol con un catalizador que comprende un metal de transición y un ligando de fosfina en presencia de una base. La patente EP 2221289 no describe la recuperación y reutilización del hidrógeno, el control de la proporción de hidrógeno a etanol, el control de la proporción de agua a etanol, el control de la proporción de acetaldehído a etanol, o catalizadores de óxido de metal de Guerbet.

30 El documento WO91/04242 describe en general un proceso para preparar alcoholes superiores poniendo en contacto alcoholes inferiores que tienen de 4 a 22 átomos de carbono con un cocatalizador de metal en presencia de una base. El documento WO91/04242 no describe la recuperación y la reutilización del hidrógeno, el control de la proporción de hidrógeno a etanol, el control de la proporción de agua a etanol, o catalizadores de óxido de metal de Guerbet.

35 Por lo tanto, existe una necesidad de procesos mejorados para la generación de alcoholes superiores por condensación de Guerbet de alcoholes inferiores.

40

Breve descripción de la invención

45 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso continuo para preparar *n*-butanol. El proceso comprende formar una mezcla de reacción que comprende etanol, hidrógeno, agua y acetaldehído, la mezcla de reacción que comprende una relación molar de hidrógeno a etanol de 0,1:1 a aproximadamente 5:1, una relación molar de acetaldehído a etanol de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,1:1, y una relación molar de agua a etanol de menos de aproximadamente 0,05:1. La mezcla de reacción se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho de catalizador fijo a una temperatura de reacción de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 450 °C y una presión de reacción de aproximadamente 1 MPa absoluto (10 bara) a aproximadamente 20 MPa absoluto (200 bara) para formar una corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol. El rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 35 % y la selectividad hacia el *n*-butanol es de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 95 %.

55 En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un proceso continuo para preparar *n*-butanol. El proceso comprende formar una mezcla de reacción que comprende (i) una fuente de etanol que comprende etanol recuperado y etanol fresco, (ii) una fuente de hidrógeno que comprende hidrógeno recuperado y (iii) acetaldehído recuperado. La mezcla de reacción se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho de catalizador fijo para formar una corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol, hidrógeno, etanol, agua, acetaldehído y acetato de etilo. La corriente de producto del reactor se fracciona para formar (i) una primera corriente de gas de cabeza que comprende el hidrógeno recuperado y el acetaldehído recuperado, (ii) una primera corriente de condensado de cabeza que comprende etanol, agua, acetaldehído y acetato de etilo, y (iii) una primera corriente de fondo que comprende *n*-butanol. La primera corriente de cabeza se fracciona para formar una segunda corriente de cabeza enriquecida en acetaldehído y acetato de etilo y una segunda corriente de fondo que comprende etanol, agua y solo cantidades traza de acetaldehído y acetato de etilo. La segunda corriente de fondo se fracciona para formar el etanol recuperado, el etanol recuperado tiene un

65

contenido de agua reducido en comparación con la segunda corriente de fondo, y la primera corriente de fondo se fracciona para aislar *n*-butanol.

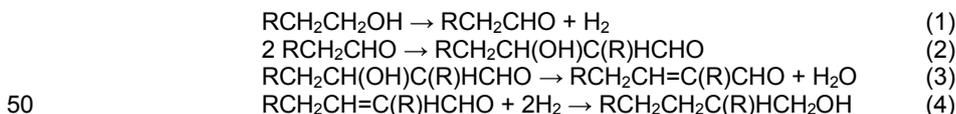
5 En otro aspecto de la presente divulgación, se proporciona un proceso continuo para preparar *n*-butanol. El proceso comprende añadir una mezcla de reacción que comprende etanol y acetaldehído a un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho de catalizador fijo. La mezcla de reacción se añade en una sección de alimentación del reactor, la sección de alimentación del reactor definida por un primer sitio de adición de la mezcla de reacción y un último sitio de adición de la mezcla de reacción ubicados a lo largo de una longitud del reactor, la sección del reactor desde el primer sitio de adición de la mezcla de reacción al último sitio de adición de la mezcla de reacción que es la sección de alimentación del reactor. La mezcla de reacción se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en el reactor a una temperatura de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 450 °C y una presión de aproximadamente 1 MPa absoluto (10 bara) a aproximadamente 20 MPa absoluto (200 bara) para formar una corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol. La relación molar promedio de acetaldehído a etanol en la mezcla de reacción en la sección de alimentación del reactor es de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,05:1 y el perfil de concentración de acetaldehído en la sección de alimentación del reactor es tal que la relación molar de acetaldehído a etanol en cualquier región de la sección de alimentación del reactor no difiere en más del 50 % de la relación molar promedio de acetaldehído a etanol en la sección de alimentación del reactor. El rendimiento de *n*-butanol basado en etanol en la corriente de producto del reactor es de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 35 %, y la selectividad para *n*-butanol en la corriente de producto de reactor es de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 95 %.

Breve descripción de los dibujos

25 La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de un primer aspecto de la presente invención.
La Figura 2 es un diagrama de flujo del proceso de un segundo aspecto de la presente invención.
La Figura 3 es un diagrama de flujo del proceso de un tercer aspecto de la presente invención.
30 La Figura 4 es un diagrama de flujo del proceso de un cuarto aspecto de la presente invención.
La Figura 5 es un diagrama de flujo del proceso de un quinto aspecto de la presente invención.
La Figura 6 es un diagrama de flujo del proceso de un sexto aspecto de la presente invención.
35 La Figura 7 es un diagrama de flujo del proceso de un séptimo aspecto de la presente invención.
La Figura 8 es un diagrama de flujo del proceso de un octavo aspecto de la presente invención.

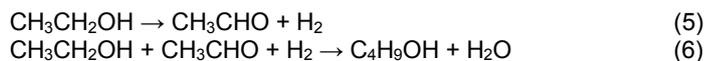
40 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere en general a un proceso catalítico para la producción de alcoholes superiores C₃ a C₁₅, preferiblemente alcoholes C₃ a C₈, a partir de alcoholes inferiores por condensación de Guerbet. La condensación de Guerbet implica la condensación catalítica de alcoholes en condiciones de temperatura y presión elevadas por una secuencia de deshidrogenación, condensación aldólica e hidrogenación como sigue:



Se pueden obtener otros alcoholes lineales y ramificados de mayor peso molecular (por ejemplo, alcoholes C₆ a C₈) mediante reacciones de condensación sucesivas entre el alcohol de partida y el alcohol producido.

55 Para la preparación de butanol a partir de etanol, la secuencia de reacción se puede describir como sigue:



60 Y la reacción general es la siguiente:



65 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que la tasa de conversión de alcohol de partida (por ejemplo, etanol), la selectividad al alcohol de Guerbet (por ejemplo, *n*-butanol) y el rendimiento del alcohol de Guerbet generalmente se ven afectados por una serie de factores. Se ha descubierto además que la optimización de

esos factores, y sus combinaciones, permiten la preparación de alcoholes de Guerbet con alta selectividad y rendimiento. Por ejemplo, se ha descubierto que la siguiente lista no limitante de factores afecta la eficiencia de la reacción de Guerbet de la presente invención: (i) el catalizador, la carga de catalizador y la vida del catalizador, (ii) la concentración de diversas impurezas y reactivos en la corriente de alimentación del reactor y varias corrientes de reciclaje, por ejemplo y sin restricción, agua, hidrógeno, monóxido de carbono, acetaldehído y acetato de etilo, (iii) las relaciones de dichas impurezas y co-reativos al alcohol de partida, (iv) la temperatura de reacción, (v) la presión de reacción, (vi) la velocidad espacial horaria del líquido del reactor ("LHSV"), en la que LHSV se refiere al cociente del caudal volumétrico de entrada de los reactivos dividido por el volumen del reactor y es una indicación del número de volúmenes del reactor de alimentación de reactivo que se pueden tratar en una unidad de tiempo; y (vii) combinaciones seleccionadas de uno o más de (i) a (vi).

Tal como se usa en el presente documento, los términos "alcoholes superiores C₃ a C₁₅" se entiende que significa cualquier cadena de alquilo lineal o ramificado con al menos un grupo funcional hidroxilo que tiene entre 3 y 15 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes son propanol, isopropanol, *n*-butanol, 2-butanol, 2-metil-2-butanol, 3-metil-1-butanol-1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2,2-dimetil-1-propanol, 3-metil-2-butanol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-metil-2-hexanol, 2,2-dimetil-3-pentanol-1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, 4-octanol, 2-etil-1-hexanol, 3-etil-1-hexanol y 2,2-dimetil-3-hexanol. Cuando el reactivo es un compuesto C₃, el alcohol superior obtenido será al menos un alcohol C₄, preferiblemente un alcohol C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈. Como se usa en el presente documento, "condensado" se refiere a una corriente de proceso que comprende predominantemente líquidos condensados a su temperatura y presión, pero sin excluir la presencia de cantidad alguna de gas o vapor. Como se usa en este documento, "gas" y "vapor" se usan indistintamente y pueden comprender compuestos condensables (por ejemplo, etanol) y compuestos esencialmente no condensables (por ejemplo, hidrógeno), y no excluye la posibilidad de cierto arrastre de líquidos. Como se usa en este documento, "predominantemente" significa más del 50 %, al menos el 75 %, al menos el 90 % o al menos el 95 % en base a una población en %, % en p/p, % en p/v o % en v/v. Como se usa en el presente documento, "cantidad traza" y "ausencia esencial" se refieren a una cantidad detectable, pero menor, tal como menos de aproximadamente el 0,05 % molar o menos de aproximadamente el 0,01 % molar.

Aunque se hace una referencia específica a *n*-butanol en el presente documento, la presente invención es útil para procesos mejorados para la preparación de alcoholes superiores C₃ a C₁₅, tales como alcoholes C₃ a C₁₅, por condensación de Guerbet.

Varios aspectos no limitantes de la presente invención se representan en las Figuras 1 a 8.

La Figura 1 representa un primer aspecto del proceso de la presente invención en el que la alimentación de etanol fresco **1** se pasa opcionalmente a través del lecho de purificación **10** para la eliminación de impurezas (por ejemplo, sales e iones) para formar una corriente de alimentación de etanol fresco **15** que comprende etanol y agua. En algunos aspectos de la presente invención, el etanol fresco puede comprender alcohol isoamílico. La corriente de alimentación **15** se procesa a continuación en la columna de regeneración **90**. En la columna de regeneración **90** también se procesa una corriente de alimentación **88** rica en agua que comprende etanol con el tamiz molecular **80**. La columna de regeneración **90** separa el agua y el alcohol isoamílico a partir de etanol para formar la corriente de fondo de la columna de regeneración **95** que comprende agua que se envía al tratamiento de residuos de agua, la corriente de alcohol isoamílico **93** y la corriente de cabeza de la columna de regeneración **91** que se pasa a través de un condensador para formar la corriente de reflujo **94** y una corriente de etanol húmedo **92** que a continuación se envía a la entrada del tamiz molecular **80**. La corriente de fondo **65** de la columna de acetato de etilo **60** que comprende etanol húmedo también se envía a la entrada de tamiz molecular **80**. La corriente de fondo de la columna de acetato de etilo **65** y la corriente de etanol húmedo **92** se procesan en tamices moleculares **80** para formar una corriente rica en agua **88** y una corriente de etanol seco **85** en la que la corriente **85** se caracteriza por la ausencia esencial de acetaldehído y un contenido de agua muy bajo. La corriente de etanol seco **85** se combina con la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** que comprende etanol y acetaldehído para formar una corriente de alimentación de etanol mezclado **35**. La corriente de alimentación de alcohol mezclado **35** se combina con la corriente de gas **33** que comprende hidrógeno para formar la corriente de alimentación del reactor **36**. La corriente de alimentación del reactor **36** se calienta para formar la corriente de alimentación del reactor **37** que se envía al sistema reactor **40** que contiene un reactor, o dos o más reactores. En el sistema reactor **40**, el etanol se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en condiciones de presión y temperatura elevadas para formar la corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45**. La corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** se procesa en la columna separadora **50** para formar la corriente de fondo de la columna separadora **58** que comprende predominantemente compuestos de alto punto de ebullición que incluyen *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol, y la primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** que comprende etanol, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno y monóxido de carbono. La primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** se hace pasar a través de un condensador para formar (i) una primera corriente de condensado **52** que se divide entre el reflujo de la columna separadora **50** y la alimentación de acetato de etilo columna **60** y (ii) la primera corriente de gas de la columna separadora **53**. La primera corriente de gas de la columna separadora **53** se hace pasar a través de un segundo condensador para formar la segunda corriente de condensado de cabeza de la columna separadora **54** y la segunda corriente de gas de la columna separadora **55**. La segunda corriente de gas de la columna separadora **55**

se presuriza en el compresor de reciclado **20** para formar la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** que puede ser la fuente de gas para la corriente de gas **33**. En algunos otros aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede procesarse por adsorción de oscilación de la presión **30** para formar una corriente de gas de hidrógeno **32** que es la fuente de gas para la corriente de gas **33** y la corriente de purga **31** que comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y etano. En algunos otros aspectos de la presente invención, una combinación de la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** y la corriente de gas de hidrógeno **32** forman la corriente de gas **33**. En algunos aspectos adicionales de la presente invención que no se representan en la Figura 1, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno fresco repuesto. Al menos una parte de la primera corriente de condensado de la columna separadora **52** se envía a la columna de acetato de etilo **60**, donde se procesa para formar la corriente de fondo de la columna de acetato de etilo **65** y la corriente de cabeza de la columna de acetato de etilo **61**. La corriente de cabeza de la columna de acetato de etilo **61** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de purga de gas de cabeza de la columna de acetato de etilo **62** que comprende acetaldehído, hidrógeno y acetato de etilo como componentes principales y una corriente de condensado de cabeza de la columna de acetato de etilo **63** que comprende acetaldehído, etanol y acetato de etilo como componentes principales. Una parte de la corriente **63** se recicla a la columna de acetato de etilo **60** y una parte de la corriente **63** se purga del proceso. En un aspecto opcional de la presente invención, la corriente **63** se puede purificar, tal como mediante la columna de destilación **70**, para formar una corriente de acetato de etilo purificada **72**. La corriente de fondos de la columna separadora **58** se procesa en la columna de hexanol **100** para formar la corriente de fondos de la columna de hexanol **105** que comprende hexanol y octanol como componentes principales y la corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol **106** que comprende *n*-butanol y cantidades menores de *n*-propanol, *i*-butanol y 2-butanol. La corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol **106** se procesa en la columna de isobutanol **110** para formar una corriente de fondo de la columna de hexanol **115** que comprende esencialmente *n*-butanol puro y una corriente de cabeza de la columna de hexanol condensada **116** que comprende *n*-propanol, *i*-butanol, 2-butanol y *n*-butanol como componentes principales.

En otro aspecto de la presente invención, representada en la Figura 2, la alimentación de etanol fresco **1** se pasa opcionalmente a través del lecho de purificación **10** para la eliminación de impurezas (por ejemplo, sales e iones) para formar una corriente de alimentación de etanol fresco **15** que comprende etanol y agua. En algunos aspectos de la presente invención, el etanol fresco puede comprender alcohol isoamílico. La corriente de alimentación **15** se combina con la segunda corriente de gas de la columna separadora **55** que comprende hidrógeno (descrito a continuación) y la corriente de alimentación de etanol recuperada **35** (descrita a continuación) para formar la corriente de alimentación del reactor **36**. La corriente de alimentación del reactor **36** se calienta para formar la corriente de alimentación del reactor **37** que se envía al sistema reactor **40** que contiene un reactor, o dos o más reactores. En el sistema reactor **40**, el etanol se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en condiciones de presión y temperatura elevadas para formar una corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45**. La corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** se procesa en la columna separadora **50** para formar la corriente de fondo de la columna separadora **58** que comprende predominantemente compuestos de alto punto de ebullición que incluyen *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol y una primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** que comprende compuestos de bajo punto de ebullición que incluyen etanol, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno y monóxido de carbono. La primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** se pasa a través de un condensador para formar (i) la primera corriente de condensado **52** que se divide entre el reflujo de la columna separadora **50** y la alimentación de la columna de acetato de etilo **60** y (ii) la primera corriente de gas de la columna separadora **53**. La primera corriente de gas de la columna separadora **53** se hace pasar a través de un segundo condensador para formar la segunda corriente de cabeza condensada de la columna separadora **54** y la segunda corriente de gas de la columna separadora **55**. La segunda corriente de gas de la columna separadora **55** se presuriza en el compresor de reciclado **20** antes de la combinación con la corriente de alimentación de etanol fresco **15** y la corriente de alimentación de etanol recuperada **35**. En algunos aspectos adicionales de la presente invención que no se representan en la Figura 2, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno fresco repuesto. Al menos una parte de la primera corriente de condensado de la columna separadora **52** se envía a la columna de acetato de etilo **60**, donde se procesa para formar la corriente de fondo de la columna de acetato de etilo **65** y la corriente de cabeza de la columna de acetato de etilo **61**. La corriente de cabeza de la columna de acetato de etilo **61** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de purga de gas de cabeza de la columna de acetato de etilo **62** que comprende acetaldehído, hidrógeno y acetato de etilo como componentes principales y una corriente de condensado de cabeza de la columna de acetato de etilo **63** que comprende acetaldehído, etanol y acetato de etilo como componentes principales. Una parte de la corriente **63** se recicla a la columna de acetato de etilo **60** y una parte de la corriente **63** se purga del proceso. En un aspecto opcional de la presente invención, la corriente **63** se puede purificar, tal como mediante la columna de destilación **70**, para formar una corriente de acetato de etilo purificada **72**. La corriente de fondo **65** de la columna de acetato de etilo **60** y la corriente de etanol húmedo recuperada **92** se procesan en tamices moleculares **80** para formar una corriente rica en agua **88** y una corriente de etanol seco recuperada **85** en la que la corriente **85** se caracteriza por la ausencia esencial de acetaldehído y un contenido de agua muy bajo. La corriente de etanol seco recuperada **85** se combina con la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** que comprende etanol y acetaldehído para formar la corriente de alimentación de etanol recuperada **35**. La corriente de alimentación rica en agua **88** que comprende etanol del tamiz Molecular **80** se procesa en la columna de regeneración **90**. La columna de

regeneración **90** separa el agua y de alcohol isoamílico del etanol para formar la corriente de fondo de la columna de regeneración **95** que comprende agua que se envía al tratamiento de aguas residuales, la corriente de alcohol isoamílico **93** y la corriente de cabeza de la columna de regeneración **91** que se pasa a través de un condensador para formar la corriente de reflujo **94** y la corriente de etanol húmedo **92** que a continuación se envía a la entrada del tamiz molecular **80**. La corriente de fondo de la columna separadora **58** se procesa en la columna de hexanol **100** para formar la corriente de fondo de la columna de hexanol **105** que comprende hexanol y octanol como componentes principales y la corriente de cabeza del condensador de la columna de hexanol **106** que comprende *n*-butanol y cantidades menores de *n*-propanol, *i*-butanol y 2-butanol. La corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol **106** se procesa en la columna de isobutanol **110** para formar una corriente de fondo de la columna de isobutanol **115** que comprende *n*-butanol esencialmente puro y una corriente de cabeza de la columna de hexanol condensada **116** que comprende *n*-propanol, *i*-butanol, 2-butanol y *n*-butanol como componentes principales.

En otro aspecto de la presente invención, representado en la Figura 3, la alimentación de etanol fresco **1** se pasa opcionalmente a través del lecho de purificación **10** para la eliminación de impurezas (por ejemplo, sales e iones) para formar una corriente de alimentación de etanol fresco **15** que comprende etanol y agua. En algunos aspectos de la presente invención, el etanol fresco puede comprender alcohol isoamílico. La corriente de alimentación **15** se envía a la entrada de la columna de destilación extractiva **130**. La corriente de fondo de la columna de acetato de etilo **65** (que comprende etanol y agua) también se envía a la entrada de la columna de destilación extractiva **130**. Las corrientes combinadas se ponen en contacto con un disolvente extractivo en la columna de destilación extractiva **130** para formar una corriente de cabeza de la columna de destilación extractiva **131** y la corriente de fondo **135**. La corriente de cabeza **131** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de alimentación de etanol seco **133** y una corriente de purga **132**. La corriente de fondo **135** que comprende disolvente extractivo contaminado se envía a la columna de regeneración **90** para generar una corriente de fondo que comprende el disolvente extractivo recuperado **98** que se transfiere a la columna de destilación extractiva **130**. La reposición del disolvente extractivo a la columna de destilación extractiva **130** se realiza a través de la alimentación de disolvente extractivo fresca **136**. La corriente de cabeza de la columna de regeneración **91** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de cabeza de la columna de regeneración **94** que es rica en agua. Al menos una parte de la corriente **94** se puede someter a reflujo en la columna **130** y al menos una parte se introduce en la columna de separación de agua **150** para eliminar componentes orgánicos de la misma como corriente de la columna de separación de agua **151** que se pasa a través de un condensador para formar la corriente **152**. Al menos una parte de la corriente **152** se puede someter a reflujo en la columna de separación de agua **150** y al menos una parte se transfiere a la columna separadora **50**. La corriente de fondo de la columna de separación de agua **155** se descarga al tratamiento de aguas residuales. La corriente de alimentación de etanol seco **133** se combina con la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** que comprende etanol y acetaldehído para formar una corriente de alimentación de etanol mezclado **35**. La corriente de alimentación de alcohol mezclada **35** se combina con la corriente de gas **33** que comprende hidrógeno para formar la corriente de alimentación del reactor **36**. En algunos aspectos adicionales de la presente invención no representada en la Figura 3, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno fresco repuesto. La corriente de alimentación del reactor **36** se calienta para formar la corriente de alimentación del reactor **37** que se envía al sistema reactor **40** que contiene un reactor, o dos o más reactores. En el sistema reactor **40**, el etanol se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en condiciones de presión y temperatura elevadas para formar una corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45**. La corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** se procesa en la columna separadora **50** para formar una corriente de fondo de la columna separadora **58** que comprende predominantemente compuestos de alto punto de ebullición incluyendo *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol y la primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** que comprende compuestos de bajo punto de ebullición que incluyen etanol, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno y monóxido de carbono. La primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de condensado **52**. Al menos una parte de la corriente de condensado **52** se puede someter a reflujo en la columna separadora **50** y al menos una parte se introduce en la columna de acetato de etilo **60**, donde se procesa para formar una corriente de fondo de la columna de acetato de etilo **65** y una corriente de cabeza de la columna de acetato de etilo **61**. En algunos aspectos opcionales de la presente invención, al menos una parte de la corriente de condensado **52** se puede purgar del proceso. La corriente de gas de la columna separadora **53** se pasa a través de un intercambiador de calor para formar la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** y la segunda corriente de gas de la columna separadora **55**. La segunda corriente de gas de la columna separadora **55** se presuriza en el compresor de reciclado **20**. En algunos aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede ser la fuente de gas para la corriente de gas **33**. En algunos otros aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** se puede procesar mediante adsorción por oscilación de presión **30** para formar una corriente de gas **33** y una corriente de purga **31** que comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y etano. En algunos otros aspectos de la presente invención, una combinación de la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** y la corriente de gas **33** son la fuente de gas para los reactores **40**. La corriente de cabeza de la columna de acetato de etilo **61** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de purga de gas de cabeza de la columna de acetato de etilo **62** que comprende acetaldehído, hidrógeno y acetato de etilo como componentes principales y la corriente de condensado de cabeza de la columna de acetato de etilo **63** que comprende acetaldehído, etanol y acetato de etilo como componentes principales. Una parte de la corriente **63** se recicla a la columna de acetato de

etilo **60** y una parte de la corriente **63** se purga del proceso. En un aspecto opcional de la presente invención, la corriente **63** se puede purificar, tal como mediante la columna de destilación **70**, para formar una corriente de acetato de etilo purificada **72**. La corriente de fondo de la columna separadora **58** se procesa en la columna de hexanol **100** para formar la corriente de fondo de la columna de hexanol **105** que comprende hexanol y octanol como componentes principales y la corriente de cabeza de la columna de hexanol **106** que comprende *n*-butanol y pequeñas cantidades de *n*-propanol, *i*-butanol y 2-butanol. La corriente de cabeza de la columna de hexanol **106** se procesa en la columna de isobutanol **110** para formar una corriente de fondo de la columna de isobutanol **115** que comprende *n*-butanol esencialmente puro y una corriente de cabeza de la columna de isobutanol condensada **116** que comprende *n*-propanol, *i*-butanol, 2-butanol y *n*-butanol como componentes principales.

En otro aspecto de la presente invención, representado en la Figura 4, la alimentación de etanol fresco **1** se pasa opcionalmente a través del lecho de purificación **10** para la eliminación de impurezas (por ejemplo, sales e iones) para formar una corriente de alimentación de etanol fresco **15** que comprende etanol y agua. En algunos aspectos de la presente invención, el etanol fresco puede comprender alcohol isoamílico. La corriente de alimentación **15** se envía a la entrada del tamiz molecular **80**. La corriente intermedia **59** (que comprende etanol y agua) de la columna separadora **50** y la corriente de etanol húmedo **92** de la columna de regeneración **90** también se envían a la entrada del tamiz molecular **80**. Las corrientes combinadas se procesan en tamices moleculares **80** para formar la corriente de alimentación rica en agua **88** y la corriente de etanol seco **85**. La corriente de alimentación rica en agua del tamiz molecular **88** se procesa en la regeneración **90** para la separación de agua y alcohol isoamílico del etanol para formar la corriente de fondo de la columna de regeneración **95** que comprende agua que se envía al tratamiento de agua residual, la corriente de alcohol isoamílico **93** y la corriente de cabeza de la columna de regeneración **91** que se pasa a través de un condensador para formar la corriente de reflujo **94** y la corriente de etanol húmedo **92** que a continuación se envía a la entrada del tamiz molecular **80**. La corriente de etanol seco **85** se combina con la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** que comprende etanol y acetaldehído para formar una corriente de alimentación de etanol mezclado **35**. La corriente de alimentación de alcohol mezclado **35** se combina con una corriente de gas **33** que comprende hidrógeno para formar la corriente de alimentación de reactor **36**. En algunos aspectos adicionales de la presente invención que no se representan en la Figura 4, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno fresco repuesto. La corriente de alimentación del reactor **36** se calienta para formar la corriente de alimentación del reactor **37** que se envía al sistema reactor **40** que contiene un reactor, o dos o más reactores. En el sistema reactor **40**, el etanol se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en condiciones de presión y temperatura elevadas para formar la corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45**. La corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** se procesa en la columna de prevaporización **120** para formar la corriente de fondo de la columna de prevaporización **125**, la corriente de corte intermedio de la columna de prevaporización **124** y la corriente de cabeza de la columna de prevaporización **121**. La corriente de cabeza de la columna de prevaporización **121** se hace pasar a través de un condensador para formar una corriente de condensado **122** y una corriente de gas de la columna de prevaporización **123**. En algunos aspectos de la presente invención no representadas en la Figura 4, al menos una parte de la corriente de condensado de la columna de prevaporización **122** y/o la corriente de gas **123** se pueden purgar del proceso. La corriente de fondo de la columna de prevaporización **125** y la corriente de corte intermedio **124** se envían a la columna separadora **50** para formar la corriente de fondo de la columna separadora **58**, que comprende predominantemente compuestos de alto punto de ebullición que incluyen *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol, la corriente de corte intermedio de la columna separadora **59** que comprende etanol y agua, y la primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** que comprende compuestos de bajo punto de ebullición que incluyen etanol, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno y monóxido de carbono. La primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** se pasa a través de un condensador para formar la corriente de condensado **52** que se recicla a la columna de prevaporización **120** y/o a la columna separadora **50**. En algunos aspectos opcionales de la presente invención, al menos una parte de la corriente de condensado **52** se puede purgar del proceso. La corriente de gas de la columna separadora **53** se combina con la corriente de gas de la columna de prevaporización **123** y se condensa adicionalmente para formar la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** y la segunda corriente de gas de la columna separadora **55**. La segunda corriente de gas de la columna separadora **55** se presuriza en el compresor de reciclado **20**. En algunos aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede ser la fuente de gas para la corriente de gas **33**. En algunos otros aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede procesarse mediante la adsorción por oscilación de presión **30** para formar la corriente de gas **33** y la corriente de purga **31** que comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y etano. En algunos otros aspectos de la presente invención, una combinación de la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** y la corriente de gas **33** son la fuente de gas para los reactores **40**. La corriente de fondo de la columna separadora **58** se procesa en la columna de hexanol **100** para formar la corriente de fondo de la columna de hexanol **105** que comprende hexanol y octanol como componentes principales y la corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol **106** que comprende *n*-butanol y cantidades menores de *n*-propanol, *i*-butanol y 2-butanol. Opcionalmente, y no representado en la Figura 4, la corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol **106** se puede procesar en una columna de isobutanol para formar una corriente de fondo de la columna de hexanol que comprende esencialmente *n*-butanol puro y una corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol que comprende *n*-propanol, *i*-butanol, 2-butanol y *n*-butanol como componentes principales.

En otro aspecto de la presente invención, representado en la Figura 5, la alimentación de etanol fresco **1** se pasa

opcionalmente a través del lecho de purificación **10** para la eliminación de impurezas (por ejemplo, sales e iones) para formar una corriente de alimentación de etanol fresco **15** que comprende etanol y agua. En algunos aspectos de la presente invención, el etanol fresco puede comprender alcohol isoamílico. La corriente de alimentación **15** se envía a la entrada de la columna de destilación extractiva **130**. La corriente intermedia de la columna separadora **59** (que comprende etanol y agua) también se envía a la entrada de la columna de destilación extractiva **130**. Las corrientes combinadas se ponen en contacto con un disolvente extractivo en la columna de destilación extractiva **130** para formar una corriente de cabeza de la columna de destilación extractiva **131** y la corriente de fondo **135**. La corriente de cabeza **131** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de alimentación de etanol seco **133** y una corriente de purga **132**. La corriente de fondo **135** que comprende disolvente extractivo contaminado se envía a la columna de regeneración **90** para generar una corriente de fondo que comprende el disolvente extractivo recuperado **98** que se transfiere a la columna de destilación extractiva **130**. La reposición del disolvente extractivo a la columna de destilación extractiva **130** se realiza a través de la alimentación de disolvente fresco **136**. La corriente de la columna **91** se pasa a través de un condensador para formar una corriente de cabeza de la columna de regeneración **94** que es rica en agua. Al menos una parte de la corriente **94** se puede someter a reflujo en la columna **90** y al menos una parte puede descargarse al tratamiento de aguas residuales **95**. La columna rectificadora decantadora **140** recibe varias corrientes que contienen componentes orgánicos, incluida la corriente de cabeza condensada de la columna de regeneración **94**, la corriente de fondo de la columna de hexanol **105**, y la corriente de fondo de la columna rectificadora decantadora **145**, representada como la corriente combinada **99**, y separa los componentes orgánicos de la misma como corriente de cabeza del rectificador decantador **141** que se pasa a través de un condensador y se recicla a la columna de prevaporización **120** como corriente **142**. Al menos una parte de la corriente de fondo de la columna rectificadora **145** se descarga al tratamiento de aguas residuales **95**. La corriente de alimentación de etanol seco **133** se combina con la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** que comprende etanol y acetaldehído para formar una corriente de alimentación de etanol mezclado **35**. La corriente de alimentación de alcohol mezclado **35** se combina con una corriente de gas **33** que comprende hidrógeno para formar la corriente de alimentación de reactor **36**. En algunos aspectos adicionales de la presente invención que no se representan en la Figura 5, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno fresco repuesto. La corriente de alimentación del reactor **36** se calienta para formar la corriente de alimentación del reactor **37** que se envía al sistema reactor **40** que contiene un reactor, o dos o más reactores. En el sistema reactor **40**, el etanol se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en condiciones de presión y temperatura elevadas para formar la corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45**. La corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** se procesa en la columna de prevaporización **120** para formar la corriente de fondo de la columna de prevaporización **125**, la corriente de corte intermedio de la columna de prevaporización **124** y la corriente de cabeza de la columna de prevaporización **121**. La corriente de cabeza de la columna de prevaporización **121** se hace pasar a través de un condensador para formar una corriente de condensado **122** y una corriente de gas de la columna de prevaporización **123**. En algunos aspectos de la presente invención no representadas en la Figura 5, al menos una parte de la corriente de condensado de la columna de prevaporización **122** y/o la corriente de gas **123** se pueden purgar del proceso. La corriente de fondo de la columna de prevaporización **125** y la corriente de corte intermedio **124** se envían a la columna separadora **50** para formar la corriente de fondo de la columna separadora **58**, que comprende predominantemente compuestos de alto punto de ebullición que incluyen *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol, la corriente de corte intermedio de la columna separadora **59** que comprende etanol y agua, y la primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** que comprende compuestos de bajo punto de ebullición que incluyen etanol, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno y monóxido de carbono. La primera corriente de cabeza de la columna separadora **51** se pasa a través de un condensador para formar la corriente de condensado **52** que se recicla a la columna de prevaporización **120** y/o a la columna separadora **50**. En algunos aspectos opcionales de la presente invención, al menos una parte de la corriente de condensado **52** se puede purgar del proceso. La corriente de gas de la columna separadora **53** se combina con la corriente de gas de la columna de prevaporización **123** y se condensa adicionalmente para formar la segunda corriente de cabeza de la columna separadora **54** y la segunda corriente de gas de la columna separadora **55**. La segunda corriente de gas de la columna separadora **55** se presuriza en el compresor de reciclado **20**. En algunos aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede ser la fuente de gas para la corriente de gas **33**. En algunos otros aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede procesarse mediante la adsorción por oscilación de presión **30** para formar la corriente de gas **33** y la corriente de purga **31** que comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y etano. En algunos otros aspectos de la presente invención, una combinación de la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** y la corriente de gas **33** son la fuente de gas para los reactores **40**. La corriente de fondo de la columna separadora **58** se procesa en la columna de hexanol **100** para formar la corriente de fondo de la columna de hexanol **105** que comprende hexanol y octanol como componentes principales y la corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol **106** que comprende *n*-butanol y cantidades menores de *n*-propanol, *i*-butanol y 2-butanol. Opcionalmente, y no representado en la Figura 5, la corriente de cabeza condensada de la columna de hexanol **106** se puede procesar en una columna de isobutanol para formar una corriente de fondo de la columna de hexanol que comprende esencialmente *n*-butanol puro y una corriente de cabeza de la columna de hexanol condensada que comprende *n*-propanol, *i*-butanol, 2-butanol y *n*-butanol como componentes principales.

En otro aspecto de la presente invención, representado en la Figura 6, la corriente de fondo de la columna separadora **58** se puede procesar en un aspecto de fraccionamiento alternativo para formar corrientes de *n*-butanol,

i-butanol y hexanol. A pesar de que la Figura 6 se representa en referencia a la disposición del proceso de la Figura 1, el aspecto de fraccionamiento de la Figura 6 de la presente invención se puede aplicar a cualquier aspecto de la presente invención para el fraccionamiento de una corriente de proceso que comprende *n*-butanol, *i*-butanol y hexanol, tales como los aspectos de la presente invención representados en las Figuras 2 a 5. En el aspecto de fraccionamiento de la Figura 6 de la presente invención, la corriente de fondo de la columna separadora **58** se procesa en la columna de isobutanol **110** para formar la corriente de fondo de la columna de isobutanol **111** que comprende *n*-butanol y hexanol como componentes principales y la corriente de cabeza del condensador de la columna de isobutanol **112** que comprende predominantemente *i*-butanol. Al menos una parte de la corriente de cabeza del condensador de la columna de isobutanol **112** se puede someter a reflujo en la columna de isobutanol **110** y al menos una parte se puede purgar del proceso. La corriente de fondo de la columna de isobutanol **111** se procesa en la columna de butanol **180** para formar una corriente de fondo de la columna de butanol **185** que comprende predominantemente hexanol y una corriente de cabeza de la columna de butanol **186** que comprende esencialmente *n*-butanol puro. Al menos una parte de la corriente de cabeza de la columna de butanol **186** se puede someter a reflujo en la columna de butanol **180**.

En otro aspecto de la presente invención, representado en la Figura 7, la alimentación de etanol fresco **1** se pasa opcionalmente a través del lecho de purificación **10** para la eliminación de impurezas (por ejemplo, sales e iones) para formar una corriente de alimentación de etanol fresco **15** que comprende etanol y agua. En algunos aspectos de la presente invención, el etanol fresco comprende además alcohol isoamílico. La corriente de alimentación **15** se envía a la entrada de la columna de destilación extractiva **130**. La corriente de condensado del reactor **47** y la corriente de cabeza de la columna de destilación extractiva **162** también se introducen en la columna de destilación extractiva **130**. Las corrientes combinadas se ponen en contacto con glicerol en la columna de destilación extractiva **130** a una presión más alta que la presión utilizada en la columna de destilación extractiva de baja presión **160** para formar la corriente de cabeza de la columna de destilación extractiva **131** y la corriente de fondo **135**. Por ejemplo, la presión en la columna de destilación extractiva **130** puede ser al menos aproximadamente 3 bara más alta que la presión en la columna de destilación extractiva de baja presión **160**. La corriente de cabeza **131** se pasa a través de un primer condensador para formar una corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **132** y una corriente de gas. La Figura 7 muestra la etapa de la corriente de gas a través de un segundo condensador para formar una segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133**. La corriente de condensado **132** se puede someter a reflujo opcionalmente a la columna de destilación extractiva **130** y/o combinarse con la segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133**. Aunque no se muestra en la Figura 7, puede haber una o más corrientes de purga de gas y/o purga de líquido en el sistema de cabeza de la columna de destilación extractiva **130** para purgar acetato de etilo y acetaldehído del proceso. La segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133** comprende esencialmente etanol seco puro y es la materia prima de etanol para el reactor **40**. La corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** generada en el reactor **40** se puede pasar a través de uno o más condensadores e introducirse en el sistema de tanque de separación **46** para formar la corriente de gas **48** que comprende hidrógeno, agua, dióxido de carbono, monóxido de carbono y acetaldehído y la corriente de condensado **47** que comprende *n*-butanol, etanol, agua, acetaldehído y acetato de etilo. La corriente de gas **48** se presuriza en el compresor de reciclado **20** para formar la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21**. En algunos aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede ser la fuente de gas para la corriente de gas **33**. En algunos otros aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede procesarse mediante adsorción por oscilación de presión **30** para formar la corriente de gas **33** y la corriente de purga **31** que comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano. En algunos otros aspectos de la presente invención, una combinación de la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** y la corriente de gas **33** es la fuente de gas para los reactores **40**. La segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133** se combina con la corriente de gas **33** que comprende hidrógeno para formar la corriente de alimentación del reactor **36**. En algunos aspectos adicionales de la presente invención no representados en la Figura 7, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno fresco repuesto. La corriente de alimentación del reactor **36** se calienta y se presuriza para formar la corriente de alimentación del reactor **37** que se envía al sistema reactor **40** que contiene un reactor, o dos o más reactores. En el sistema reactor **40**, el etanol se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en condiciones de presión y temperatura elevadas para formar la corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45**. La columna de destilación extractiva **130** contiene la corriente de fondo **135** que comprende glicerol y el *n*-butanol se introduce en la columna de destilación extractiva de baja presión **160** donde la mezcla se somete a una segunda destilación a menor presión. La corriente de cabeza **161** se pasa a través de un condensador para formar la corriente **162** que se somete a reflujo en la columna de destilación extractiva a baja presión **160** y/o a reflujo en la columna de destilación extractiva **130**. Los fondos de la columna de destilación extractiva a baja presión **165** se introducen en la columna de regeneración **90** donde se separan los materiales orgánicos en la corriente de cabeza **96** y el glicerol se recupera en la corriente de fondo **95**. La corriente de fondo **95** se recicla a las columnas de destilación extractiva **130** y/o **160** y se añade glicerol fresco repuesto **146** según sea necesario. La corriente de cabeza de la columna de regeneración **96** se pasa a través de un condensador para formar la corriente de condensado de cabeza de la columna de regeneración **97** que comprende *n*-butanol, hexanol y agua. Al menos una parte de la corriente de condensado **97** se puede someter a reflujo en la columna de regeneración **90** y al menos una parte se introduce en la columna de isobutanol **110**. En la columna de isobutanol **110** se forma una corriente de cabeza **116** que comprende un azeótropo de butanol y agua que se recoge en un recipiente de separación **117**

como fase de butanol **119** y fase de agua **118**. La fase de butanol **119** se calienta a reflujo en la columna de isobutanol **110** y la fase de agua **118** se introduce en la columna de separación de agua **150**. Los compuestos orgánicos se eliminan de la fase de agua **118** para formar la corriente de cabeza **151** que pasa a través de un condensador para formar la corriente de cabeza **152**. Al menos una parte de la corriente de cabeza **152** se somete a reflujo en la columna de separación de agua **150** y al menos una parte se introduce en la columna de destilación extractiva de baja presión **160**. La corriente de fondo de destilación extractiva **155** se procesa en el tratamiento de aguas residuales. La corriente de fondo de la columna de isobutanol **115** se introduce en la columna de hexanol **100** para la separación del butanol del hexanol. En la columna de hexanol **100**, se forman una corriente de fondo **105** que comprende hexanol y una corriente de corte intermedia **108** que comprende butanol esencialmente puro. Se forma una corriente de cabeza **106** que comprende agua y compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición que se pasan a través de un condensador para formar la corriente de cabeza **107**. La corriente de cabeza **107** se puede introducir en la columna de destilación extractiva de baja presión **160** y/o a la columna de separación de agua **150**.

En otro aspecto de la presente invención, representado en la Figura 8, la alimentación de etanol fresco **1** se pasa opcionalmente a través del lecho de purificación **10** para la eliminación de impurezas (por ejemplo, sales e iones) para formar una corriente de alimentación de etanol fresco **15** que comprende etanol y agua. En algunos aspectos de la presente invención, el etanol fresco puede comprender alcohol isoamílico. La corriente de alimentación **15** se envía a la entrada de la columna de destilación extractiva **130**. La corriente de cabeza de la columna de separación de agua **152** y la corriente de cabeza de la columna de hexanol **107** también se introducen en la columna de destilación extractiva **130**. Las corrientes combinadas se ponen en contacto con etilenglicol en la columna de destilación extractiva **130** para formar la corriente de cabeza de la columna de destilación extractiva **131** y corriente de fondo **135**. La corriente de cabeza **131** se hace pasar a través de un primer condensador para formar la corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **132** y una corriente de gas. La Figura 8 muestra cómo pasa la corriente de gas a través de un segundo condensador para formar una segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133**. La corriente de condensado **132** se puede someter a reflujo opcionalmente a la columna de destilación extractiva **130** y/o combinarse con la segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133**. Aunque no se muestra en la Figura 8, puede haber una o más corrientes de purga de gas y/o purga de líquido en el sistema de cabeza de la columna de destilación extractiva **130** para purgar acetato de etilo y acetaldehído del proceso. La segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133** comprende etanol y acetaldehído, y es la materia prima de etanol para el reactor **40**. La corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** generada en el reactor **40** se pasa a través de un condensador y se envía al tanque de separación **46** para formar la corriente de gas **41** que pasa a través del reactor de aldehído **170** para formar la corriente **171** que se combina con la corriente condensada **42** (si está presente). Las corrientes combinadas **171** y **42** (opcionalmente) se pasan a través de uno o más condensadores y el sistema de tanque de separación **46** para formar una corriente de gas **48** que comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y etanol y una corriente de condensado **47**. La corriente de gas **48** se presuriza en un compresor de reciclaje **20** para formar la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21**. En algunos aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede ser la fuente de gas para la corriente de gas **33**. En algunos otros aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** puede procesarse mediante adsorción por oscilación de presión **30** para formar una corriente de gas **33** y una corriente de purga **31** que comprende hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono y metano. En algunos aspectos adicionales de la presente invención no representados en la Figura 8, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno fresco repuesto. En algunos otros aspectos de la presente invención, una combinación de la segunda corriente de gas de la columna separadora comprimida **21** y la corriente de gas **33** es la fuente de gas para los reactores **40**. La segunda corriente de condensado de la columna de destilación extractiva **133** se combina con la corriente de gas **33** que comprende hidrógeno para formar la corriente de alimentación del reactor **36**. La corriente de alimentación del reactor **36** se calienta y se presuriza para formar la corriente de alimentación del reactor **37** que se envía al sistema reactor **40** que contiene un reactor, o dos o más reactores. En el sistema reactor **40**, el etanol se pone en contacto con un catalizador de Guerbet en condiciones de presión y temperatura elevadas para formar la corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45**. La corriente de condensado **47** se introduce en la columna de destilación extractiva **130** para formar la corriente de fondo **135** que comprende etilenglicol y *n*-butanol que se introduce en la columna de regeneración **90** donde los materiales orgánicos se separan en la corriente de cabeza **96** y el etilenglicol se recupera en la corriente de fondo **95**. La corriente de fondo **95** se recicla a la columna de destilación extractiva **130** y se añade composición de etilenglicol fresco **146** según sea necesario. La corriente de cabeza de la columna de regeneración **96** se pasa a través de un condensador para formar la corriente de condensado de cabeza de la columna de regeneración **97** que comprende *n*-butanol, hexanol y agua. Al menos una parte de la corriente de condensado **97** se puede someter a reflujo en la columna de regeneración **90** y al menos una parte se introduce en la columna de isobutanol **110**. En la columna de isobutanol **110** se forma una corriente de cabeza **116** que comprende un azeótropo de butanol y agua que se recoge en un recipiente de separación **117** como fase de butanol **119** y fase de agua **118**. La fase de butanol **119** se calienta a reflujo en la columna de isobutanol **110** y la fase de agua **118** se introduce en la columna de separación de agua **150**. Los compuestos orgánicos se separan de la fase de agua **118** para formar la corriente de cabeza **151** que se pasa a través de un condensador para formar la corriente de cabeza **152**. Al menos una parte de la corriente de cabeza **152** se somete a reflujo en la columna de separación de agua **150** y al menos una parte se introduce en la columna de destilación extractiva **130**. La corriente de fondo de la columna de isobutanol **115** se introduce en la columna de hexanol **100** donde se forman la corriente

de fondo **105** que comprende hexanol y la corriente de corte intermedia **108** que comprende butanol esencialmente puro. Se forma una corriente de cabeza **106** que comprende agua y compuestos orgánicos de bajo punto de ebullición que se pasa a través de un condensador para formar una corriente de cabeza **107**. La corriente de cabeza **107** se puede introducir en la columna de destilación extractiva **130** y/o a la columna de separación de agua **150** (no representada en la Figura 8).

En algunos aspectos opcionales de la presente invención no representados en las Figuras, la segunda corriente de condensado de cabeza **54** opcionalmente se puede someter a reflujo parcial o total en la columna de acetato de etilo **60** (Figuras 1 a 3 o 6) o a la columna separadora **50** (Figuras 4 y 5). En algunos de estos aspectos, como en el inicio, la segunda corriente de condensado de cabeza **54** se puede someter a reflujo parcial o total a una columna de acetato de etilo **60** o una columna separadora **50** hasta que se alcancen las condiciones de estado estacionario. En algunos otros aspectos, al menos una parte de la corriente **54** se puede someter a reflujo en la columna **60** o columna **50** para controlar el contenido de acetato de etilo, agua y/o acetaldehído en la corriente de alimentación del reactor **37**. La selección de una relación adecuada de reflujo en la alimentación está dentro del alcance de los expertos en la materia.

En algunos otros aspectos opcionales de la presente invención no representados en las Figuras 1 a 8, el compresor de reciclaje **20** puede ubicarse y posicionarse de tal manera que la corriente de alimentación del reactor **37** o **38**, y no se comprima y se presurice la segunda corriente de gas de la columna separadora **55** o la corriente de gas **21**.

El proceso de la presente invención, tal como se representa en las Figuras 1 a 8, se puede poner en práctica de forma continua. Sin embargo, la presente invención no se limita a procesos continuos y puede ponerse en práctica en procesos discontinuos o semi-continuos, o discontinuos.

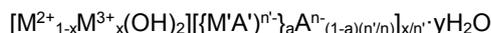
Muchos catalizadores de Guerbet son conocidos en la técnica. Los catalizadores homogéneos y heterogéneos están dentro del alcance de la presente invención. Dichos catalizadores incluyen alcóxidos de metales alcalinos, tales como etóxido de sodio (NaOEt) (M. Guerbet, Compt. Rend. 128, 511 (1899) 1002); bronce de cobre (C. Weizmann, et al., J. Org. Chem 15 (1950) 54); una mezcla de hidróxido de potasio y óxido bórico (M. Sulzbacher, J. Appl. Chem 5 (1955) 637); una mezcla de óxido de magnesio, carbonato de potasio y cromita de cobre (M. N. Dvornikoff, et al., J. Org. Chem 22 (1957) 540); CaO, MgO y Na₂CO₃/CuO (M. N. Dvornikoff, et al., J. Org. Chem 22 (1957) 540); Ni-Raney, MnCrO₂, CuO_x y Zn/CrO₂ (M. N. Dvornikoff, et al., J. Org. Chem 22 (1957) 540); un alcoholato de metal alcalino/éster de ácido bórico (patente de EE.UU n.º 2.861.110 (1958)); la adición de un catalizador de níquel a un alcóxido metálico (J. Am Chem Soc 76 (1953) 52); y alcóxido sódico mezclado con el 5 % en peso de Rh sobre alúmina (P.L. Burk, et al., J. Mol. Catal. 33 (1985) 15). Algunos otros catalizadores de Guerbet incluyen zeolitas de intercambio catiónico, como Metal-L (donde Metal = K, Na, Ba, Cs, etc.) y Metal-X (donde Metal = K, Na, Ba, Cs, entre otros) (patente de EE.UU n.º 5.300.695; y C. Yang, Z. Meng, J. Catal. 142 (1993) 37). Otros catalizadores de Guerbet incluyen Cu que contienen múltiples óxidos básicos, como Cu/ZnO/Al₂O₃, Cu-Co/ZnAl₂O₄ y K o Cs Cu₂Mg_yCeO_x como promotores (J.G. Nunan, C.E. Bogdan, K. Klier, C. Young, R.G. Herman, J. Catal. 116 (1989) 195; patente de EE.UU n.º 5.387.570; y M.J.L. Gines, E. Church, J. Catal. 176 (1998) 155). Otros catalizadores de Guerbet incluyen Ru/Al₂O₃, Ph/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Au/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ y Ag/Al₂O₃. Otro grupo más de catalizadores de Guerbet incluye metales de transición (por ejemplo, Mn, Cr, Zn, Al, etc.) soportados en MgO (W. Ueda, T. Kuwabara, T. Oshida, Y. Morikawa, J. Chem Soc, Chem Commun (1990) 1558, y Catal. Lett. 12 (1992) 971). Otro grupo de catalizadores de Guerbet se basa en hidroxipatita de tipo fosfato de calcio (patente de EE.UU n.º 6.323.383, patente de EE.UU n.º 2007/0255079 y WO2011/031928). Otros catalizadores de Guerbet incluyen un metal del Grupo VIII con un ligando de fosfina (patente de EE.UU n.º 2013/0116481).

Recientemente, se han reportado materiales catalíticos basados en hidrotalcita (documentos WO2009/026510 A1, US 2010/0160693 y US 2010/0160692). Como se conoce en la técnica, la hidrotalcita tiene la fórmula general Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆ · 4 (H₂O). Los estudios realizados con estos óxidos mixtos de Mg y Al mostraron que la actividad catalítica de estos materiales depende de la naturaleza, la densidad y la fuerza de los sitios básicos de la superficie y, a su vez, de la composición molar de Mg/Al (J.I. Di Cosimo, et al. al., J. Catal. 178 (1998) 499 y J.I. Di Cosimo, y col., J. Catal. 190 (2000) 261). La técnica anterior también estableció que los óxidos mixtos derivados de hidrotalcitas basados en Cu/Mg/Al muestran una actividad catalítica mejorada (C. Carlini, et al., J. Mol. Catal. A: Chem 232 (2005) 13) o sistemas de catalizador de tipo cobre cromita + óxidos mixtos de Mg y Al (derivados de precursores de hidrotalcita). Además, se han desarrollado materiales de tipo hidrotalcita (documento WO2009/026510) así como materiales derivados de hidrotalcitas modificadas, incluyendo carbonatos metálicos (documento WO2009/026523) y tetraacetatos de etilendiamina (documento WO2009/026483). Se ha descubierto que los catalizadores mejorados de tipo hidrotalcita que además comprenden Ga en combinación con Pd y/o Pt producen un alto rendimiento de *n*-butanol debido a un efecto sinérgico de Ga-Metal en el óxido metálico. Esta mejora es aún más pronunciada en el caso de los catalizadores que contienen Pd y Ga.

En algunos aspectos de la presente invención, el catalizador es un óxido metálico que comprende además un metal M3, en el que M3 es al menos un metal trivalente (es decir, que tiene una carga 3+) seleccionado de la lista que comprende Al, La, Fe, Cr, Mn, Co y Ni.

En algunos aspectos de la presente invención, el catalizador puede ser adecuadamente una hidrotalcita parcial o

totalmente descompuesta térmicamente como se describe en la patente de EE.UU. n.º 8.071.822 con la fórmula empírica:



5 en la que M^{2+} es Mg divalente, o una combinación de Mg divalente y al menos un miembro divalente seleccionado del grupo que consiste en Zn, ni, Pd, Pt, Co, Fe, Cu y; M^{3+} es Al trivalente, o una combinación de Al trivalente y al menos un miembro trivalente seleccionado del grupo que consiste en Fe y Cr; x es de 0,66 a 0,1; M' es (i) uno o más miembros divalentes seleccionados del grupo que consiste en Pd, Pt, Rh, Co y Cu; o (ii) uno o más miembros trivalentes seleccionados del grupo que consiste en Fe, Cr, Au, Ir y Ru; o (iii) una mezcla de uno o más de dichos miembros divalentes con uno o más de dichos miembros trivalentes; A' es el anión del ácido etilendiaminotetraacético; n' es el valor absoluto de la suma del estado de oxidación de M' (es decir, +2 si M' es uno o más miembros divalentes o +3 si M' es uno o más miembros trivalentes) y el estado de oxidación del anión de ácido etilendiaminotetraacético (-4) (por ejemplo, para M'A' en la que M' es Pd²⁺ con un estado de oxidación de +2, n' es +2); siempre que si M' es dicha mezcla, entonces n' se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$n' = \text{valor absoluto de } [X_D(2) + X_D(-4) + X_T(3) + X_T(-4),$$

20 en la que X_D = la suma del número de mol de todos los miembros divalentes dividida por (la suma del número de mol de todos los miembros divalentes + la suma del número de mol de todos los miembros trivalentes), y X_T = la suma del número de mol de todos los miembros trivalentes dividido por (la suma del número de mol de todos los miembros divalentes + la suma del número de mol de todos los miembros trivalentes); A^{n-} es CO_3^{2-} con n = 2 u OH^- con n = 1; a es de 0,001 a 1; e y es de 0 a 4.

25 En una realización preferida, M^{2+} es Mg divalente; M^{3+} es Al trivalente; M' es Co o Cu; a es de 0,01 a 0,44; y A^{n-} es CO_3^{2-} u OH^- .

30 Los catalizadores descritos por la patente de EE.UU. '822 se derivan de una hidrotalcita de la fórmula como se ha definido anteriormente mediante un proceso que comprende calentar la hidrotalcita durante un tiempo y a una temperatura suficiente para causar una disminución en el patrón de difracción de rayos X del polvo de hidrotalcita con intensidades máximas entre ángulos 2θ de 10 grados y 70 grados usando radiación de $CuK\alpha$.

35 En algunos otros aspectos de la presente invención, el óxido metálico se obtiene de la descomposición térmica total o parcial de una hidrotalcita, el catalizador que tiene la fórmula $[M_{1-(x+y)}M_2M_3(OH)_2][A^{m-(x+y)/m} \cdot nH_2O]$. En relación con este aspecto, se entiende por hidrotalcita la familia estructural de hidróxidos mixtos laminares con la fórmula descrita anteriormente. M1 es al menos un metal bivalente (es decir, tiene una carga 2+) seleccionado de la lista que comprende Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca; M2 es Ga trivalente; M3 es como se describe anteriormente; A es al menos un anión seleccionado de la lista que comprende hidróxido, cloruro, fluoruro, bromuro, yoduro, nitrato, perclorato, clorato, bicarbonato, acetato, benzoato, metanosulfonato, p-toluenosulfonato, fenóxido, alcóxido, carbonato, tereftalato, fosfato, hexacianoferrato (III) y hexacianoferrato (II); x es un valor entre 0 y 0,5; y es un valor de 0,1 a 0,5 o de 0,1 a 0,4; y es un valor de 0,00001 a 0,49, de 0,00005 a 0,45 o de 0,0001 a 0,4; m es un número entero de 1 a 4; y n es superior a 0, como de 0 a 100 o de 0 a 20; y "n" indica el número de moléculas de agua de cristalización y depende de la composición de los cationes de hidrotalcita. En algunos aspectos, el óxido metálico se impregna con al menos un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Ru, Rh y Re. La concentración del metal noble en el óxido metálico varía entre el 0,001 % en peso y el 10 % en peso o entre el 0,01 % en peso y el 5 % en peso sobre una base total de óxido metálico. En algunos aspectos, el metal noble es Pd. En algunos aspectos adicionales, el óxido metálico impregnado se puede calcinar a una temperatura de entre aproximadamente 250 °C y aproximadamente 650 °C. En otros aspectos adicionales, el catalizador calcinado se puede reducir en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura de entre aproximadamente 200 °C y aproximadamente 500 °C.

50 En algunos aspectos de la presente invención, la hidrotalcita se obtiene por coprecipitación de al menos un compuesto M1 y al menos un compuesto de un metal trivalente seleccionado de la lista que comprende M2 y M3. En algunos otros aspectos, la hidrotalcita se obtiene por la co-precipitación de los compuestos M1, M2 y M3.

55 Como se muestra en las Figuras 1 a 8, la reacción de Guerbet tiene lugar en el sistema reactor **40**. El sistema reactor **40** puede comprender un solo reactor o más de un reactor, como 2, 3 o 4 reactores. Los diseños de reactores múltiples pueden configurarse adecuadamente en una disposición de reactor secuencial o en paralelo, o una combinación de los mismos. En algunos aspectos de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en al menos dos reactores de fase gaseosa secuenciales, o al menos tres reactores de fase gaseosa secuenciales. 60 En algunos otros aspectos de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en dos o más reactores paralelos. En otros aspectos, la reacción se puede llevar a cabo en dos o más reactores paralelos y uno o más reactores en una disposición secuencial con los mismos.

65 La selección de reactores adecuados está dentro del alcance de los expertos en la materia. Los diseños de reactores adecuados para la práctica de la presente invención incluyen, por ejemplo y sin limitación, reactores discontinuos, reactores continuos de tanque agitado, reactores continuos de lecho fijo, reactores continuos de lecho

- fluidizado y reactores discontinuos. Los reactores de fase gaseosa que tienen un lecho catalítico fijo (que contiene un catalizador heterogéneo) generalmente son preferidos. Los reactores pueden ser adecuadamente de flujo pistón o diseño de flujo turbulento. Las condiciones de reacción pueden ser adiabáticas o isotérmicas, o pueden usarse gradientes de temperatura entre reactores en sistemas de múltiples reactores. En algunos aspectos de la presente invención, el sistema reactor comprende uno o más reactores de flujo pistón que tienen un lecho de catalizador fijo (que contiene un catalizador heterogéneo). En algunos otros aspectos de la presente invención, el sistema reactor puede comprender al menos un reactor de flujo pistón y al menos un reactor de flujo turbulento. La reacción de Guerbet es exotérmica y, en algunos aspectos de la presente invención, los reactores pueden tener intercambiadores de calor para permitir el control de la temperatura. Se puede usar aceite como medio de enfriamiento del reactor, y se puede recuperar calor del aceite de enfriamiento del reactor calentado en un intercambiador de calor y utilizarlo en cualquier otra parte del proceso. En algunos aspectos de múltiples reactores de la presente invención, el calor recuperado puede usarse para calentar la corriente de alimentación al primer reactor.
- 15 En algunos aspectos de la presente invención, las condiciones de reacción y las concentraciones de algunos de los diversos componentes y combinaciones de componentes de la mezcla de reacción pueden controlarse para maximizar la conversión de alcohol y la selectividad a los productos de reacción de alcohol de Guerbet.
- 20 En algunos aspectos de la presente invención, la relación molar de hidrógeno a alcohol de partida en la mezcla de reacción se puede controlar de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 10:1, de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 5:1, de aproximadamente 0,5:1 a aproximadamente 3:1, de aproximadamente 0,75:1 a aproximadamente 1,5:1, de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,8:1, de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,6:1 o de aproximadamente 0,1:1 a aproximadamente 0,4:1, tal como a aproximadamente 0,1:1, 0,2:1, 0,4:1, 0,6:1, 0,8:1, 1:1, 1,5:1, 2:1 o 3:1.
- 25 En algunos aspectos de la presente invención, la relación molar de acetaldehído a alcohol de partida en la corriente de alimentación del reactor puede controlarse de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,1:1. En algunos otros aspectos de la presente invención, la relación molar de acetaldehído a alcohol en la corriente de alimentación del reactor se controla de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,005:1 o de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,003:1. En otros aspectos de la presente invención, la relación molar de acetaldehído a alcohol en la corriente de alimentación del reactor se controla de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,05:1, de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,05:1, de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,04:1, o de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,04:1, tal como a aproximadamente 0,001:1, 0,002:1, 0,003:1, 0,004:1, 0,005:1, 0,01:1, 0,02:1, 0,03:1, 0,04:1 o 0,05:1.
- 30 En algunos aspectos de la presente invención, la relación molar de agua a alcohol de partida en la mezcla de reacción se puede controlar a menos de aproximadamente 0,005:1, menos de aproximadamente 0,05:1, menos de aproximadamente 0,025:1, de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,05:1, de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,05:1, o de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,03:1, tal como a aproximadamente 0,001:1, aproximadamente 0,005:1, aproximadamente 0,01:1, aproximadamente 0,02:1 o aproximadamente 0,03:1.
- 35 En algunos aspectos de la presente invención, la relación molar de monóxido de carbono a alcohol de partida en la mezcla de reacción se puede controlar a menos de aproximadamente 0,02:1, menos de aproximadamente 0,01:1, menos de aproximadamente 0,005:1, o menos de aproximadamente 0,003:1, de aproximadamente 0,0005:1 a aproximadamente 0,005:1, de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,005:1, o de aproximadamente 0,002:1 a aproximadamente 0,004:1, tal como a aproximadamente 0,005:1, aproximadamente 0,003:1, aproximadamente 0,002:1, o aproximadamente 0,001:1.
- 40 En otros aspectos de la presente invención, la relación molar de acetato de etilo a alcohol de partida en la mezcla de reacción se puede controlar a menos de aproximadamente 0,005:1, menos de aproximadamente 0,002:1, o menos de aproximadamente 0,001:1, de aproximadamente 0,0001:1 a aproximadamente 0,003:1, de aproximadamente 0,0005:1 a aproximadamente 0,0015:1, o de aproximadamente 0,0005:1 a aproximadamente 0,001:1, tal como a aproximadamente 0,0005:1, aproximadamente 0,001:1, aproximadamente 0,003:1 o aproximadamente 0,005:1.
- 45 La tasa de alimentación de la mezcla de reacción de Guerbet al reactor se controla preferiblemente para proporcionar una velocidad espacial por hora de líquido (LHSV) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 2, de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,5 o de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,1, tal como a aproximadamente 0,75, 0,9, 1, 1,1, 1,25, 1,5, 2 o 3.
- 50 Se pueden seleccionar varias combinaciones de las variables de proceso descritas anteriormente para conseguir un alto rendimiento y selectividad de butanol. Por ejemplo, la siguiente Tabla A enumera algunas posibles combinaciones de variables (representadas por "X") que pueden controlarse para conseguir los objetivos de la presente invención, donde "AA" se refiere a acetaldehído, "CO" se refiere a monóxido de carbono "AE" se refiere a acetato de etilo, y "EtOH" se refiere a etanol.
- 55
- 60
- 65

Tabla A

Combinación	H ₂ :EtOH	AA:EtOH	H ₂ O:EtOH	CO:EtOH	AE:EtOH	LHSV
1	X					
2		X				
3	X	X				
4	X				X	
5		X			X	
6	X	X			X	
7	X		X			
8		X	X			
9	X	X	X			
10	X			X		
11		X		X		
12	X	X		X		
13	X					X
14		X				X
15	X	X				X
16	X		X	X		
17		X	X	X		
18	X	X	X	X		
19	X		X		X	
20		X	X		X	
21	X	X	X		X	
22	X		X	X	X	
23		X	X	X	X	
24	X	X	X	X	X	
25	X		X	X		X
26		X	X	X		X
27	X	X	X	X		X
28	X		X		X	X
29		X	X		X	X
30	X	X	X		X	X
31	X			X	X	X
32		X		X	X	X
33	X	X		X	X	X
34	X		X	X	X	X
35		X	X	X	X	X
36	X	X	X	X	X	X

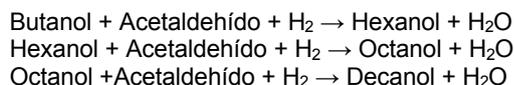
- En otros aspectos de la presente invención, la relación molar de alcoholes distintos del alcohol de partida al alcohol de partida (por ejemplo, etanol) en la mezcla de reacción se puede controlar de aproximadamente 0,001:1 a aproximadamente 0,01:1, de aproximadamente 0,003:1 a aproximadamente 0,01:1 o de aproximadamente 0,003:1 a aproximadamente 0,008:1, tal como a aproximadamente 0,001:1, aproximadamente 0,003:1, aproximadamente 0,005:1, aproximadamente 0,007:1 o aproximadamente 0,009:1.
- En algunos aspectos de la presente invención, se puede usar un diseño de reactor que utiliza múltiples puntos de alimentación a lo largo de la longitud del reactor para mantener una concentración de acetaldehído predominantemente constante en la mezcla de reacción en la sección de alimentación de reactivos del reactor para optimizar el rendimiento de *n*-butanol.
- Como se ha descrito anteriormente, el *n*-butanol se produce a partir de etanol mediante una reacción de Guerbet en dos etapas en la que, en la primera reacción, el etanol se deshidrogena para formar acetaldehído e hidrógeno. En la segunda reacción, el etanol y el acetaldehído se condensan y se hidrogenan para formar butanol. La reacción de deshidrogenación es ligeramente endotérmica, la reacción de condensación/hidrogenación es ligeramente exotérmica y la reacción general de Guerbet es ligeramente exotérmica. Se ha descubierto que, en comparación con la formación de acetaldehído, el acetaldehído se condensa rápidamente con etanol para formar butanol. En particular, basándose en una simulación como se refleja en la Tabla B a continuación, se cree que esencialmente todo el acetaldehído presente en una mezcla de reacción se condensa con etanol en aproximadamente el primer tercio de la longitud del reactor. La simulación se llevó a cabo utilizando un modelo cinético desarrollado para representar el comportamiento del catalizador en diferentes condiciones operativas que involucran la combinación de acetaldehído con la corriente del reactor de etanol e hidrógeno. El modelo cinético se desarrolló utilizando condiciones operativas muy amplias de temperatura, presión, relación de hidrógeno a etanol y LHSV. Los resultados experimentales para la reacción de una corriente de alimentación que comprende etanol, hidrógeno y acetaldehído se correspondían con, y validaron, los resultados pronosticados por el modelo cinético. Por lo tanto, se cree que la

deshidratación del etanol a acetaldehído es la etapa limitante de la velocidad en la reacción de condensación de Guerbet.

Tabla B

Longitud del reactor	1ª simulación (fracción molar de acetaldehído)	2ª simulación (fracción molar de acetaldehído)
0 cm	0,018	0,037
1,1 cm	0,006	0,015
2,2 cm	0,004	0,006
3,3 cm	0,003	0,004
4,4 cm	0,003	0,003
5,5 cm	0,003	0,003

5 Basándose en la evidencia experimental hasta la fecha, se ha descubierto que la reacción de una corriente de alimentación que comprende hasta 0,05 mol de acetaldehído por mol de etanol aumenta el rendimiento y la selectividad del *n*-butanol. Sin estar ligado a ninguna teoría particular, se cree que la introducción de acetaldehído con la mezcla de reacción supera la etapa de deshidrogenación que limita la velocidad, lo que permite mayores concentraciones de acetaldehído en la mezcla de reacción y favorece la selectividad hacia el *n*-butanol. Además, se ha descubierto que la reacción de una corriente de alimentación que comprende más de aproximadamente 0,05 mol de acetaldehído por mol de etanol (es decir, aproximadamente el 5 % molar de acetaldehído) reduce la selectividad hacia el *n*-butanol y da como resultado mayores cantidades de alcoholes superiores en comparación con las corrientes de alimentación que comprenden menos de aproximadamente 0,05 mol de acetaldehído a etanol. Se cree, sin estar ligado a ninguna teoría, que la menor selectividad es el resultado de al menos dos factores y combinaciones de los mismos. Primero, a mayores concentraciones de acetaldehído, la tasa de condensación de aldehído y etanol puede ser insuficiente para consumir esencialmente todo el acetaldehído, lo que resulta en una concentración de acetaldehído en la mezcla de reacción lo suficientemente alta como para permitir mayores tasas de condensación con butanol o alcoholes superiores de acuerdo con los siguientes esquemas de reacción de ejemplo:



25 En segundo lugar, se ha descubierto que las concentraciones de acetaldehído en la corriente de alimentación en exceso de aproximadamente el 5 o aproximadamente el 10 % molar provocan picos de temperatura, en el que las temperaturas de reacción más altas incrementan la formación de subproductos.

30 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que una corriente de alimentación del reactor que comprende acetaldehído puede introducirse en múltiples puntos a lo largo de la longitud del reactor para mantener una concentración de acetaldehído generalmente constante en al menos una parte del reactor y, por lo tanto, mejorar la selectividad y el rendimiento del *n*-butanol. Por ejemplo, además de la entrada, la corriente de alimentación del reactor puede suministrarse en uno o más puntos de inyección a lo largo de una parte del reactor, denominada sección de alimentación del reactor. En algunos aspectos de la invención, la sección de alimentación del reactor comprende al menos un primer sitio de adición de la mezcla de reacción y un último sitio de adición de la mezcla de reacción situado a lo largo de una longitud del reactor, la sección del reactor desde el primer sitio de adición de la mezcla de reacción hasta el último sitio de adición de la mezcla de reacción que es la sección de alimentación del reactor. En algunos otros aspectos, la sección de alimentación del reactor comprende al menos un sitio de adición de la mezcla de reacción intermedio situado entre el primer sitio de adición de la mezcla de reacción y el último sitio de adición de la mezcla de reacción. En otros aspectos, el primer sitio de adición de la mezcla de reacción está ubicado en la entrada del reactor. En cualquiera de los diversos aspectos, se pueden poner dos o más puntos de inyección a intervalos en los primeros dos tercios, la primera mitad o el primer tercio de la longitud del reactor. En algunos aspectos de la presente invención, la tasa de alimentación de la corriente de acetaldehído/etanol al reactor puede basarse en la concentración de acetaldehído medida y/o la temperatura de reacción. La determinación y selección de la ubicación y el perfil del punto de inyección de la corriente de alimentación del reactor, la velocidad de adición de la corriente de alimentación del reactor asociada, y las estrategias de control diseñadas para conseguir una concentración de acetaldehído en la sección de alimentación del reactor está dentro del alcance de un experto en la materia.

50 En cualquiera de los diversos aspectos del punto de alimentación múltiple del reactor de la presente invención, la relación molar de acetaldehído a etanol en la sección de alimentación del reactor se puede controlar a un promedio de aproximadamente 0,005:1, 0,01:1, 0,015:1, 0,02:1, 0,025:1, 0,03:1, 0,035:1, 0,04:1, 0,045:1 o 0,05:1, y sus intervalos, tales como de aproximadamente 0,005:1 a aproximadamente 0,05:1, de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,05:1, de aproximadamente 0,01:1 a aproximadamente 0,04:1 o de aproximadamente 0,02:1 a aproximadamente 0,04:1. En algunos aspectos de la presente invención, se puede utilizar una segunda corriente de alimentación del reactor que comprende una relación molar de acetaldehído a etanol en exceso de 0,05:1, tal como

- entre 0,05:1 y aproximadamente 0,2:1 en uno o más puntos de inyección en combinación con una primera corriente de alimentación del reactor que comprende una fracción molar de acetaldehído a etanol de menos de 0,05:1. En cualquiera de los diversos aspectos de la invención, la relación molar de acetaldehído a etanol en cualquier región de la sección de alimentación del reactor no difiere en más del 50 %, 40 %, 30 %, 20 % o 10 % de la relación molar promedio de acetaldehído a etanol en la sección de alimentación del reactor. En general, el perfil de temperatura en la sección de alimentación del reactor es tal que la temperatura en cualquier región de la sección de alimentación del reactor no difiere en más de 15 °C, 10 °C o 5 °C de la temperatura promedio a lo largo de la longitud de la sección de alimentación del reactor.
- En cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, además de las variables de proceso descritas anteriormente y combinaciones de las mismas, la presión de reacción en uno o más reactores es de aproximadamente 10 bara a aproximadamente 200 bara, de aproximadamente 20 bara a aproximadamente 200 bara, de aproximadamente 20 bara a aproximadamente 150 bara, de aproximadamente 20 bara a aproximadamente 100 bara, de aproximadamente 20 bara a aproximadamente 80 bara, o de aproximadamente 25 bara a aproximadamente 60 bara, tal como de aproximadamente 25 bara, 30 bara, 35 bara, 40 bara, 45 bara, 50 bara, 55 bara, 60 bara, 65 bara, 70 bara o 75 bara, y sus intervalos. Además, la temperatura de reacción en uno o más reactores es de aproximadamente 50 °C a 450 °C, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 300 °C, de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C, de aproximadamente 175 °C a aproximadamente 350 °C, o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C, tal como de aproximadamente 200 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C, 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C, 290 °C o 300 °C, y sus intervalos. En los aspectos de la presente invención en los que se usan dos o más reactores en serie, se pueden usar gradientes de temperatura y presión desde el primer hasta el último reactor. Por ejemplo, la temperatura para cada reactor en serie puede ser aproximadamente 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 25 °C, 30 °C o 35 °C mayor que la temperatura en el reactor anterior y la temperatura ambiente. La presión puede ser aproximadamente 5 bara, 10 bara, 15 bara o 20 bara mayor que la presión en el reactor anterior. En algunos aspectos de la presente invención, cuando el catalizador se desactiva hacia el final de un ciclo de producción, la conversión puede mantenerse aumentando gradualmente la temperatura de entrada. Por ejemplo, la temperatura de entrada puede incrementarse en aproximadamente 10 °C, 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C o aproximadamente 100 °C desde el comienzo de una tanda de producción hasta la finalización de la tanda de producción. En general, la temperatura de reacción se puede controlar de tal manera que la temperatura de salida del sistema reactor aumente aproximadamente en la misma cantidad. En algunos aspectos de la presente invención, la temperatura de salida del sistema reactor alcanza aproximadamente 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C, 320 °C o 340 °C al final de la tanda de producción.
- En cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, se consigue una conversión de etanol de aproximadamente el 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 %, 55 % o 60 %, tal como de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 40 %, de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 40 %, de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 40 % o de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 35 %. Se obtiene un rendimiento de *n*-butanol basado en etanol de aproximadamente el 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 % o 35 %, tal como de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 35 %, de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 30 %, de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 30 %, de aproximadamente el 20 % a aproximadamente el 30 %. Se alcanza una selectividad para el *n*-butanol de aproximadamente el 60 %, 65 %, 70 %, 75 %, 80 %, 85 %, 90 % o 95 %, tal como de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 95 %, de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 90 %, de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 90 %, de aproximadamente el 75 % a aproximadamente el 85 %, o de aproximadamente el 80 % a aproximadamente el 85 %. En algunos aspectos de la presente invención, el rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es de aproximadamente el 15 % a aproximadamente el 25 % y la selectividad hacia el *n*-butanol es de aproximadamente el 70 % a aproximadamente el 85 %, el rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es de aproximadamente el 10 % a aproximadamente el 15 % y la selectividad hacia el *n*-butanol es de aproximadamente el 90 % a aproximadamente el 95 %, o el rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 35 % y la selectividad hacia el *n*-butanol es de aproximadamente el 65 % a aproximadamente el 70 %.
- La corriente de producto del reactor de *n*-butanol comprende habitualmente de aproximadamente el 7 a aproximadamente el 15 % molar o de aproximadamente el 7 a aproximadamente el 10 % molar de *n*-butanol, tal como aproximadamente el 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 o 15 % molar; de aproximadamente el 45 a aproximadamente el 75 % molar o de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 70 % molar de etanol; de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 1,5 o de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente 0,9 % molar de acetaldehído, tal como aproximadamente el 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, o 0,9 % molar; de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % molar de agua, tal como aproximadamente el 5, 10 o 15 % molar; de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 % molar de H₂, tal como aproximadamente el 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 o 20 % molar; de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,2 de acetato de etilo, tal como aproximadamente el 0,1, 0,15 o 0,2 % molar; y de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 6,5 % molar o de aproximadamente el 0,8 a aproximadamente el 6,2 % molar de alcoholes distintos al etanol y el *n*-butanol, tal como aproximadamente el 0,5, 1, 1,5, 3, 5 o 6 % molar.
- En algunos aspectos de la presente invención como se representa en las Figuras 1 a 6, una columna de fraccionamiento (destilación) separadora o una columna de fraccionamiento (destilación) de prevaporización recibe y

fracciona una corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol. En general, la columna separadora fracciona la corriente de producto del reactor para formar una corriente de fondo de la columna enriquecida en compuestos de alto punto de ebullición que incluyen, entre otros, *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol en comparación con la corriente del producto del reactor y una corriente de cabeza de la columna separadora enriquecida en compuestos condensables de bajo punto de ebullición y gaseosos no condensables que incluyen, entre otros, etanol, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano y propano en comparación con la corriente de productos del reactor. En general, la columna de prevaporización fracciona la corriente de producto del reactor para formar una corriente de fondo de la columna de prevaporización enriquecida en compuestos de alto punto de ebullición que incluyen, entre otros, *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol en comparación con la corriente de producto del reactor, una corriente de corte intermedio de la columna de prevaporización enriquecida en compuestos que incluyen, entre otros, etanol, agua, acetaldehído y acetato de etilo en comparación con la corriente de producto del reactor, y una corriente de cabeza de la columna de prevaporización enriquecida en compuestos gaseosos no condensables que incluyen, entre otros, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano y propano en comparación con la corriente de productos del reactor.

Cualquier diseño de columna capaz de fraccionar las diversas corrientes de entrada de la presente invención, como por ejemplo, la corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol, corrientes de etanol húmedo, corrientes acuosas que contienen compuestos orgánicos, corrientes de *n*-butanol/hexanol, para formar las diversas corrientes de fraccionamiento descritas en el presente documento son adecuadas para la práctica de la presente invención, y la selección de las columnas de fraccionamiento adecuadas está dentro del alcance de los expertos en la materia. En general, las columnas de fraccionamiento (destilación) dentro del alcance de la presente invención incluyen, por ejemplo, columna de placa de llenado, placa de válvula, placa perforada, placa de burbuja, rellena y de pared húmeda (película descendente). Las columnas también pueden comprender componentes convencionales tales como, por ejemplo, tambores de reflujo, condensadores, hervidores o cualquier combinación de los mismos. Las columnas de la presente invención están equipadas con uno, dos o más condensadores de cabeza y uno, dos o más tanques de acumulación de cabeza y/o separadores que tienen salidas de gas y líquido (condensado) y capacidad de reflujo. En algunos aspectos de la presente invención, la columna de destilación tiene bandejas y/o rellenos internos en cada una de la sección de extracción y la sección de enriquecimiento. El término "interno" utilizado en la presente invención significa la parte en la columna de destilación en la que el gas y el líquido se ponen realmente en contacto entre sí. Ejemplos de bandejas incluyen una bandeja con tapa de burbujas, una bandeja de tamiz, una bandeja de ondulación, una bandeja de balasto, una bandeja de válvula, una bandeja de contraflujo, una bandeja de Unifrac, una bandeja de Superfrac, una bandeja de Maxfrac, una bandeja de doble flujo, una bandeja de placa de rejilla, una bandeja de placa de turborejilla, una bandeja de Kittel, o similares. Ejemplos de rellenos incluyen rellenos aleatorios como un anillo Raschig, un anillo Lessing, un anillo Pall, una silla Berl, una silla Intalox, un relleno Dixon, un relleno McMahon o Heli-Pak, o rellenos estructurados como Mellapak, Gempak, Techno-pack, Flexipac, un relleno Sulzer, un relleno Goodroll, Glitschgrid o similares. También se puede usar una columna de destilación de múltiples etapas que tenga tanto una parte de bandeja como una parte rellena con rellenos.

En algunos aspectos de la columna separadora de la presente invención, los fondos de la columna separadora, que contienen la corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol, se calientan a una temperatura de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 300 °C, o de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 260 °C mediante el hervidor de la columna separadora. En algunos aspectos de la presente invención, se usa aceite caliente como medio de calentamiento del hervidor. La temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 180 °C, o de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 160 °C. La presión de la columna se mantiene de aproximadamente 10 bara a aproximadamente 30 bara, o de aproximadamente 15 bara a aproximadamente 25 bara. En algunos aspectos de la presente invención, la temperatura de enfriamiento del condensador de cabeza se usa para el control de la presión de la columna separadora. La columna separadora genera una corriente de cabeza enriquecida en compuestos condensables de punto de ebullición relativamente bajo y compuestos gaseosos no condensables que incluyen, entre otros, etanol, acetaldehído, acetato de etilo, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano y propano en comparación con la corriente de productos del reactor. La corriente de cabeza se caracteriza por una ausencia esencial de compuestos de alto punto de ebullición, tales como *n*-butanol, *n*-propanol, *i*-butanol, hexanol y octanol. En algunos aspectos de la presente invención, la corriente de cabeza comprende de aproximadamente el 55 a aproximadamente el 85 % molar o de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 80 % molar de etanol; de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 2 % molar o de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1,5 % molar de acetaldehído; de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,5 % molar o de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,2 % molar de acetato de etilo; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 15 % molar, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 8 % molar o de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 8 % molar de hidrógeno; de aproximadamente el 0,02 a aproximadamente el 0,1 % molar o de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,1 % molar de dióxido de carbono; y de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1 % molar o de aproximadamente el 0,3 a aproximadamente el 0,8 % molar de monóxido de carbono. La columna separadora genera una corriente de fondo enriquecida en los compuestos de alto punto de ebullición en comparación con la corriente de producto del reactor. En algunos aspectos de la presente invención, la corriente de fondo comprende de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 95 % molar o de aproximadamente el 85 a aproximadamente el 90 % molar de *n*-butanol; de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 0,5 %

molar de *i*-butanol; de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 15 % molar o de aproximadamente el 6 a aproximadamente el 8 % molar de hexanol; de aproximadamente el 0,2 a aproximadamente el 0,2 % molar de octanol.

5 La corriente de cabeza de la columna separadora, generada a partir de la corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol, se pasa a través de un condensador para formar una primera corriente de condensado de cabeza separadora y una segunda corriente de gas de columna separadora. En dichos aspectos de la presente invención, la primera corriente (condensada) comprende habitualmente de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 95 % molar o de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 90 % molar de etanol; de
10 aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20 % molar o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 15 % molar de agua; de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1,5 % molar o de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 1 % molar de acetaldehído; y de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,5 % molar o de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,3 % molar de acetato de etilo. En algunos aspectos de la presente invención, al menos una parte de la primera corriente se puede someter a reflujo en la columna separadora y al menos una parte se introduce en una columna de acetato de etilo para la generación de una corriente de acetato de etilo y una corriente de etanol húmedo. La selección de una relación adecuada de reflujo a introducir está dentro del alcance de un experto en la materia y varía, entre otros factores, con la composición de la corriente de producto del reactor de *n*-butanol y el perfil de composición deseado de la primera corriente. La corriente de gas de cabeza de la columna separadora habitualmente comprende, entre otros componentes, de aproximadamente el 30 a
20 aproximadamente el 70 % molar o de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 % molar de hidrógeno; de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 45 % molar o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 40 % molar de etanol; de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10 % molar o de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 8 % molar de agua; de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2 % molar o de aproximadamente el 0,8 a aproximadamente el 1,5 % molar de acetaldehído; cantidades traza (menos de aproximadamente el 0,15 % molar) de acetato de etilo; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 8 % molar o de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 6 % molar de monóxido de carbono; y menos de aproximadamente el 1, 0,5 o 0,3 % molar de alcoholes totales distintos al etanol.

En algunos aspectos de la columna de prevaporización de la presente invención, los fondos de la columna, que
30 comprenden la corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol, se calienta a una temperatura de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 250 °C, de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 220 °C, o de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 200 °C mediante el hervidor de presión de la columna de prevaporización. En algunos aspectos de la presente invención, se usa aceite caliente como medio de calentamiento del hervidor. La temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 125 °C, de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 120 °C, o de
35 aproximadamente 100 °C a aproximadamente 110 °C, tal como aproximadamente 105 °C. La temperatura de la corriente de corte intermedio introducida hacia la columna separadora es de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 170 °C, de aproximadamente 135 °C a aproximadamente 165 °C, o de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 160 °C, tal como de aproximadamente 150 °C. La presión de la columna se mantiene de aproximadamente 10 bara a aproximadamente 30 bara, o de aproximadamente 15 bara a aproximadamente 25 bara. En algunos aspectos de la presente invención, la temperatura de enfriamiento del condensador de cabeza se usa para el control de la presión de la columna separadora. La corriente de cabeza de la columna de prevaporización se pasa a través de un condensador para formar una primera corriente de cabeza y una segunda corriente de gas de cabeza de la columna de prevaporización. En comparación con la corriente de gas de la columna de vaporización, la corriente de condensado se enriquece en etanol y agua. La corriente de condensado generalmente se somete a reflujo en la columna de prevaporización. En algunos aspectos de la presente invención, la corriente de condensado se somete a reflujo total a la columna de prevaporización. En algunos aspectos de la presente invención, al menos una parte de la primera corriente se puede someter a reflujo en la columna separadora y al menos una parte se introduce en una columna separadora, columna de acetato de etilo, de destilación extractiva o tamices moleculares para la recuperación de componentes no etanólicos y/o la recuperación de etanol seco. La selección de la temperatura adecuada del condensador y la relación de reflujo a alimentación directa está dentro del alcance de un experto en la materia y varía, entre otros factores, con la composición de la corriente de producto del reactor de *n*-butanol, el perfil de composición deseado de las corrientes de gas y del condensado, y la presión de operación deseada de la columna de vaporización. La corriente de gas de la columna de precorte habitualmente comprende, entre otros componentes, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 % molar o de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60 % molar de hidrógeno; de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 45 % molar o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 40 % molar de etanol; de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10 % molar o de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 8 % molar de agua; de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 5 % molar o de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 3 % molar de acetaldehído; de aproximadamente el 0,03 a aproximadamente el 0,15 % molar o de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,1 % molar de acetato de etilo; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 8 % molar o de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 6 % molar de monóxido de carbono; y menos de aproximadamente el 1, 0,5 o 0,3 % molar de alcoholes totales distintos al etanol.

65 La corriente de corte intermedio de la columna de prevaporización, enriquecida en compuestos que incluyen, entre otros, etanol, agua, acetaldehído y acetato de etilo en comparación con la corriente de producto del reactor que

comprende *n*-butanol, se envía a una sección de fraccionamiento de la columna separadora. La corriente de fondo de la columna de prevaporización, enriquecida en compuestos de alto punto de ebullición que incluyen, entre otros, *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol, en comparación con la corriente del producto del reactor, también se introduce hacia una columna separadora a una sección de fraccionamiento ubicada entre el hervidor y la entrada de la corriente de corte intermedio. En dichos aspectos de la presente invención, el hervidor de la columna separadora calienta los fondos hasta una temperatura de aproximadamente 220 °C a aproximadamente 260 °C o de aproximadamente 230 °C a aproximadamente 250 °C, tal como a aproximadamente 240 °C. La temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C o de aproximadamente 115 °C a aproximadamente 125 °C, tal como aproximadamente de 115 °C. La temperatura de la corriente de corte intermedio es de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 190 °C o de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 180 °C, tal como de aproximadamente 170 °C. La presión de la columna se mantiene de aproximadamente 10 bara a aproximadamente 30 bara, o de aproximadamente 15 bara a aproximadamente 25 bara. La corriente de cabeza de la columna separadora, generada a partir de la alimentación de la columna de prevaporización, se pasa a través de un condensador para formar una primera corriente de condensado de cabeza y una corriente de gas de cabeza de la columna separadora. Compositivamente, la corriente de cabeza, la primera corriente de condensado y las corrientes de gas son similares a las corrientes correspondientes formadas a partir de la corriente de producto del reactor de *n*-butanol como se describe anteriormente. La corriente de gas de la columna separadora se puede combinar con la corriente de gas de la columna de prevaporización. La corriente de condensado se puede someter a reflujo en la columna separadora, la columna de prevaporización, o una combinación de las mismas.

En algunos aspectos de la presente invención, la corriente de gas de la columna separadora o una combinación de las corrientes de gas de la columna de prevaporización y la columna separadora se pueden pasar a través de un segundo condensador para formar una segunda corriente de condensado de cabeza de la columna de prevaporización y una segunda corriente de gas de cabeza de la columna separadora o de prevaporización. Dichas segundas corrientes de condensado de cabeza se caracterizan por que habitualmente comprenden, entre otros componentes, de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 95 % molar o de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 90 % molar de etanol; de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 20 % molar o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 15 % molar de agua; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % molar, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 8 % molar, o de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 5 % molar de acetaldehído; y de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente 0,5 % molar o de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente 0,3 % molar de acetato de etilo. Dichos segundas corrientes de gas se caracterizan por que comprenden habitualmente, entre otros componentes, de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 95 % molar o de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 90 % molar de hidrógeno; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % molar o de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 8 % molar de monóxido de carbono; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 15 % molar o de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10 % molar de metano, etano y propano totales; menos de aproximadamente el 0,2 % molar o menos de aproximadamente el 0,1 % molar de acetaldehído; y solo trazas de acetato de etilo.

En algunos aspectos de la presente invención, representados en las Figuras 1 a 3 y 6, al menos una parte de la corriente de condensado de cabeza de la columna separadora se introduce hacia una columna de acetato de etilo para la generación de una corriente de acetato de etilo y una corriente de etanol húmedo. Cualquier diseño de columna capaz de fraccionar una corriente de alimentación para formar una corriente de fondo enriquecida en agua y etanol en comparación con la corriente de alimentación y una corriente de cabeza enriquecida en acetaldehído y acetato de etilo en comparación con la corriente de alimentación es adecuada para la práctica de la presente invención. La selección de las columnas de fraccionamiento de acetato de etilo está dentro del alcance de los expertos en la materia, con las columnas adecuadas descritas anteriormente en relación con la columna separadora.

En cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, los fondos de la columna de acetato de etilo (que comprenden la corriente de alimentación) se calientan a una temperatura de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 95 °C, con uno o más hervidores de columna de acetato de etilo. En algunos aspectos de la presente invención, la corriente de cabeza de la columna de isobutanol se usa como medio de calentamiento en un primer hervidor y la parte superior de la columna separadora se usa como medio de calentamiento en un segundo hervidor. La temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C, o de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 45 °C. La presión de la columna se opera a la presión atmosférica, o bajo una ligera presión positiva, de aproximadamente 1 bara a aproximadamente 1,5 bara, o de aproximadamente 1 bara a aproximadamente 1,2 bara.

La columna de acetato de etilo genera una corriente de cabeza enriquecida en acetaldehído y acetato de etilo en comparación con la corriente de alimentación de la columna de acetato de etilo. En algunos aspectos de la presente invención, la corriente de cabeza comprende de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 60 % molar o de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 50 % molar de acetaldehído; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 40 % molar o de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 30 % molar de acetato de etilo; y de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 35 % molar o de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 25 % molar de etanol. La corriente de cabeza se pasa a través de un condensador para formar una corriente de

condensado que generalmente corresponde en composición a la corriente de cabeza y una corriente de gas que comprende de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 60 % molar de acetaldehído; de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % molar de acetato de etilo; y menos de aproximadamente el 5 % molar de etanol. En cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, al menos una parte de la corriente de condensado de cabeza y la corriente de gas se purgan del proceso. En algunos otros aspectos de la presente invención, la corriente de condensado de cabeza se puede purificar para formar un producto básico de acetato de etilo.

La columna de acetato de etilo genera una corriente de fondo enriquecida en etanol y agua en comparación con la corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol. La corriente de fondo comprende habitualmente de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 95 % molar o de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 90 % molar de etanol; de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 25 % molar de agua; y no más de una cantidad traza de acetaldehído y acetato de etilo.

En algunos aspectos de la presente invención, representados en las Figuras 1, 2, 4 y 6, varias corrientes de etanol húmedo, que incluyen la corriente de fondo de la columna de acetato de etilo, la corriente de cabeza de la columna separadora generada a partir de las corrientes de fondo y de corte intermedio de la columna de prevaporización, la alimentación de etanol fresco y una corriente de cabeza de la columna de regeneración, pueden procesarse por tamices moleculares para generar una corriente de alimentación de etanol seco para la conversión a butanol. Los tamices moleculares que son capaces de adsorber el agua y opcionalmente otras impurezas a partir de una de sus mezclas con un alcohol son bien conocidos. En un aspecto, el material de tamiz molecular se selecciona para eliminar el agua. En algunos otros aspectos, el material de tamiz molecular se selecciona para eliminar las impurezas de adición tales como ácido acético y/o acetato de etilo del tercer destilado para formar la composición de etanol anhidro. Los criterios de selección pueden incluir, por ejemplo, el tamaño de los poros y las características del volumen. Habitualmente, dichos tamices moleculares son cristalinos, aunque el tamiz particular empleado no es crítico. Sin embargo, dichos tamices deben ser capaces de adsorber al menos aproximadamente el 2 en p/p, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 30 % en p/p, o de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 25 % en p/p bajo las condiciones de adsorción. Los tamices moleculares adecuados incluyen un tamiz molecular zeolítico que tiene un diámetro de poro promedio de aproximadamente 3 Angstroms. Ejemplos típicos de dichos tamices moleculares son las zeolitas de tipo A, tales como 3A, 4A y 5A. Otros tamices moleculares adecuados incluyen adsorbentes inorgánicos tales como cloruro de litio, gel de sílice, alúmina activada y/o adsorbentes de base biológica tales como sémola de maíz. Los tamices moleculares se pueden configurar en un lecho de tamiz molecular y se pueden emplear múltiples lechos de tamiz molecular secuencialmente o en una disposición a contracorriente.

En cualquiera de los diversos aspectos del tamiz molecular de la presente invención, una o más corrientes de alimentación de etanol húmedos descritas en el presente documento se purifican por un tamiz molecular para generar una corriente de etanol seco para la conversión a *n*-butanol y una corriente de etanol húmedo del tamiz molecular que contiene agua extraída que puede procesarse para la recuperación de etanol, como por ejemplo una columna de regeneración. Las corrientes de etanol húmedo incluyen la corriente de fondo de la columna de acetato de etilo, la corriente de corte intermedio de la columna separadora, la corriente de alimentación de etanol fresco y la corriente de cabeza de la columna de regeneración. La corriente de etanol seco se caracteriza por que comprende de aproximadamente el 88 a aproximadamente el 99,9 % molar, de aproximadamente el 98 a aproximadamente el 99,9 % molar o de aproximadamente el 99 a aproximadamente el 99,8 % molar de etanol; menos de aproximadamente el 5 % molar, de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 5 % molar, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 1 % molar o de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,3 % molar de agua; menos de aproximadamente el 0,5 % molar o menos de aproximadamente el 0,3 % molar de alcohol distinto del etanol; y solo cantidades mínimas (es decir, menos de aproximadamente el 0,05 % molar) de acetaldehído y acetato de etilo. La corriente de etanol húmedo del tamiz molecular comprende habitualmente de aproximadamente el 35 a aproximadamente el 50 % molar o de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 45 % molar de etanol; de aproximadamente el 50 a aproximadamente el 65 % molar o de aproximadamente el 55 a aproximadamente el 60 % molar de agua; y cantidades traza (menos de aproximadamente el 0,05 % molar cada una) de otros compuestos.

La corriente de etanol húmedo del tamiz molecular se puede procesar en una columna de regeneración para fraccionar la corriente de alimentación en la corriente de cabeza del alcohol recuperado, en la corriente de corte intermedio de alcohol isoamílico y en la corriente de aguas residuales. Cualquier diseño de columna como se describe anteriormente capaz de fraccionar la corriente de etanol húmedo del tamiz molecular de la presente invención es adecuado para la práctica de la presente invención. Los fondos de la columna de regeneración (que comprenden la corriente de alimentación de etanol húmedo de los tamices moleculares) se calientan a una temperatura de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 150 °C, o de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140 °C, mediante un hervidor de columna de regeneración. En algunos aspectos de la presente invención, la corriente de cabeza de la columna separadora se usa como medio de calentamiento. La temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 105 °C. La presión de la columna se opera bajo una presión de aproximadamente 1,5 bara a aproximadamente 4 bara, o de aproximadamente 2 bara a aproximadamente 3 bara. En algunos aspectos de la presente invención, la presión de la columna está controlada por el condensador de cabeza. En algunos aspectos adicionales de la presente invención, se introduce etanol fresco

en la columna de regeneración como reflujo.

La columna de regeneración genera una corriente de cabeza que consta esencialmente de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 85 % molar de etanol y de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 25 % molar de agua con solo pequeñas cantidades de otros componentes. La corriente de cabeza se recicla a los tamices moleculares o se procesa por destilación extractiva para eliminar el agua y generar una corriente de etanol seco para la conversión a *n*-butanol. La columna de regeneración genera además una corriente de purga de extracción lateral que comprende de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 20 % molar o de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % molar de alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol), de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 99 % molar de agua y pequeñas cantidades de *n*-butanol y etanol. La columna de regeneración genera una corriente de fondo que consiste esencialmente en agua que se descarga del proceso en el tratamiento de aguas residuales.

En cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, la alimentación de etanol fresco se puede procesar mediante un tamiz molecular, mediante una combinación de la columna de regeneración y el tamiz molecular, como se ha descrito anteriormente, o mediante destilación extractiva como se describe en este documento, para generar una corriente de alimentación de etanol seco de composición para la conversión a *n*-butanol. Varias fuentes de etanol fresco están dentro del alcance de la presente invención, incluyendo el bioetanol generado en los procesos de fermentación, el etanol generado por la hidratación del etileno y el etanol generado en las operaciones de craqueo catalítico. El etanol producido a partir de materias primas renovables de origen biológico (por ejemplo, a partir de cultivos energéticos o fuentes celulósicas) puede contener una variedad de impurezas, como alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol), ésteres de metales alcalinos de alto contenido en aceite y ácidos de colofonia (ácidos carboxílicos cíclicos), fósforo, ácidos grasos, iones (orgánicos e inorgánicos) y tensioactivos. La alimentación de etanol fresco se pasa preferiblemente a través de un lecho de purificación antes de la deshidratación para eliminar, y de ese modo reducir, la concentración de diversos contaminantes, incluidos los contaminantes iónicos, como las sales orgánicas, sales inorgánicas, aniones y cationes. Cualquier medio de purificación capaz de eliminar contaminantes del etanol fresco está dentro del alcance de la presente invención. En algunos aspectos de la presente invención, se puede usar la resina de intercambio iónico para la purificación de etanol fresco. La resina de intercambio iónico puede ponerse adecuadamente en una columna o en un lecho relleno. Las resinas están en forma de resinas de intercambio catiónico o de intercambio aniónico, o una combinación de ambas. En principio, las resinas de intercambio catiónico eliminan los cationes, tales como compuestos que contienen sodio, potasio, nitrógeno o iones metálicos (por ejemplo, níquel, hierro y cromo), y las resinas de intercambio aniónico eliminan los aniones, tales como sulfato, cloruro, acetato y fosfinas. En algunos aspectos opcionales de la presente invención, antes o después del tratamiento de purificación, el etanol fresco se puede tratar en una zona de tratamiento con una tierra blanqueadora (por ejemplo, arcilla de bentonita) y/o carbón activado. El etanol fresco también puede filtrarse opcionalmente antes o después de la purificación por métodos conocidos por los expertos en la materia.

En algunos aspectos opcionales de la presente invención, el etanol fresco purificado se puede añadir al proceso directamente en la corriente de alimentación del reactor en lugar de ser un tamiz molecular inicialmente deshidratado, mediante una combinación de la columna de regeneración y el tamiz molecular, como se describe anteriormente, o por destilación extractiva como se describe en el presente documento.

En cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, al menos aproximadamente el 50 %, 60 %, 65 % o 70 %, de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 70 %, o de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 70 % del etanol presente en la mezcla de reacción se recupera de la corriente de producto del reactor y se recicla a la mezcla de reacción.

En algunos aspectos de la presente invención, representados en las Figuras 3, 5, 7 y 8, varias corrientes de etanol húmedo, que incluyen la corriente de fondo de la columna de acetato de etilo, la corriente de cabeza de la columna separadora generada a partir de las corrientes de fondo y de corte intermedio de la columna de prevaporización, la alimentación de etanol fresco y la corriente de cabeza de la columna de regeneración, pueden procesarse por destilación extractiva para generar una corriente de alimentación de etanol seco para la conversión a butanol. Como se conoce en la técnica, la destilación extractiva es un método para separar compuestos con un punto de ebullición cercano o azeótropos mediante la realización de la destilación en una columna de rectificación multiplaca en presencia de un agente de extracción (solvente) o mezcla de disolventes añadidos, en la que el líquido(s) tiene(n) un punto de ebullición más alto que los compuestos que se separan. Cuando los compuestos a separar normalmente forman un azeótropo, el agente de destilación extractiva hará que los compuestos hiervan por separado durante la destilación extractiva y, por lo tanto, hará posible una separación en una columna de rectificación que no se puede realizar de ninguna manera cuando no hay agente presente. El agente de extracción debe hervir más alto que cualquiera de los líquidos con un punto de ebullición cercano que se están separando y no formar azeótropos de ebullición mínima con ellos. Por ejemplo, el disolvente adicional empleado preferiblemente para la destilación extractiva puede tener un punto de ebullición a la presión bajo la cual tiene lugar el fraccionamiento que es al menos 10 °C, al menos 20 °C o al menos 30 °C más alto que el punto de ebullición del componente de mayor punto de ebullición de la mezcla a separar. En general, el agente de extracción se introduce cerca de la parte superior de la columna y fluye hacia abajo hasta que alcanza el hervidor. Su presencia en cada placa de la columna de rectificación altera la volatilidad relativa de los compuestos de punto de ebullición en una dirección que hace que la

separación en cada placa sea mayor y, por lo tanto, requiere menos placas para efectuar la misma separación o posibilita un mayor grado de separación con el mismo número de platos. Por lo general, el agente de extracción se introduce en unas pocas placas desde la parte superior de la columna para asegurar que ninguno de los agentes de extracción sea arrastrado con el componente de menor ebullición. En la parte inferior de una columna continua, los componentes menos volátiles de las mezclas con un punto de ebullición cercano y el agente de extracción se eliminan continuamente de la columna.

Ejemplos de agentes de extracción adecuados incluyen glicerina, propilenglicol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, hexilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y tetraetilenglicol. Ejemplos de mezclas de agentes de extracción incluyen dos, tres o cuatro agentes de extracción seleccionados entre fenol, m-p-cresol, o-sec-butilfenol, o-terc-butilfenol, catecol, hidroquinona, resorcinol, 1-naftol, 2-naftol, acetofenona, etil acetoacetato, glicerina, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de diisodecilo, etilenglicol fenil éter, 1,5-pentanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, hexilenglicol, dietilenglicol dietil éter, butoxipropanol, dipropilenglicol metil éter, propilenglicol y dipropilenglicol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, polietilenglicol 300, ftalato de diisobutilo, ftalato de diisodecilo, N,N-dimetilacetamida y 3-cloro-1,2-propanodiol. En algunos aspectos de la presente invención, el agente de extracción es glicerina o etilenglicol.

La selección de la temperatura de los fondos de destilación extractiva (hervidor), la temperatura del gas y la presión de la columna depende, entre otros factores, del agente de extracción, la tasa de alimentación de la columna y el grado de pureza deseado. En el caso de la glicerina, los fondos de la columna (que comprenden la corriente de alimentación y el agente de extracción) se calientan a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C, o de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 200 °C, en uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 105 °C. La presión de la columna se opera a presión atmosférica, bajo una ligera presión positiva, o a una presión de aproximadamente 1 bara a aproximadamente 5 bara, o de aproximadamente 2 bara a aproximadamente 4 bara. La corriente de cabeza se pasa a través de un condensador para formar una corriente de etanol seco con una composición como se ha descrito anteriormente. Al menos una parte de los gases no condensados, incluidos el acetato de etilo y el acetaldehído, pueden purgarse del proceso. La corriente de condensado de etanol seco es una fuente de etanol para la conversión a *n*-butanol. Al menos una parte del etanol condensado se puede someter a reflujo en la columna de destilación extractiva.

La corriente de los fondos de destilación extractiva comprende un agente de extracción (disolvente), agua y diversas impurezas extraídas. La corriente de fondo se purifica en una columna de regeneración para generar una corriente de fondo de disolvente purificado que se recicla a la columna de destilación extractiva. La corriente de cabeza de la columna de regeneración se pasa a través de un condensador, y el condensado (que comprende etanol, agua e impurezas orgánicas) se introduce hacia una columna de separación de agua. Al menos una parte de la corriente de condensado de cabeza se puede someter a reflujo en la columna de destilación extractiva. Las pérdidas de disolventes extractivos se pueden reponer con un agente de extracción nuevo. En el caso del agente de extracción de glicerina, los fondos de la columna de destilación extractiva (que comprenden glicerina contaminada) se calientan a una temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C, o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 190 °C, con uno o más hervidores de la columna de regeneración, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 100 °C, o de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 80 °C. La presión de regeneración se opera a un vacío parcial de aproximadamente 0,1 bara a aproximadamente 0,5 bara.

En algunos otros aspectos de la presente invención, representados en las Figuras 7 y 8, se pueden usar una o más columnas de destilación extractiva para fraccionar la corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol para formar una corriente de cabeza que comprende sustancias orgánicas de bajo punto de ebullición, que incluyen etanol, acetaldehído y acetato de etilo y una corriente de fondo que contiene agua y sustancias orgánicas de mayor punto de ebullición que incluyen *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol y octanol

En algunos aspectos de la presente invención, se usan dos columnas de destilación extractiva en serie, en las que la primera columna funciona a una presión más alta que la segunda columna y en la que la primera corriente de fondo de la columna se purifica adicionalmente en la segunda columna. En dichos aspectos, antes de la destilación extractiva, la corriente de producto del reactor que comprende el *n*-butanol se pasa a través de uno o más condensadores para generar corrientes de gas y condensado. La corriente de gas habitualmente comprende predominantemente gases no condensables que incluyen de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 95 % molar o de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 90 % molar de hidrógeno, y de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % molar o de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 8 % molar de monóxido de carbono. La corriente de gas también comprende otros gases tales como de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 15 % molar o de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 10 % molar de metano, etano y propano totales; acetaldehído; y solo trazas de acetato de etilo. La corriente de condensado se introduce en la primera columna de destilación extractiva para la generación de las corrientes de cabeza y de fondo. En el caso del agente de extracción de glicerina, en la primera columna de destilación extractiva, los fondos (corriente de producto

del reactor de *n*-butanol y glicerina) se calientan a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C, o de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 220 °C, mediante uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80 °C, o de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 60 °C. La columna se opera a una presión de aproximadamente 3 bara a aproximadamente 7 bara, o de aproximadamente 4 bara a aproximadamente 6 bara. La corriente de cabeza se condensa en un condensador o en dos o más condensadores secuenciales para formar una corriente de condensado de etanol seco caracterizada por que comprende de aproximadamente el 98 a aproximadamente 99,9 % molar o de aproximadamente el 99 a aproximadamente el 99,8 % molar de etanol; de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente el 0,5 % molar o de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 0,3 % molar de agua; menos de aproximadamente el 0,5 % molar o menos de aproximadamente el 0,3 % molar de alcoholes distintos al etanol; y solo trazas (es decir, menos de aproximadamente el 0,05 % molar) de acetaldehído y acetato de etilo. Una o más corrientes de gas que comprenden acetato de etilo y/o acetaldehído pueden purgarse del proceso en el primer sistema de cabeza de destilación extractiva.

En dichas formas de realización de la presente invención, la primera corriente de fondo de la columna de destilación extractiva que comprende agente de extracción, *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol, octanol, agua y una cantidad reducida de etanol se someten a una segunda destilación extractiva. En algunos aspectos de la presente invención, se usa el mismo agente de extracción en la primera y segunda columnas de destilación extractiva. En el caso de la glicerina, en la segunda columna de destilación extractiva, los fondos (que comprenden un agente de extracción contaminado) se calientan a una temperatura de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 220 °C, o de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 190 °C, con uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80 °C, o de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 60 °C. La columna se opera a una presión de aproximadamente 1 bara a aproximadamente 3 bara, o de aproximadamente 1,5 bara a aproximadamente 2,5 bara. La corriente de cabeza se pasa a través de un condensador y se somete a reflujo en la primera columna de destilación extractiva. La corriente de fondo, que comprende predominantemente agente de extracción, *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol, octanol y agua se procesan en una columna de regeneración como se ha descrito anteriormente para generar una corriente de fondo que comprende un agente de extracción esencialmente puro que se recicla a la primera y segunda columna de destilación extractiva. Una corriente de cabeza de la columna de regeneración, que comprende predominantemente *n*-butanol, *i*-butanol, hexanol, octanol y agua se condensan y se envían a una columna de butanol. Los fondos de la columna de regeneración (que comprenden un agente de extracción contaminado) se calientan a una temperatura de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 250 °C, o de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 240 °C, mediante uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 40 °C, o de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 30 °C. La columna se opera bajo un vacío parcial a una presión de aproximadamente 0,03 bara a aproximadamente 0,1 bara, o de aproximadamente 0,05 bara a aproximadamente 0,08 bara. En dichos aspectos de la presente invención, puede introducirse etanol fresco en el proceso en la primera o la segunda columna de destilación extractiva.

En algunos aspectos de la invención, la corriente de producto del reactor de *n*-butanol **45** puede procesarse opcionalmente en un reactor secundario para convertir el aldehído residual (acetaldehído) en etanol y, por lo tanto, aumentar el rendimiento. Dicho reactor de aldehído opcional se representa como reactor **170** en la Figura 8. Dicho reactor de aldehído se puede incluir opcionalmente en cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, tales como los procesos representados en las Figuras 1 a 7. Los reactores de aldehído adecuados y su funcionamiento son los descritos anteriormente en relación con el sistema reactor **40**.

En algunos otros aspectos de la presente invención, se usa una columna de destilación extractiva. En dichos aspectos, antes de la destilación extractiva, la corriente de producto del reactor de *n*-butanol puede pasarse opcionalmente a través de un reactor de aldehído para convertir el aldehído residual (por ejemplo, acetaldehído) en alcohol (por ejemplo, *n*-butanol) y formar una corriente que tiene un contenido reducido de aldehído en comparación con la corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol. En dichos aspectos, antes de la destilación extractiva, la corriente de producto del reactor de *n*-butanol se pasa a través de un primer condensador para formar corrientes de gas y de condensado en la que la corriente de gas pasa a través del reactor de aldehído. En cualquiera de los aspectos, las corrientes de gas y de condensado resultantes se combinan y se pasan a través de un condensador, o dos o más condensadores secuenciales, para generar un gas que comprende hidrógeno reciclable y una corriente de condensado para procesar por destilación extractiva. La composición de la corriente de gas es como se describe anteriormente. La corriente de condensado se introduce en la columna de destilación extractiva para la generación de las corrientes de cabeza y de fondo. En el caso del agente de extracción de glicerina, la columna se opera a una presión de aproximadamente 10 bara a aproximadamente 30 bara, o de aproximadamente 15 bara a aproximadamente 25 bara y a temperaturas correspondientes. La corriente de cabeza se condensa en un condensador o en dos o más condensadores secuenciales para formar una corriente de condensado de etanol seco. La composición de la corriente de condensado de etanol seco es como se describe anteriormente. Una o más corrientes de gas que comprenden acetato de etilo y/o acetaldehído pueden purgarse del proceso en el sistema de cabeza de destilación extractiva.

La corriente de fondo de la columna de destilación extractiva que comprende agente de extracción, *n*-butanol, *i*-

- butanol, hexanol, octanol y agua, y una cantidad reducida de etanol se procesa en una columna de regeneración como se describe anteriormente para generar una corriente de fondo que comprende un agente de extracción esencialmente puro que se recicla a la primera y segunda columna de destilación extractiva. Una corriente de cabeza de la columna de regeneración que comprende predominantemente butanol, *i*-butanol, hexanol, octanol y agua se condensa y se envía a una columna de butanol. La selección de la presión de destilación extractiva adecuada y los intervalos de temperatura están dentro del alcance de los expertos en la materia en función del agente de extracción. En dichos aspectos de la presente invención, puede introducirse etanol fresco en el proceso en la columna de destilación extractiva.
- En cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, se genera una fuente de etanol seco en el proceso para usar en la formación de la mezcla de reacción, el etanol seco que comprende etanol recuperado y etanol fresco y que se caracteriza por que comprende menos de aproximadamente 0,005 mol de acetaldehído por mol de alcohol, menos de aproximadamente 0,001 mol de acetaldehído y acetato de etilo a alcohol, menos de aproximadamente 0,01 mol de alcoholes distintos al etanol a etanol, y la ausencia de hidrógeno y monóxido de carbono.
- En los aspectos de la presente invención en los que se forman una segunda corriente de condensado de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización y una segunda corriente de gas, tal como se representa en las Figuras 1 a 6, la segunda corriente de condensado de cabeza se caracteriza por que comprende de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 90 % molar de etanol, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 8 % molar de acetaldehído, de aproximadamente el 0,05 a aproximadamente 0,5 % molar de acetato de etilo, y la ausencia de hidrógeno y monóxido de carbono, y la segunda corriente de gas se caracteriza por que comprende de aproximadamente el 80 a aproximadamente el 95 % molar de hidrógeno, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10 % molar de monóxido de carbono, menos de aproximadamente el 0,2 % molar de acetaldehído y no más de una cantidad traza de acetato de etilo, agua y alcoholes distintos al etanol.
- En los aspectos de la presente invención en los que se forman una segunda corriente de condensado de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización y una segunda corriente de gas, tal como se representa en las Figuras 1 a 6, la concentración de acetaldehído en la mezcla de reacción se puede conseguir combinando la corriente de etanol seco con la segunda corriente de condensado de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización. En dichos aspectos de la presente invención, el aislamiento de acetaldehído y la reintroducción en el proceso permite que la concentración de acetaldehído en la mezcla de reacción se alcance efectivamente mediante el control de la relación de mezcla. Además, la eliminación del acetaldehído permite (i) la recuperación y el reciclado del acetaldehído y (ii) una segunda corriente gaseosa que contiene hidrógeno que se puede purificar aún más antes de reciclar al proceso. En algunos aspectos del control de la concentración de acetaldehído de la presente invención, como se ha descrito anteriormente, la segunda corriente de condensado de cabeza **54** que comprende acetaldehído recuperado se puede someter a reflujo parcial o total a la columna de acetato de etilo **60** (Figuras 1 a 3 o 6) o a la columna separadora **50** (Figuras 4 y 5). El acetaldehído no sometido a reflujo se puede introducir a la reacción de Guerbet en las corrientes de alimentación del reactor **36** y **37**. La relación de reflujo en la alimentación puede controlarse para conseguir una concentración de acetaldehído preseleccionada en las corrientes de alimentación **36** y **37** en el reactor **40**.
- En los aspectos de la presente invención en los que se forman una segunda corriente de condensado de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización y una segunda corriente de gas, tal como se representa en las Figuras 1 a 6, la ausencia esencial (es decir, no más de una cantidad traza) de acetato de etilo, agua y alcoholes no etanólicos en la mezcla de reacción se puede conseguir mediante la generación de etanol seco y segundas corrientes de condensado de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización que contiene solo cantidades traza de esos compuestos.
- En los aspectos de la presente invención en los que se forman una segunda corriente de condensado de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización y una segunda corriente de gas, tal como se representa en las Figuras 1 a 6, la concentración de hidrógeno y monóxido de carbono en la mezcla de reacción se puede conseguir combinando (i) el etanol seco y (ii) las segundas corrientes de condensado de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización, con (iii) al menos una parte de la segunda corriente de gas de cabeza de la columna separadora o columna de prevaporización.
- En algunos aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de cabeza puede incorporarse directamente en la mezcla de reacción. Dichas opciones de proceso se muestran en las Figuras 1 y 3 a 8 (segunda corriente de gas de la columna separadora **21**) y en la Figura 2 (segunda corriente de gas de la columna separadora **55**). En algunos otros aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de cabeza **21** puede purificarse (tal como mediante adsorción por oscilación de presión) para generar una corriente que consiste esencialmente en hidrógeno que a continuación se incorpora a la mezcla de reacción. Ejemplos de dichas opciones de proceso se muestran en las Figuras 1 y 3 a 8. En algunos otros aspectos de la presente invención, se puede incorporar una mezcla de la segunda corriente de gas purificada y no purificada en la mezcla de reacción. En algunos otros aspectos de la presente invención no representados en las Figuras 1 a 8, al menos una parte del hidrógeno presente en la mezcla de reacción es proporcionada por una fuente de hidrógeno generado. Dichos generadores de hidrógeno son conocidos por los expertos en la materia. En otros aspectos de la presente invención,

la reacción de Guerbet se puede llevar a cabo en presencia de solo hidrógeno reciclado (es decir, la mezcla de reacción consiste esencialmente en hidrógeno recuperado) sin la utilización de hidrógeno de reposición alimentado por una fuente de hidrógeno generado.

5 En algunos aspectos de la presente invención, la segunda corriente de gas de cabeza se purifica mediante adsorción por oscilación de presión ("AOP"). Los procesos de adsorción por oscilación de presión (AOP) son conocidos en la técnica y se usan para purificar gas de hidrógeno. En los procesos de AOP, el gas de hidrógeno incluido con los gases de impurezas se introduce en una torre de adsorción rellena de un adsorbente. El gas de hidrógeno pasa a través del adsorbente a una presión alta, mientras que los gases de impurezas, por ejemplo, N₂, CH₄, CO y CO₂ son adsorbidos por el adsorbente a alta presión y se purgan del proceso.

15 En cualquiera de los diversos aspectos de la columna de separación y la columna de vaporización de la presente invención, aproximadamente el 100 %, al menos aproximadamente el 60 %, al menos aproximadamente el 65 %, al menos aproximadamente el 70 %, de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 100 %, de aproximadamente el 50 % a aproximadamente el 80 % o de aproximadamente el 60 % a aproximadamente el 75 %, tal como aproximadamente el 65 % o aproximadamente el 70 %, del hidrógeno presente en la segunda corriente de gas se recupera y se recicla a la mezcla de reacción. La concentración de hidrógeno en la mezcla de reacción se controla según la tasa de recuperación de hidrógeno y la tasa de reciclaje. Por ejemplo, en algunos aspectos de la presente invención, en un ejemplo, se recuperan y se reciclan 0,1 mol de hidrógeno por cada mol de etanol en la mezcla de reacción de Guerbet.

25 En cualquier aspecto de la presente invención para procesar la corriente de producto del reactor de *n*-butanol mediante destilación extractiva, como se representa en las Figuras 7 y 8, la corriente de cabeza de la columna de regeneración condensada se introduce en una columna de isobutanol para el fraccionamiento y eliminación de agua de la misma. La corriente de cabeza comprende un azeótropo de agua-butanol. La corriente se pasa a través de un condensador y se introduce en un tanque de separación. La fase de butanol se somete a reflujo en la columna de butanol y la fase acuosa se introduce en una columna de separación de agua. La corriente de fondo de la columna de butanol, que comprende *n*-butanol seco, se introduce en una columna de hexanol. La selección de los intervalos adecuados de presión y temperatura de la columna de isobutanol está dentro del alcance de los expertos en la materia. La corriente de cabeza, que comprende agua y cantidades menores de *n*-butanol, se pasa por un condensador. Una parte del condensado se recicla a la columna de separación y una parte del condensado se introduce como reflujo en la primera o segunda columna de destilación extractiva. La selección de los intervalos adecuados de presión y temperatura de la columna de separación está dentro del alcance de los expertos en la materia.

35 En dichos aspectos de destilación extractiva de la presente invención, los fondos (que comprenden la corriente de fondo de *n*-butanol de la columna de butanol) se calienta en la columna de hexanol a una temperatura de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 200 °C, o de aproximadamente 170 °C a aproximadamente 190 °C, con uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 150 °C, o de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 140 °C. La columna se opera a una presión de aproximadamente 1,1 bara a aproximadamente 3 bara, o de aproximadamente 1,3 bara a aproximadamente 2 bara. En un aspecto opcional de la presente invención, los fondos de hexanol se calientan a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 190 °C, o de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 180 °C, con uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 105 °C, o de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 100 °C. La columna de hexanol se opera bajo un vacío parcial de una presión de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,6 bara, o de aproximadamente 0,3 bara a aproximadamente 0,5 bara.

50 En algunos aspectos de la presente invención, representados en las Figuras 1 a 5, cualquiera de las diversas corrientes en bruto de *n*-butanol de fondo del separador se puede procesar en una columna de hexanol y, en algunos aspectos, una columna de hexanol seguida de una columna de isobutanol, para generar una corriente de *n*-butanol terminada, una corriente de hexanol y, en algunos aspectos, una corriente de *i*-butanol. Las columnas adecuadas de hexanol e isobutanol son las descritas anteriormente. En la columna de hexanol, los fondos (corriente en bruto de *n*-butanol) se calienta a una temperatura de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 190 °C, o de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 180 °C, con uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 105 °C, o de aproximadamente 85 °C a aproximadamente 100 °C. La columna de hexanol se opera bajo un vacío parcial de una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,6 bara, o de aproximadamente 0,3 bara a aproximadamente 0,5 bara. La corriente de cabeza de la columna de hexanol que comprende *n*-butanol e *i*-butanol se pasa a través de un condensador. En algunos aspectos de la presente invención, se puede ventilar del proceso una corriente de gas que comprende gas de oxígeno, nitrógeno y agua. Al menos una parte del condensado se somete a reflujo en la columna de hexanol y el resto se introduce en la columna de butanol. La corriente de fondo de la columna de hexanol comprende habitualmente de aproximadamente el 70 a aproximadamente el 85 % molar o de aproximadamente el 75 a aproximadamente el 80 % molar de hexanol; de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 15 % molar o de aproximadamente el 8 a aproximadamente el 14 % molar de 2-etil-1-butanol;

de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 12 % molar o de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 5 % molar de octanol; de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 2,5 % molar o de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 2 % molar de *n*-butanol; y cantidades menores de otros compuestos orgánicos. La corriente de hexanol puede procesarse adicionalmente para separar los diversos componentes o incinerarse.

5 En la columna de isobutanol, los fondos (condensados de cabeza de la columna de hexanol en bruto) se calientan a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 140 °C, o de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C, mediante uno o más hervidores, y la temperatura de la fracción de gas superior que pasa al condensador de cabeza es de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 95 °C a aproximadamente 105 °C. La columna de isobutanol se opera bajo una presión de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 bara, o de aproximadamente 1,1 bara a aproximadamente 1,5 bara. La corriente de cabeza de la columna de isobutanol comprende predominantemente etanol, *n*-propanol, *i*-butanol y 2-butanol, y solo cantidades traza de *n*-butanol. La corriente de cabeza se pasa a través de un condensador y se recicla a la columna de acetato de etilo, la columna separadora o la columna de destilación extractiva como reflujo. La corriente de los fondos de la columna de butanol consiste en un *n*-butanol terminado que comprende más del 99 % molar, más del 99,5 % molar, tal como del 99 al 99,9 o del 99,5 al 99,9 % molar de *n*-butanol con trazas de *i*-butanol, 3-metil-1-butanol y 2-butanol.

20 En una opción de proceso representada en la Figura 6, pero aplicable a cualquiera de los diversos aspectos de la presente invención, cualquiera de las diversas corrientes de fondo del separador en bruto de *n*-butanol se puede procesar en una columna de isobutanol para generar una corriente de fondo que comprende predominantemente *n*-butanol y hexanol, y una corriente de cabeza que comprende predominantemente *i*-butanol. La corriente de fondo de la columna de isobutanol se introduce hacia una columna de butanol para generar una corriente de fondo que comprende predominantemente hexanol y una corriente de cabeza que comprende producto de *n*-butanol sustancialmente puro.

25 Esta descripción escrita utiliza ejemplos para divulgar la invención, incluido el mejor modo, y también para permitir que cualquier persona experta en la materia pueda poner en práctica la invención, incluida la fabricación y uso de cualquier dispositivo o sistema y la realización de cualquier método incorporado. El alcance patentable de la invención está definido por las reivindicaciones, y puede incluir otros ejemplos que se les ocurran a los expertos en la materia. Se pretende que esos otros ejemplos estén dentro del alcance de las reivindicaciones si tienen elementos estructurales que no difieren del lenguaje literal de las reivindicaciones, o si incluyen elementos estructurales equivalentes con diferencias insustanciales del lenguaje literal de las reivindicaciones.

35 Ejemplos

En los siguientes ejemplos 1 a 12, "Exp" se refiere al número de experimento, "°C" se refiere a la temperatura de reacción, "Bar" se refiere a la presión de reacción, "tasa de EtOH" se refiere a la tasa de alimentación de etanol en moles por hora, "H₂/EtOH" se refiere a la relación molar de hidrógeno a etanol, "LHSV" se refiere a la velocidad espacial horaria del líquido en el reactor, "x-EtOH" se refiere a la tasa de conversión de etanol "s-BuOH" se refiere a la selectividad hacia el butanol, "Rendimiento" se refiere al rendimiento de butanol, "AA/EtOH" se refiere a la relación molar de acetaldehído a etanol, "CO/EtOH" se refiere a la relación molar de monóxido de carbono a etanol, "CH₄/EtOH" se refiere a la relación molar de metano a etanol, "C₂H₆/EtOH" se refiere a la relación molar de etano a etanol, "C₃H₈/EtOH" se refiere a la relación molar de propano a etanol.

45 Ejemplo 1

En un reactor de lecho fijo, formado por un reactor de acero inoxidable de 154 cm de largo y 2,5 cm de diámetro, un flujo constante de los reactivos se puso en contacto con 100 g de un catalizador de Guerbet de óxido de metal que contiene paladio. El reactor se conectó a un circuito de síntesis, que contenía un medidor de presión (manómetro), un conector de entrada de reactivo y un conector de salida. La presión de operación del reactor estaba controlada por una válvula ubicada en la corriente de salida. Una vez alcanzada la presión operativa deseada, se introdujo el reactivo en el circuito de síntesis del reactor. La composición de la corriente de salida se midió por cromatografía de gases en un GC-Agilent 7890N equipado con un detector FID y TCD, una columna capilar Rt-U PLOT de 30 m y dos columnas rellenas en serie (PORAPACK QS, 3,6 m de largo, y CARBOXEN1000, 4,5 m de largo).

55 Los resultados de conversión de etanol, selectividad de butanol y rendimiento de butanol, medidos después de que se determinase que la composición de la corriente de salida era estable, se presentan en la Tabla 1A a continuación. Las relaciones de *n*-butanol a hexanol (BuOH/HexOH), octanol (BuOH/OctOH), *i*-butanol (BuOH/*i*-BuOH), 2-butanol (BuOH/2-BuOH) y 2-etil-1-butanol (BuOH/2-Et-1-BuOH) en la corriente del producto se indican en la Tabla 1B a continuación.

Tabla 1A

Exp	Corriente de alimentación					Corriente de producto		
	°C	Bar	Tasa de EtOH	H ₂ /EtOH	LHSV	x-EtOH	s-BuOH	Rendimiento
101	220	28	2,84	0,4	1,4	5,76	79,30	4,57
102	240	28	2,84	0,4	1,4	12,08	78,56	9,49

103	250	28	2,84	0,4	1,4	15,70	77,44	12,16
104	250	28	3,49	0,39	1,75	14,48	77,48	11,22
105	250	40	3,49	0,39	1,75	12,31	77,52	9,54
106	250	50	3,49	0,39	1,75	11,65	78,25	9,12
107	220	30	2,84	0,1	1,4	10,20	76,70	7,82
108	220	28	2,84	0,4	1,4	5,76	79,30	4,57
109	250	28	2,84	0,4	1,4	15,70	77,44	12,16
110	250	28	3,49	0,39	1,75	14,48	77,52	11,23
111	245	45	3,00	0,5	1,5	10,94	81,30	8,89
112	230	30	2,40	0,2	1,2	9,81	79,15	7,76
113	230	60	3,58	0,2	1,8	4,92	83,70	4,12
114	230	30	3,58	0,8	1,8	4,71	82,43	3,88
115	230	60	2,40	0,8	1,2	4,60	71,07	3,27
116	260	30	2,40	0,8	1,2	13,28	78,78	10,46
117	260	60	3,58	0,8	1,8	10,04	83,85	8,42
118	245	45	3,00	0,5	1,5	9,04	82,06	7,42
119	260	60	2,40	0,2	1,2	21,24	78,59	16,69
120	260	30	3,58	0,2	1,8	18,63	76,49	14,25
121	260	60	2,40	0,2	1,2	18,53	79,24	14,68
122	230	30	3,58	0,26	1,8	6,71	80,81	5,42

Tabla 1B

Exp	BuOH/HexOH	BuOH/OctOH	BuOH/ <i>i</i> -BuOH	BuOH/2-BuOH	BuOH/2-Et-1-BuOH
101	18,44	454,97	323,80	> 1000	99,85
102	14,64	198,17	440,04	240,45	78,81
103	13,72	168,08	436,84	258,30	74,41
104	14,23	182,98	451,05	250,52	80,92
105	15,51	212,50	442,88	236,81	91,01
106	15,82	231,86	621,89	229,92	94,34
107	10,83	112,23	290,73	> 1000	55,33
108	18,44	454,97	323,80	> 1000	99,85
109	13,72	168,08	436,84	258,30	74,41
110	14,23	182,98	451,05	250,52	80,92
111	16,91	266,65	583,66	214,09	94,79
112	15,66	240,96	339,75	218,56	87,68
113	24,84	633,96	379,03	155,18	146,80
114	33,86	1104,27	378,20	107,06	201,66
115	30,94	1902,63	529,77	105,50	210,25
116	24,88	469,54	464,80	127,84	146,85
117	29,37	801,26	547,82	122,70	184,25
118	21,46	399,23	437,18	136,70	140,03
119	11,30	122,25	726,00	244,37	66,52
120	12,17	134,55	422,38	209,57	78,21
121	12,17	145,28	764,18	230,90	74,47
122	19,60	386,46	311,29	146,17	132,17

Ejemplo 2

5

Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1. Los resultados de conversión de etanol, selectividad de butanol y rendimiento de butanol se presentan en la Tabla 2A a continuación. Las relaciones de *n*-butanol a hexanol (BuOH/HexOH), octanol (BuOH/OctOH), *i*-butanol (BuOH/*i*-BuOH) y 2-butanol (BuOH/2-BuOH) en la corriente del producto se indican en la Tabla 2B a continuación.

10

Tabla 2A

Exp	Corriente de alimentación					Corriente de producto		
	°C	Bar	Tasa de EtOH	H ₂ /EtOH	LHSV	x-EtOH	s-BuOH	Rendimiento
201	245	45	3,00	0,5	1,5	9,77	82,93	8,10
202	231	60	2,40	0,4	1,2	6,19	85,00	5,26
203	248	57	2,40	0,4	1,2	12,32	82,57	10,17
204	244	63	1,80	0,35	0,9	12,10	82,58	9,99
205	256	75	2,00	0,35	1	15,92	82,01	13,06
206	257	30	2,40	0,42	1,2	18,11	77,39	14,02
207	257	30	3,60	0,43	1,8	14,12	78,76	11,12

208	260	30	3,60	0,4	1,8	15,67	77,84	12,19
209	265	75	2,40	0,4	1,2	19,11	80,30	15,35
210	263	51	1,80	0,55	0,9	21,32	79,10	16,87
211	254	49	2,40	0,4	1,2	15,17	80,68	12,24
212	254	40	2,40	0,4	1,2	15,93	79,79	12,71
213	245	45	3,00	0,5	1,5	9,06	82,06	7,43
214	260	60	3,60	0,4	1,8	14,36	79,84	11,47
215	260	30	3,60	0,4	1,8	15,77	77,28	12,18
216	260	70	3,60	0,4	1,8	15,16	77,51	11,75
217	245	45	3,00	0,5	1,5	9,39	82,16	7,71
218	250	50	2,40	0,4	1,2	13,11	80,54	10,56
219	250	60	2,40	0,31	1,2	13,90	81,17	11,29
220	250	60	2,40	0,68	1,2	10,40	83,78	8,71

Tabla 2B

Exp	BuOH/HexOH	BuOH/OctOH	BuOH/ <i>i</i> -BuOH	BuOH/2-BuOH	BuOH/2-Et-1-BuOH
201	18,34	258,53	584,83	139,31	122,83
202	22,64	477,10	425,24	134,24	142,59
203	16,33	224,38	481,95	171,13	118,97
204	15,94	203,06	513,85	164,79	101,71
205	14,59	170,88	530,92	185,85	91,37
206	12,88	125,37	359,87	171,93	83,00
207	15,91	192,99	339,29	174,85	106,73
208	14,88	171,78	335,57	161,63	98,63
209	13,09	146,68	544,99	201,47	83,12
210	12,56	129,63	504,05	193,98	77,51
211	14,93	181,84	436,44	177,83	96,12
212	14,27	168,38	408,94	176,66	91,67
213	20,96	374,31	466,86	132,67	141,10
214	13,72	146,99	461,59	178,41	94,02
215	13,41	132,82	359,38	169,79	91,68
216	14,85	136,60	347,50	159,42	102,17
217	19,22	296,05	421,94	138,52	131,78
218	14,75	163,69	457,37	173,25	97,45
219	13,70	161,93	485,39	190,26	89,56
220	19,35	298,55	600,06	148,33	131,60

Ejemplo 3

5

Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1. Los resultados de conversión de etanol, selectividad de butanol y rendimiento de butanol se presentan en la Tabla 3A a continuación. Las relaciones de *n*-butanol a hexanol (BuOH/HexOH), octanol (BuOH/OctOH), *i*-butanol (BuOH/*i*-BuOH) y 2-butanol (BuOH/2-BuOH) en la corriente del producto se indican en la Tabla 3B a continuación.

10

Tabla 3A

Exp	Corriente de alimentación						Corriente de producto		
	°C	Bar	Tasa de EtOH	H ₂ /EtOH	AA/EtOH	LHSV	x-EtOH	s-BuOH	Rendimiento
301	231	60	2,38	0,4	0,01	1,2	5,66	84,57	4,79
302	254	49	2,38	0,4	0,01	1,2	15,27	81,73	12,48
303	254	40	2,38	0,4	0,01	1,2	15,80	81,82	12,93
304	256	75	1,98	0,35	0,01	1	15,40	83,32	12,83
305	260	30	3,56	0,4	0,01	1,8	15,42	82,23	12,68
306	263	51	1,78	0,55	0,01	0,9	20,41	81,33	16,60
307	265	75	2,38	0,4	0,01	1,2	18,24	82,52	15,05
308	260	30	3,56	0,2	0,01	1,8	18,43	77,65	14,31
309	260	60	3,56	0,4	0,01	1,8	13,82	82,91	11,45
310	260	30	3,56	0,4	0,01	1,8	15,45	81,18	12,54
311	260	60	3,56	0,8	0,01	1,8	10,65	85,75	9,13

Tabla 3B

Exp	BuOH/HexOH	BuOH/OctOH	BuOH/ <i>i</i> -BuOH	BuOH/2-BuOH	BuOH/2-Et-1-BuOH
301	18,37	303,05	332,98	137,53	104,25
302	12,83	137,25	392,29	192,74	78,00

303	12,55	121,92	368,71	192,19	78,91
304	13,41	150,51	494,32	204,24	81,61
305	13,66	142,65	332,52	181,08	89,29
306	11,97	114,87	505,93	204,04	73,36
307	12,72	133,20	520,59	216,79	78,82
308	9,83	72,46	340,54	224,50	63,74
309	12,90	133,35	420,50	220,32	84,83
310	13,02	128,38	373,88	192,07	84,48
311	17,79	241,92	563,87	155,26	116,68

Ejemplo 4

Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1. Cada experimento se realizó a 46 bar, 245 °C, 2,6 mol/h de EtOH y 1,5 LHSV. La conversión de etanol, la selectividad de butanol y los resultados de rendimiento de butanol se presentan en la Tabla 4A a continuación. Las relaciones de *n*-butanol a hexanol (BuOH/HexOH), octanol (BuOH/OctOH), *i*-butanol (BuOH/*i*-BuOH) y 2-butanol (BuOH/2-BuOH) en la corriente del producto se indican en la Tabla 4B a continuación.

Tabla 4A

Exp	Corriente de alimentación					Corriente de producto		
	H ₂ /EtOH	CO/EtOH	CH ₄ /EtOH	C ₂ H ₆ /EtOH	C ₃ H ₈ /EtOH	x-EtOH	s-BuOH	rendimiento
401	0,5	----	----	----	----	5,66	84,57	4,79
402	0,5	0,077	0,012	0,0011	0,0015	15,27	81,73	12,48
403	0,5	----	----	----	----	15,80	81,82	12,93

Tabla 4B

Exp	BuOH/HexOH	BuOH/OctOH	BuOH/ <i>i</i> -BuOH	BuOH/2-BuOH	BuOH/2-Et-1-BuOH
401	12,55	114,96	350,94	149,60	80,44
402	13,42	145,84	373,08	150,54	88,45
403	12,67	121,41	370,18	159,56	83,03

Ejemplo 5

Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1. El experimento A101 se realizó a 245 °C y todos los demás experimentos a 260 °C, los experimentos A211 y A212 contenían BuOH en la alimentación a una tasa de 1,16 mol/h (38 % molar de alimentación con alcohol) y 3,92 mol/h (51 % molar de alimentación con alcohol), respectivamente. Los resultados se presentan en las Tablas 5A y 5B a continuación. En la Tabla 5B, los resultados de la corriente del producto se presentan en % molar, en la que PeOH se refiere a pentanol, 2-Et-1-BuOH se refiere a 2-etil-1-butanol, HexOH se refiere a hexanol, OctOH se refiere a octanol, DecOH se refiere a decanol, DodecOH se refiere a dodecanol, y TetOH se refiere a tetradecanol.

Tabla 5A

Exp	Corriente de alimentación							Corriente de producto		
	Bar	Tasa de EtOH	H ₂ /EtOH	LHSV	CO/EtOH	AA/EtOH	H ₂ O/EtOH	xEtOH	sBuOH	Rendimiento
A101	45	3,00	0,5	1,6	----	----	----	11,47	80,38	9,22
A102	30	3,00	0,5	1,6	----	----	----	20,67	72,82	15,06
A103	40	3,00	1	1,6	----	----	----	15,16	78,94	11,97
A201	31	3,00	0,5	1,6	----	----	0,01	22,77	65,14	14,83
A202	41	3,00	1	1,6	----	----	0,01	17,10	73,69	12,60
A203	33	3,30	0,5	1,8	----	----	0,05	15,12	64,50	9,75
A204	43	3,30	1	1,8	----	----	0,05	10,46	72,06	7,54
A205	33,1	3,03	0,57	1,7	----	0,05	----	19,64	71,34	14,01
A206	45	3,00	1,14	1,7	----	0,05	----	10,62	79,46	8,44
A207	30	2,81	0,5	1,6	----	0,05	----	19,35	71,43	13,82
A208	40	2,85	1	1,6	----	0,05	----	15,57	74,33	11,57
A209	30	2,68	0,5	1,6	----	0,10	----	28,99	48,36	14,02
A210	40	2,68	1	1,6	----	0,10	----	19,53	58,61	11,44
A211	30	1,87	0,5	2,0	----	----	----	45,76	33,44	15,30
A212	40	3,75	0,5	4,0	----	----	----	15,42	0,00	0,00
A213	31	3,00	0,5	1,6	0,05	----	----	7,96	76,03	6,05
A214	41	3,00	1	1,6	0,05	----	----	6,60	76,25	5,03

Tabla 5B

Exp	BuOH	PenOH	2-Et-1-BuOH	HexOH	OctOH	DecOH	DodecOH	TetOH
A101	80,4	0,11	1,2	8,6	0,92	0,14	0,09	0,04
A102	72,8	0,18	1,75	12,2	2,39	0,69	0,19	0,07
A103	78,9	0,15	1,17	8,91	1,11	0,17	0,08	0,04
A201	65,1	0,34	2,28	13,7	3,89	2,13	1,01	0,38
A202	73,7	0,2	1,74	11,8	2,16	0,6	0,17	0,05
A203	64,5	0,16	2,66	15	3,67	1,25	0,43	0,18
A204	72,1	0,2	2,02	11,6	1,83	0,35	0,11	0,06
A205	71,3	0,19	2,43	14	3,27	1,22	0,47	0,18
A206	79,5	0,15	1,3	9,28	1,18	0,21	0,08	0,04
A207	71,4	0,19	2,1	13,5	3,02	1,05	0,35	0,12
A208	74,3	0,21	1,98	12,2	2,5	0,97	0,34	0,15
A209	48,4	0,23	3,32	15	5,76	4,31	4,48	3,74
A210	58,6	0,18	3,05	14,8	4,95	0,03	2,55	1,38
A211	33,4	0,3	5,33	36,2	7,3	1,95	0,73	0,21
A212	0	0	8,64	61,1	7,56	1,44	0,39	0,09
A213	76	0,2	0,52	4,1	0,31	0	0	0
A214	76,3	0	0,42	3,11	0,17	0,07	0	0,05

5 Los experimentos A211 y A212 se terminaron temprano porque se generaron compuestos pesados que bloqueaban la entrada de GC. Los ensayos de acetaldehído con una relación molar de 0,2:1 a etanol se detuvieron porque la temperatura aumentó a más de 30 °C por encima del punto de ajuste.

10 El perfil de temperatura del reactor se analizó para los experimentos A209 y A210, con cada corriente de alimentación que comprende una relación molar de acetaldehído a etanol de 0,1:1, y para el experimento A207 para una corriente de alimentación que comprende una relación molar de acetaldehído a etanol de 0,05:1. Los resultados se muestran en la Tabla 5C a continuación para la temperatura (°C) a la longitud (cm) desde la entrada del reactor.

Tabla 5C

Distancia desde la entrada	A207	A209	A210
17,5 cm	249 °C	250 °C	250 °C
28,5 cm	261 °C	261 °C	261 °C
39,5 cm	269 °C	277 °C	277 °C
50,5 cm	265 °C	270 °C	269 °C
61,5 cm	262 °C	263 °C	263 °C
72,5 cm	261 °C	262 °C	262 °C
83,5 cm	262 °C	262 °C	262 °C
94,5 cm	261,5 °C	261,5 °C	261,5 °C
105,5 cm	261 °C	261 °C	261 °C
116,5 cm	260 °C	260 °C	260 °C
127,5 cm	262 °C	262 °C	No registrado

Ejemplo 6

15 Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1, pero en el que el reactor era un reactor de lecho fijo de acero inoxidable de 33 cm de largo y 0,83 cm de diámetro, se introdujeron al reactor un flujo constante de reactivos y 50 ml/minuto de N₂, se usó una carga de catalizador en el reactor de 3 gramos, y se usó un aparato GC-Agilent 6890N. Los resultados de conversión de etanol, selectividad de butanol y rendimiento de butanol se indican en la Tabla 6A a continuación. Las relaciones de *n*-butanol a hexanol (BuOH/HexOH), octanol (BuOH/OctOH), *i*-butanol (BuOH/*i*-BuOH) y 2-butanol (BuOH/2-BuOH) en la corriente del producto se indican en la Tabla 6B a continuación, en la que "n.d." se refiere a no detectado. El análisis indicó la ausencia de *i*-butanol y 2-butanol.

25

Tabla 6A

Exp	Corriente de alimentación						Corriente de producto			
	°C	Bar	Tasa de EtOH	H ₂ /EtOH	LHSV	AA/EtOH	x-EtOH	x-AA	s-BuOH	Rendimiento
B101	220	76	0,079	0,95	1,2	0,01	8,3	74,9	87,04	7,2
B102	240	76	0,079	0,68	1,2	0,01	9,5	60,3	84,97	8,0
B103	250	76	0,079	0,68	1,2	0,02	10,9	79,8	83,81	9,1
B104	250	76	0,079	0,95	1,2	0,02	9,0	87,3	84,11	7,6
B105	250	66	0,079	0,95	1,2	0,02	13,4	86,2	84,12	11,2
B106	250	76	0,056	1,01	0,93	0,11	9,4	95,2	66,21	6,2
B107	220	76	0,056	1,45	0,93	0,11	11,6	96,0	66,48	7,7

Tabla 6B

Exp	BuOH/HexOH	BuOH/OctOH	BuOH/2-Et-1-BuOH
B101	22,54	n.d.	110,81
B102	16,60	n.d.	92,20
B103	13,92	n.d.	73,10
B104	15,79	n.d.	75,92
B105	16,14	n.d.	78,77
B106	5,73	36,80	n.d.
B107	6,12	40,53	n.d.

Ejemplo 7

- 5 Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 6. Cada experimento se realizó a 229 °C; 46 bar; relación molar de H₂ a EtOH de 1,4; 1,32 de LHSV; y una tasa de alimentación de EtOH de 0,095 mol/h. Los resultados de conversión de etanol, selectividad de butanol y rendimiento de butanol se indican en la Tabla 7A a continuación. Las relaciones de *n*-butanol a hexanol (BuOH/HexOH), octanol (BuOH/OctOH), *i*-butanol (BuOH/*i*-BuOH) y 2-butanol (BuOH/2-BuOH) en la corriente del producto se indican en la Tabla 7B a continuación.

10

Tabla 7A

Exp	Corriente de alimentación					Corriente de producto			
	AA/EtOH	CO/EtOH	AE/EtOH	C ₃ H ₇ OH/EtOH	<i>i</i> -BuOH/EtOH	MeOH/EtOH	x-EtOH	s-BuOH	Rendimiento
B201	----	----	----	----	----	----	16,71	78,55	13
B202	0,01	0,15	----	----	----	----	15,16	57,97	9
B203	0,01	----	----	----	----	----	15,46	81,65	13
B204	----	----	0,0013	----	----	----	16,66	70,25	12
B205	----	----	----	----	----	----	17,85	75,29	13
B206	----	----	----	0,0012	----	----	19,25	75,44	15
B207	----	----	----	----	0,0006	----	18,89	74,88	14
B208	----	----	----	----	----	0,0014	19,49	74,80	15

Tabla 7B

Exp	BuOH/HexOH	BuOH/OctOH	BuOH/BuOH	BuOH/2-BuOH	BuOH/2-Et-1-BuOH
B201	31,58	831,00	n.d.	82,31	166,95
B202	44,21	n.d.	n.d.	59,44	2478,69
B203	28,15	601,62	n.d.	84,01	143,12
B204	53,64	72148,55	n.d.	54,62	305,48
B205	36,20	1019,49	n.d.	75,49	187,97
B206	37,28	1081,21	n.d.	76,09	192,86
B207	36,77	1041,32	20,49	82,86	199,75
B208	36,11	864,50	1240,21	76,30	188,88

Ejemplo 8

- 15 Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 6. Los experimentos B302 y B304 utilizaron una alimentación de etanol que contenía 1475 ppm de H₂O; <1 ppm de S; 0,213 ppm de SO₄; y 481 ppm de otras impurezas. Los resultados de conversión de etanol, selectividad de butanol y rendimiento de butanol se indican en la Tabla 8A a continuación. Las relaciones de *n*-butanol a hexanol (BuOH/HexOH), octanol (BuOH/OctOH) y 2-butanol (BuOH/2-BuOH) para la corriente de producto se indican en la Tabla 8B a continuación. No se detectó *i*-butanol.

20

Tabla 8A

Exp	Corriente de alimentación					Corriente de producto		
	°C	Bar	Tasa de EtOH	H ₂ /EtOH	LHSV	x-EtOH	s-BuOH	Rendimiento
B301	224	56	0,076	0,71	1	14,0	78,31	11
B302	220	58	0,057	0,71	0,86	5,3	79,62	4
B303	233	45	0,095	1,41	1,32	16,7	78,55	13
B304	229	50	0,072	1,42	1,1	3,9	81,33	3

25

Tabla 8B

Exp	BuOH/HexOH	BuOH/OctOH	BuOH/2-BuOH	BuOH/2-Et-1-BuOH
B301	21,43	405,11	118,19	110,37
B302	22,38	n.d.	n.d.	110,33
B303	31,58	831,00	82,31	166,95
B304	33,75	n.d.	n.d.	185,52

Ejemplo 9

Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1 a una temperatura de reacción de 256 °C y una presión de 41 bara. No se introdujo alimentación de hidrógeno fresco en el reactor. La corriente del producto del reactor se analizó al inicio (0 horas), a las 11 horas, 23 horas, 34 horas, 46 horas y 57 horas por GC para partes por millón de hidrógeno ("H₂"), monóxido de carbono ("CO"), dióxido de carbono ("CO₂"), metano ("CH₄"), etano ("C₂H₆"), propano ("C₃H₈") y butano ("C₄H₁₀"). Los resultados se presentan en la Tabla 9A a continuación.

Tabla 9A

Horas	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
0	27400	521	605	3660	802	725	165
11	27400	404	237	3070	1150	639	738
23	27200	503	606	3920	1350	807	648
34	27300	533	582	4010	1480	800	761
46	27100	542	621	4180	1800	843	937
57	27100	513	627	4160	1940	863	1080

Los resultados indican que las concentraciones de etano y butano aumentan a medida que pasa el tiempo con el reciclaje continuo, pero la concentración de hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano y propano generalmente permanecen constantes.

Ejemplo 10

Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1 a una temperatura de 260 °C, una presión de 40 bara y una LHSV de 1,84. La corriente gaseosa del reactor y las corrientes de productos del reactor que comprenden *n*-butanol se produjeron continuamente. La corriente de gas se recicló al reactor y la corriente de producto se fraccionó para generar etanol reciclado y una corriente de producto que comprende *n*-butanol, entre otros compuestos. Se usó una relación molar de hidrógeno a etanol de 0,4:1 en la reacción. No se introdujo alimentación de hidrógeno fresco en el reactor. Después de los tiempos operativos de puesta en marcha (es decir, catalizador nuevo), 755 horas, 778 horas, 789 horas, 801 horas y 813 horas, se analizaron la corriente de gas y de producto que comprende *n*-butanol. Las concentraciones de CO y CO₂ (en% molar) se presentan en la Tabla 10A a continuación. La composición de la corriente del producto del reactor también se presenta en la siguiente tabla, que incluye (i) el porcentaje de conversión de etanol ("xEtOH%"); (ii) la concentración de acetato de etilo ("EAc"), la concentración de acetaldehído ("AA"), la concentración de 2-butanol ("2-BuOH"), la concentración de *n*-butanol ("*n*-BuOH"), la concentración de pentanol ("PentOH"), la concentración de 2-etil-1-butanol ("2-Et-1-BuOH"), la concentración de hexanol ("HexOH"), la concentración de 2-etilhexanol ("2-Et-HexOH"), la concentración de octanol ("OctOH"), la concentración de 2-etil-1-octanol ("2-Et-1-OctOH"), la concentración de decanol ("DecOH") y la concentración de dodecanol ("DodecOH") se presentan en % molar; y (iii) el rendimiento de butanol (BuOH%).

Tabla 10A

	Fresco	755 horas	778 horas	789 horas	801 horas	813 horas
CO	0	0,022	0,022	0,051	0,031	0,024
CO ₂	0,014	0,116	0,1	0,099	0,108	0,107
xEtOH%	16,9	14,6	15,3	16,1	15,4	15,2
EAc	0,486	0,556	0,554	0,56	0,562	0,579
AA	2,81	2,88	2,95	2,88	3,06	3,22
2-BuOH	1,08	1,02	1,18	1,06	1,08	1,1
<i>n</i> -BuOH	76,89	78,92	77,94	77,55	77,83	77,67
PentOH	0,165	0,066	0,214	0,174	0,176	0,185
2-Et-1-BuOH	1,46	1,34	1,41	1,46	1,41	1,36
HexOH	11,74	10,8	11,32	11,69	11,53	11,46
2-Et-HexOH	0,397	0,297	0,326	0,357	0,337	0,336
OctOH	2,2	1,77	1,97	2,09	1,96	2,03
DecOH	0,78	0,56	0,64	0,68	0,63	0,63
2-Et-1-OctOH	0,139	0,1	0,12	0,135	0,121	0,132
DodecOH	0,278	0,211	0,231	0,241	0,229	0,208
BuOH%	13,02	11,5	11,94	12,47	12,02	11,8

Los resultados de este experimento demuestran que el *n*-butanol se puede preparar con alto rendimiento y selectividad en un proceso continuo que utiliza solo hidrógeno reciclado (es decir, en ausencia de hidrógeno fresco o de reposición), etanol reciclado y sin purificación de gas reciclado.

Ejemplo 11

- 5 Los experimentos se realizaron siguiendo el protocolo detallado en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo 6. Los Experimentos 1 a 3 se realizaron de acuerdo con el protocolo del Ejemplo 1 y los Experimentos 4 a 6 se realizaron de acuerdo con el protocolo del Ejemplo 6. Los resultados se presentan en la Tabla 11A a continuación.

Tabla 11A

Exp	Catalizador	°C	Bar	H ₂ /EtOH	LHSV	x-EtOH	S BuOH	Rendimiento
1	100 g	270	55	0,6	0,9	32,74	69,19	22,65
2	100 g	280	60	1,1	0,93	36,05	69,54	25,07
3	100 g	280	55	0,6	0,93	44,98	59,63	26,82
4	3 g	290	45	0,3	0,58	46,03	67,11	30,89
5	3 g	290	45	0,2	0,78	35,94	71,35	25,65
6	3 g	279	42	0,5	0,78	31,46	74,66	23,49

10 **Ejemplo 12**

- 15 Se realizó un experimento para determinar la pureza de *n*-butanol que podría conseguirse mediante la destilación de una corriente de producto del reactor representativa. Una corriente de producto del reactor se destiló por lotes en una columna de laboratorio de vidrio. La columna de laboratorio se formó con una columna Bruun con 10 placas y otra columna Bruun con 5 placas, un hervidor, un condensador y un mecanismo solenoide para establecer la relación de destilación. La composición de la corriente del producto del reactor y la corriente del producto del reactor purificado según se mide por análisis de GC se presenta en la Tabla 12A a continuación.

Tabla 12 A

Componente	Corriente de producto del reactor	Corriente del producto del reactor purificada
Acetaldehído	0,71	0
Butiraldehído	0,17	0
Acetato de etilo	0,66	0
Metanol	0,031	0
Etanol	77,69	0,0013
2-butanol	0,031	0
Propanol	0,59	0
<i>i</i> -butanol	0,04	0,012
Butanol	16,3	99,95
Butirato de etilo	0,083	0,013
3-hexanona	0,076	0,0063
Acetato de butilo	0,017	0,017
2-etil-1-buteno	0,49	0
Hexanol	2,56	0
2-etil-1-hexanol	0,12	0
Etilenglicol	0	0
Octanol	0,42	0
Decanol	0	0

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso continuo para preparar *n*-butanol, comprendiendo el proceso:

5 formar una mezcla de reacción que comprende etanol, hidrógeno, agua y acetaldehído, comprendiendo la mezcla de reacción una relación molar de hidrógeno a etanol de 0,1:1 a 5:1, una relación molar de acetaldehído a etanol de 0,001:1 a 0,1:1 y una relación molar de agua a etanol de menos de 0,05:1; y
 10 poner en contacto la mezcla de reacción con un catalizador de Guerbet en un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho de catalizador fijo a una temperatura de reacción de 50 °C a 450 °C y una presión de reacción de 1 MPa absoluto (10 bara) a 20 MPa absoluto (200 bara) para formar una corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol,
 donde el catalizador de Guerbet es un catalizador de óxido metálico, y
 donde el rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es del 10 % al 35 % y en el que la selectividad hacia el *n*-butanol es del 65 % al 95 %.

15 2. El proceso de la reivindicación 1, donde la relación molar de hidrógeno a etanol es de 0,1:1 a 0,6:1.

3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde la relación molar de acetaldehído a etanol es de 0,001:1 a 0,005:1 o de 0,005:1 a 0,1:1.

20 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la corriente de producto del reactor además comprende hidrógeno, donde el hidrógeno se recupera de la corriente de producto del reactor y se recicla a la mezcla de reacción y donde el hidrógeno en la mezcla de reacción comprende al menos del 60 % de hidrógeno recuperado.

25 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el catalizador de Guerbet es un óxido metálico que comprende (i) al menos un metal bivalente seleccionado de la lista que comprende Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca, (ii) Ga trivalente, y (iii) un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Pt, Ru, Rh y Re.

30 6. Un proceso continuo para preparar *n*-butanol, comprendiendo el proceso:

35 formar una mezcla de reacción que comprende (i) una fuente de etanol que comprende etanol recuperado y etanol fresco, (ii) una fuente de hidrógeno que comprende hidrógeno recuperado y (iii) acetaldehído recuperado; poner en contacto la mezcla de reacción con un catalizador de Guerbet en un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho de catalizador fijo para formar una corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol, hidrógeno, etanol, agua, acetaldehído y acetato de etilo;
 40 fraccionar la corriente de producto del reactor para formar (i) una primera corriente de gas de cabeza que comprende el hidrógeno recuperado y el acetaldehído recuperado, (ii) una primera corriente de condensado de cabeza que comprende etanol, agua, acetaldehído y acetato de etilo y (iii) una primera corriente de fondo que comprende *n*-butanol;
 fraccionar la primera corriente de condensado de cabeza para formar una segunda corriente de cabeza enriquecida en acetaldehído y acetato de etilo y una segunda corriente de fondo que comprende etanol, agua y no más que cantidades traza de acetaldehído y acetato de etilo;
 45 fraccionar la segunda corriente de fondo para formar el etanol recuperado, el etanol recuperado que tiene un contenido de agua reducido en comparación con la segunda corriente de fondo; y
 fraccionar la primera corriente de fondo para aislar el *n*-butanol,
 donde el catalizador de Guerbet es un catalizador de óxido metálico.

50 7. El proceso de la reivindicación 6, donde:

(i) la fuente de etanol comprende al menos un 50 % de etanol recuperado y una relación molar de agua a etanol de menos de 0,05:1 y (ii) la fuente de hidrógeno comprende al menos un 50 % de hidrógeno recuperado, y la mezcla de reacción comprende una relación molar de hidrógeno a etanol de desde 0,1:1 a 5:1;

55 la mezcla de reacción se pone en contacto con el catalizador de Guerbet a una temperatura de reacción de 50 °C a 450 °C y una presión de reacción de 1 MPa absoluto (10 bara) a 20 MPa absoluto (200 bara);
 la relación molar de agua a etanol en la primera corriente de condensado de cabeza es superior a 0,05:1; y
 el etanol recuperado tiene una relación molar de agua a etanol de menos de 0,025:1, y
 60 donde el rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es del 10 % al 35 % y donde la selectividad hacia el *n*-butanol es del 65 % al 95 %.

8. El proceso de la reivindicación 6 o la reivindicación 7, donde:

65 (i) la fuente de etanol comprende al menos un 50 % de etanol recuperado, una relación molar de agua a etanol de menos de 0,05:1 y menos de 0,0005 mol de acetaldehído por mol de etanol, y (ii) la mezcla de reacción comprende una relación molar de acetaldehído a etanol de 0,001:1 a 0,1:1;

- la mezcla de reacción se pone en contacto con el catalizador de Guerbet a una temperatura de reacción de 50 °C a 450 °C y una presión de reacción de 1 MPa absoluto (10 bara) a 20 MPa absoluto (200 bara); la relación molar de agua a etanol en la primera corriente de condensado de cabeza es superior a 0,05:1; y el etanol recuperado tiene una relación molar de agua a etanol de menos de 0,05:1, y
- 5 donde el rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es del 10 % al 35 % y en el que la selectividad hacia el *n*-butanol es del 65 % al 95 %.
9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, donde la fuente de etanol y el acetaldehído recuperado se combinan en una relación para proporcionar una mezcla de reacción que comprende una relación molar de
- 10 acetaldehído a etanol de 0,001:1 a 0,005:1 o de 0,005:1 a 0,1:1.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la fuente de hidrógeno comprende al menos un 60 % de hidrógeno recuperado.
- 15 11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, donde el catalizador de Guerbet es un óxido metálico que comprende (i) al menos un metal bivalente seleccionado de la lista que comprende Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca, (ii) Ga trivalente, y (iii) un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Pt, Ru, Rh y Re.
- 20 12. Un proceso continuo para preparar *n*-butanol, comprendiendo el proceso :
- añadir una mezcla de reacción que comprende etanol y acetaldehído a un reactor de fase gaseosa que tiene un lecho de catalizador fijo, la mezcla de reacción se añade en una sección de alimentación del reactor, la sección de alimentación del reactor definida por un primer sitio de adición de la mezcla de reacción y un último sitio de adición de la mezcla de reacción ubicado a lo largo de la longitud del reactor, la sección del reactor desde el
- 25 primer sitio de adición de la mezcla de reacción hasta el último sitio de adición de la mezcla de reacción que es la sección de alimentación del reactor; y poner en contacto la mezcla de reacción con un catalizador de Guerbet en el reactor a una temperatura de 50 °C a 450 °C y una presión de 1 MPa absoluto (10 bara) a 20 MPa absoluto (200) bara para formar una corriente de producto del reactor que comprende *n*-butanol,
- 30 donde la relación molar promedio de acetaldehído a etanol en la mezcla de reacción en la sección de alimentación del reactor es de 0,001:1 a 0,05:1 y el perfil de concentración de acetaldehído en la sección de alimentación del reactor es tal que la relación molar de acetaldehído a etanol en cualquier región de la sección de alimentación del reactor no difiere en más del 50 % de la relación molar promedio de acetaldehído a etanol en la sección de alimentación del reactor, y
- 35 donde el catalizador de Guerbet es un catalizador de óxido metálico, y donde el rendimiento de *n*-butanol basado en etanol es del 10 % al 35 % y en el que la selectividad hacia el *n*-butanol es del 65 % al 95 %.
13. El proceso de la reivindicación 12, donde se añaden al menos dos mezclas de reacción que tienen diferentes relaciones molares de acetaldehído a etanol a la sección de alimentación del reactor, y
- 40 donde: la relación molar de acetaldehído a etanol en una primera mezcla de reacción añadida en al menos un sitio de mezcla de reacción está entre 0,05:1 a 0,2:1; la relación molar de acetaldehído a etanol en una segunda mezcla de reacción añadida en al menos un sitio de mezcla de reacción es inferior a 0,05:1; las tasas de alimentación relativas de dichas primera y segunda mezclas de reacción se controlan para conseguir una relación molar promedio
- 45 de acetaldehído a etanol en la sección de alimentación del reactor de 0,001:1 a 0,05:1; y el perfil de concentración de acetaldehído en la sección de alimentación del reactor es tal que la relación molar de acetaldehído a etanol en cualquier región de la sección de alimentación del reactor no difiere en más del 40 % de la relación molar promedio de acetaldehído a etanol en la sección de alimentación del reactor.
- 50 14. El proceso de la reivindicación 12 o la reivindicación 13, donde la relación molar promedio de acetaldehído a etanol en la mezcla de reacción en la sección de alimentación del reactor es de 0,001:1 a 0,005:1 o de 0,005:1 a 0,05:1.
- 55 15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde el catalizador de Guerbet es un óxido metálico que comprende (i) al menos un metal bivalente seleccionado de la lista que comprende Mg, Zn, Cu, Co, Mn, Fe, Ni y Ca, (ii) Ga trivalente, y (iii) un metal noble seleccionado de la lista que comprende Pd, Pt, Ru, Rh y Re.

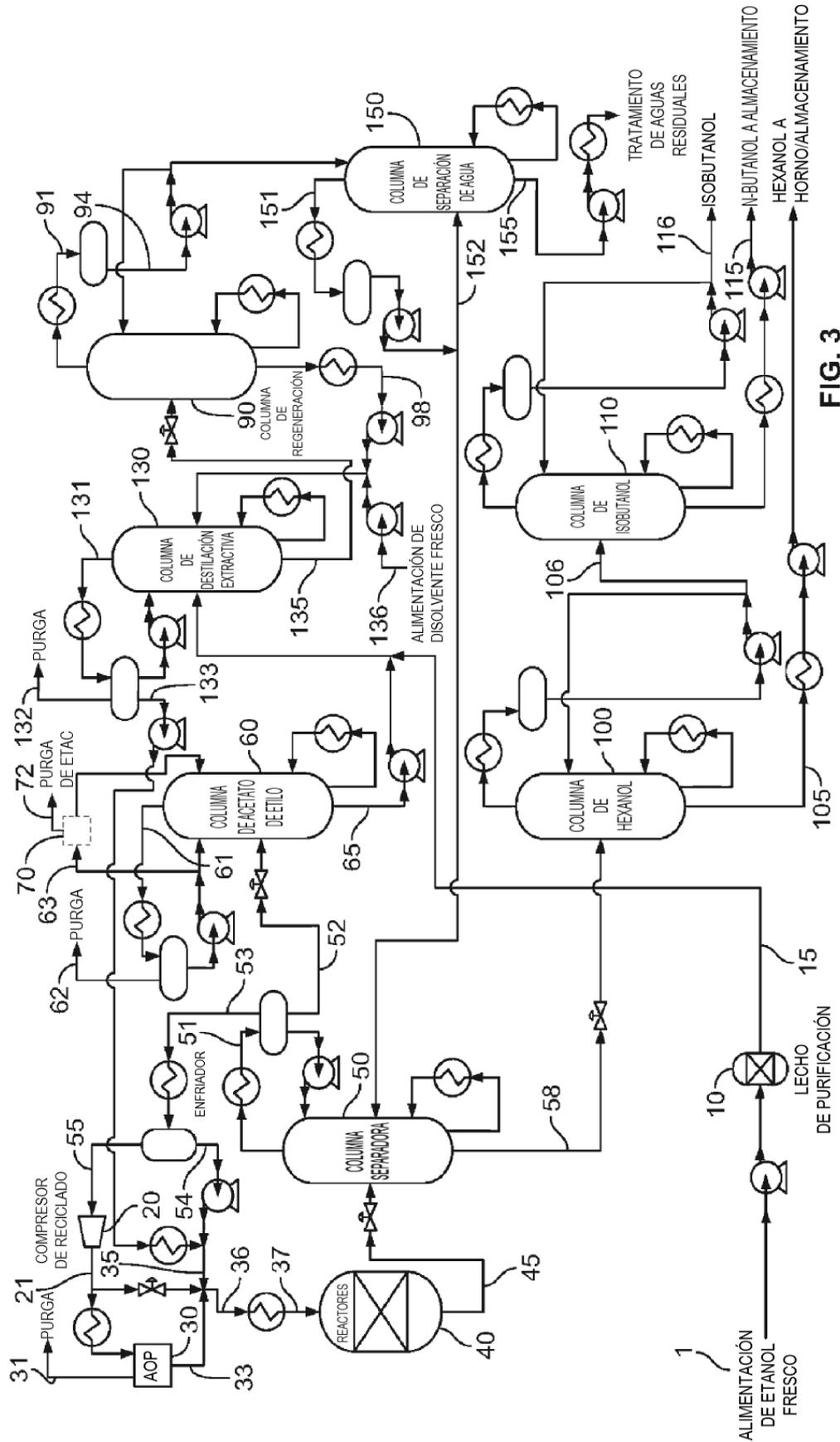


FIG. 3

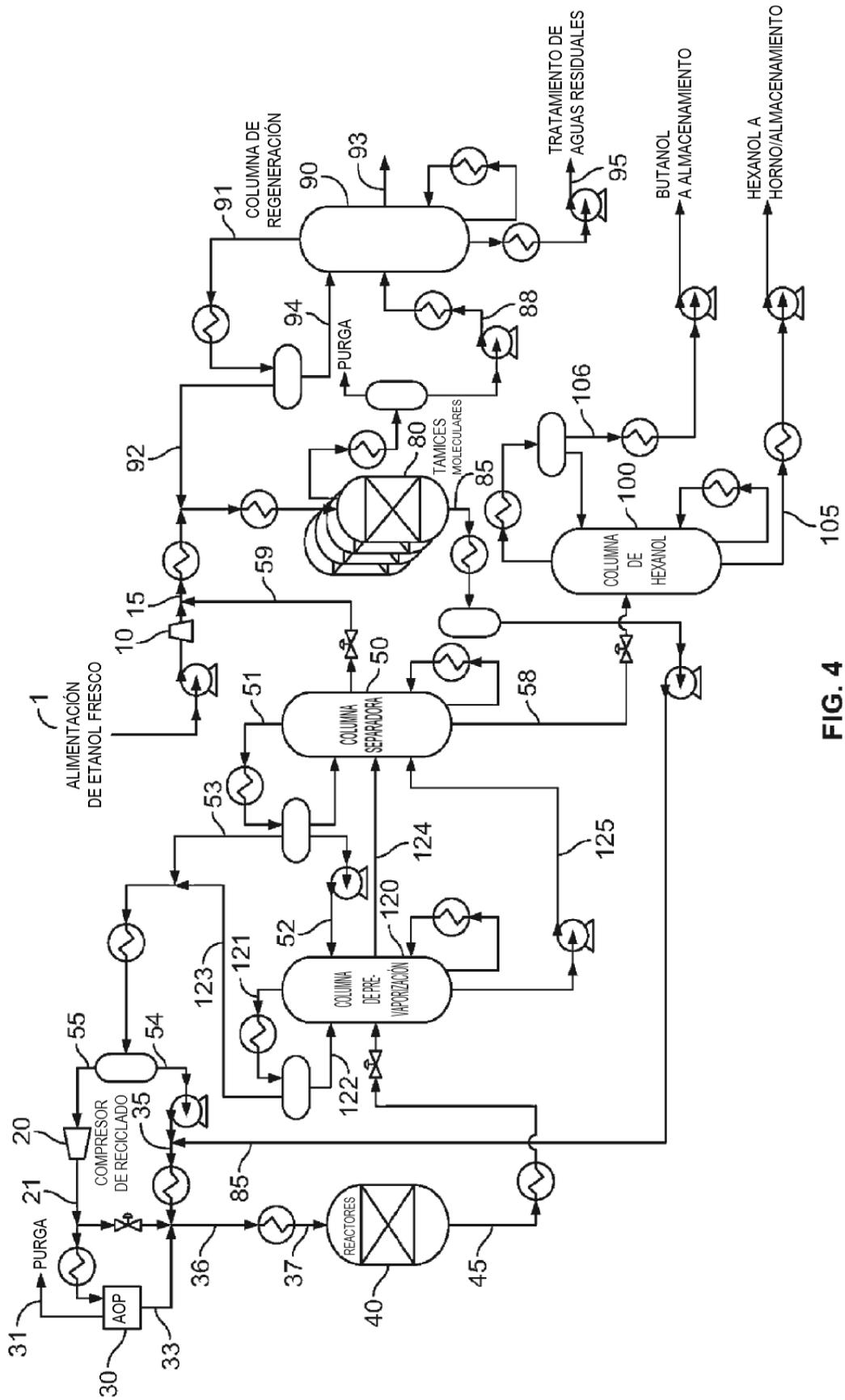


FIG. 4

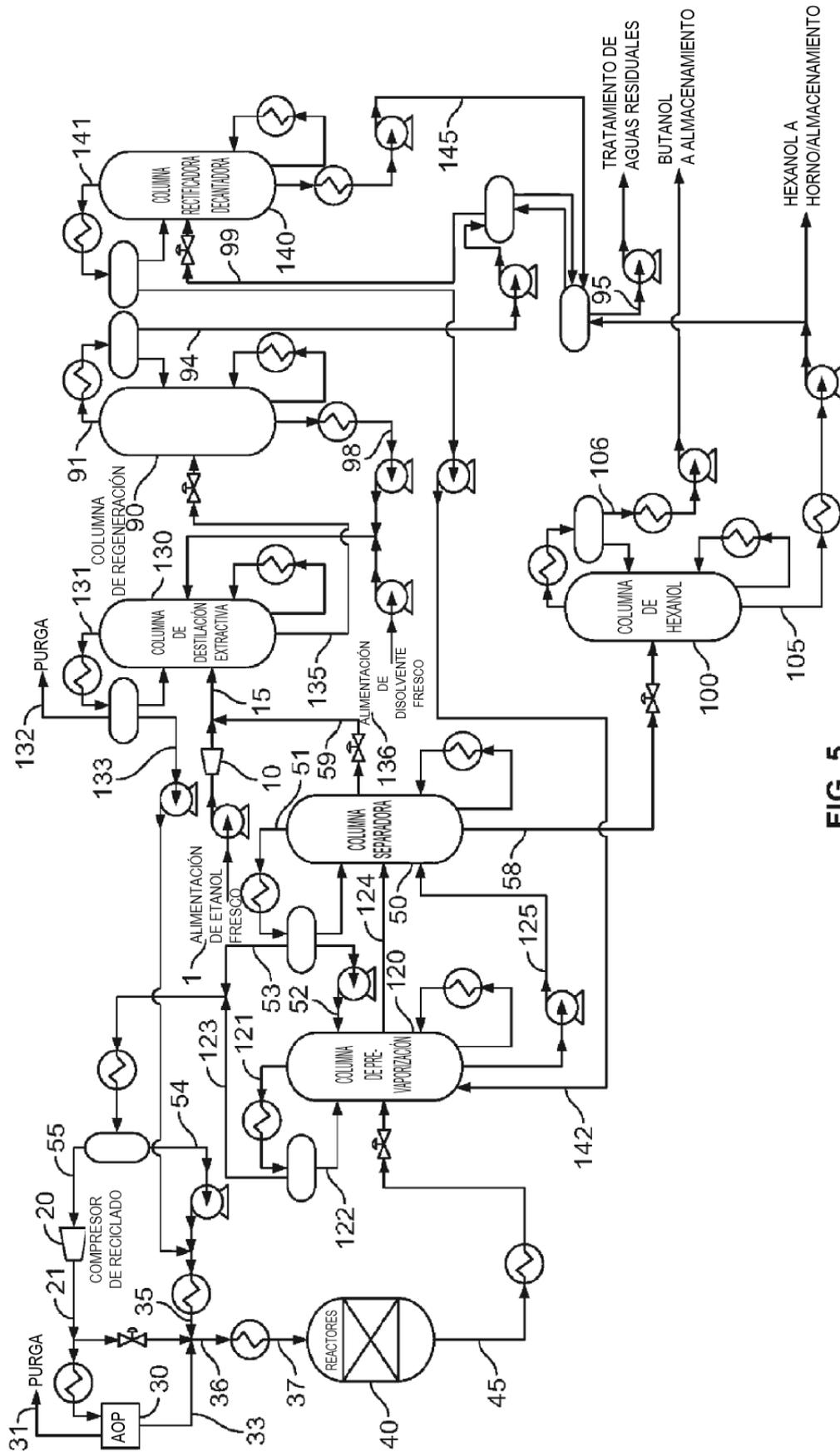


FIG. 5

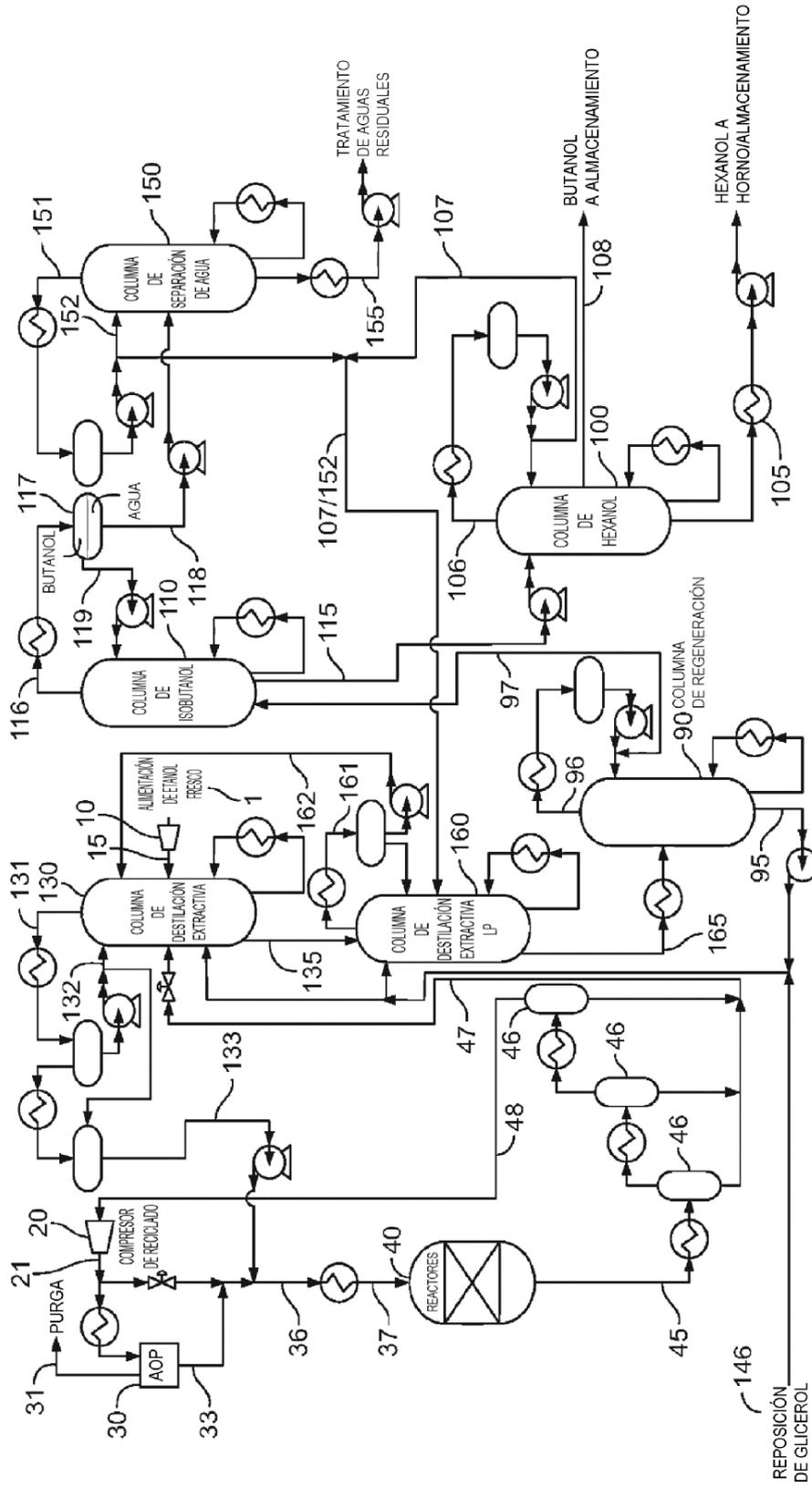


FIG. 7

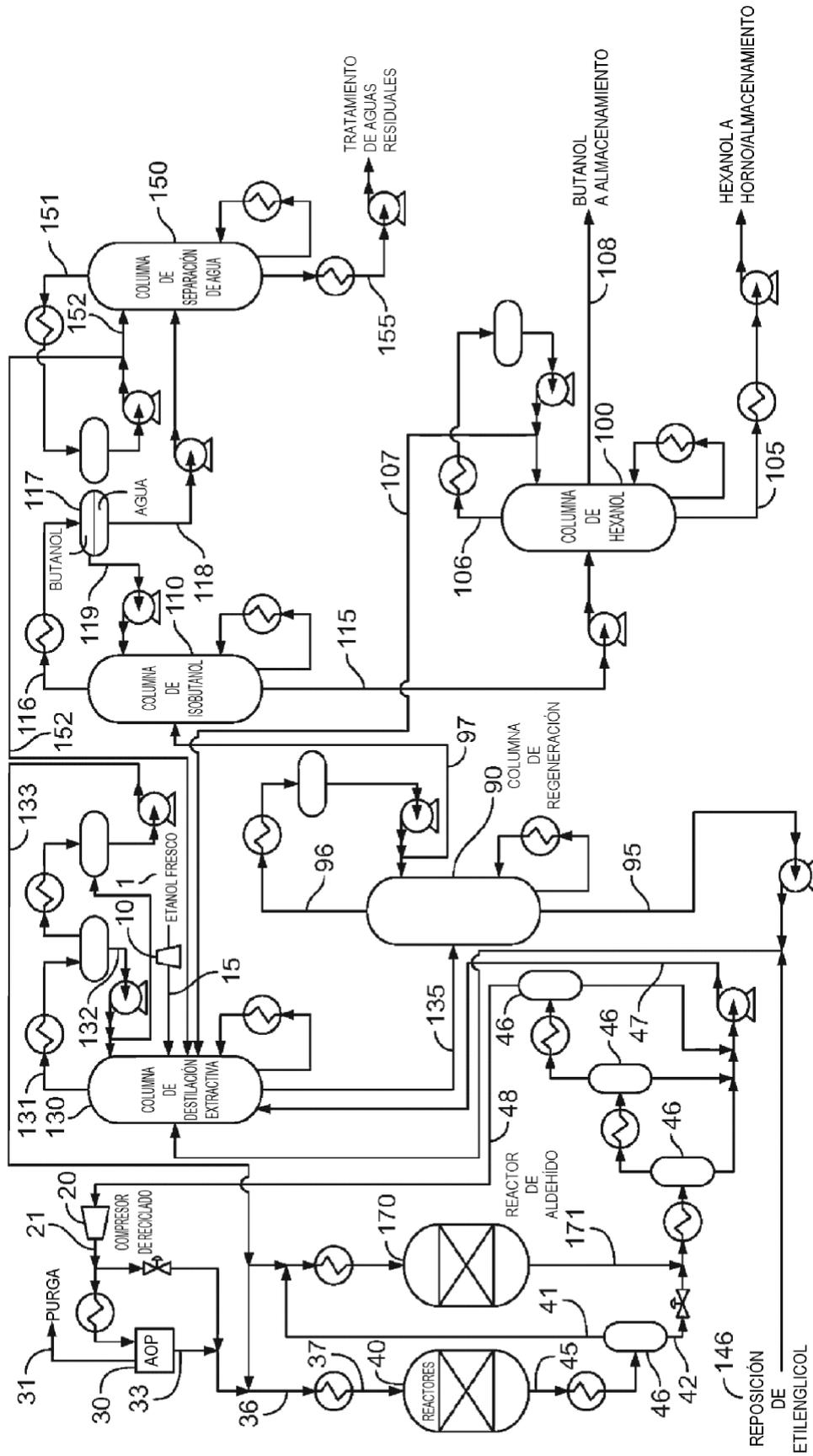


FIG. 8