



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-067984- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:42:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE Nº _____

54. TÍTULO PROCESOS PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B01J 21/16

71. SOLICITANTE CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION.

DOMICILIO Dallas, Texas, Estados Unidos de América

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 12-067984- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:42:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I.

☒

Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: CELANESE INTERNATIONAL
CORPORATION.

Dirección: 1601 West LBJ Freeway, Dallas,
Texas 75234-6034, Estados Unidos de América.

Nacionalidad o domicilio: Dallas, Texas,
Estados Unidos de América.

Lugar de Constitución: Estados Unidos de
América.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO
(74)

Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 No. 86-53, piso 6

Teléfono: 6 181088 Fax: 6350824

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número 41.654.882
TP 20824 CSJ

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER HOJA ANEXA

Dirección:

Nacionalidad o domicilio:

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2010/022947 Fecha 02 de febrero de 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/053365 A1 Fecha 05 de mayo de 2011

6 TITULO (54) PROCESOS PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO.

7 Clasificación Internacional (51) B01J 21/16

8 Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

26 de Octubre de 2009

(31) Número de Solicitud

12/588,727

9 Comprobante de pago No. 12-40428 // 12-40431 Fecha 25 de abril de 2012

10

ANEXOS

- ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes si fuere el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia de contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de deposito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional
- ☐ Otros

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



12 Solicito la concesión de la patente

NOMBRE : DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

FIRMA:

C.C. 41.654.882

T.P. 20824

ANEXOS

INVENTORES

- 1.) **JOHNSTON, Victor J.**
(3234 Pleasant Cove Court, Houston, Texas 77059, Estados Unidos de América);
- 2.) **CHEN, Laiyuan**
(4223 Pine Blossom Trail, Houston, Texas 77059, Estados Unidos de América);
- 3.) **KIMMICH, Barbara F.**
(82B Anserson Hill Road, Bernardsville, New Jersey 07924, Estados Unidos de América);
- 4.) **CHAPMAN, Josefina T.**
(15427 Rocky Oak Court, Houston, Texas 77059, Estados Unidos de América);
- 5.) **ZINK, James H.**
(3219 Ivory Point Drive, League City, Texas 77575, Estados Unidos de América);
- 6.) **WEINER, Heiko**
(4827 Baywood Drive, Pasadena, Texas 77059, Estados Unidos de América);
- 7.) **POTTS, John L.**
(1088 Red Elm Lane, Angleton, Texas 77515, Estados Unidos de América);
- 8.) **JEVTIC, Radmila**
(4300 Bay Area Blvd., Apt. #1324, Houston, Texas 77058, Estados Unidos de América).

. 000002

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0040428

Bogotá D.C., Abril 25 de 2012 - 10:28:55

RECIBIDO DE : CLARKE MODET NI 830.008.643 RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	35194	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35195	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35196	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35269	11/04/2012		590.000.00
RECIBO DE CA	999999999	39148	23/04/2012		100.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	S0005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 12-067984- -00000-0000
Fecha: 2012-04-25 14:42:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

000003

p-3306

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

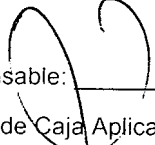
Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 12 - 0040431
		Bogotá D.C., Abril 25 de 2012 - 10:28:55

RECIBIDO DE : CLARKE MODET	NI 830.008.643
----------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
RECIBO DE CA	999999999	35194	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35195	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35196	11/04/2012		1.120.000.00
RECIBO DE CA	999999999	35269	11/04/2012		590.000.00
RECIBO DE CA	999999999	39148	23/04/2012		100.000.00

*** Conceptos Pagados ***			
CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
35 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	1.050.000.00
			\$1.050.000.00
=====			

SON: **UN MILL&OACUTE;N CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: 
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 12-067984- -00000-0000
Fecha: 2012-04-25 14:42:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

000004



P-2936

C-10-17

The State of Texas

Secretary of State

Requested for use in COLOMBIA

Not for use within the United States of America

This Apostille only certifies the signature, the capacity of the signer and the seal or stamp it bears. It does not certify the content of the document for which it was issued.

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Country | United States of America |
| This public document | |
| 2. has been signed by | SHERRY POSTON |
| 3. acting in the capacity of | Notary Public, State of Texas |
| 4. and bears the seal/stamp of | SHERRY POSTON,
Notary Public, State of Texas,
Commission Expires: 06-17-15 |

CERTIFIED

- | | |
|---------------------------------------|------------------------|
| 5. at Austin, Texas | 6. on October 21, 2011 |
| 7. by the Secretary of State of Texas | |
| 8. Certificate No. N-822489 | |

9. Seal

10. Signature:

000005



Hope Andrade
Secretary of State

ST/ac

aut ref: 201120058
Colombia

COLOMBIA

Carrera 11 N° 86-53 Piso 6 Bogotá Colombia Tel: (57 1) 6181088 Fax: (57 1) 6350824 Email: info@clarkemodet.com.co

PODER

Yo (nosotros), abajo firmante(s)

en mi (nuestro) carácter de representante(s) legales de

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

una sociedad organizada y existente de acuerdo con las leyes de

y en actual cumplimiento de su objeto social, con domicilio en **1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, Estados Unidos de América.**

por el presente instrumento confiero (conferimos) poder especial a favor de **DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN**, con Cédula de Ciudadanía No. 41.654.882 de Bogotá, y tp. 20824 con domicilio en Bogotá, Colombia, para que actuando en su orden en nombre del (de la) otorgante le (la) representen ante cualquier entidad, autoridad y/o persona, especialmente ante las del orden Administrativo, Contencioso Administrativo, Judicial, Tribunales de Arbitramento y/o cualquier otro en lo referente a los siguientes asuntos:

- 1) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar cualquiera de las modalidades de Propiedad Industrial, tales como: patentes de invención, modelos de utilidad; diseños industriales, variedades vegetales; marcas, lemas, nombres y enseññas comerciales y denominaciones de origen; así como sus renovaciones, prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 2) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar derechos de autor, en cualquiera de sus presentaciones así como la protección de secretos industriales y know-how.
- 3) Solicitar, tramitar, obtener y/o registrar registros sanitarios, permisos y/o licencias de funcionamiento; así como sus renovaciones o prórrogas, transferencias, cambios de nombre y/o domicilio, contratos y licencias.
- 4) Ejercer acciones de oposición, observación, reclamos, reconsideración, reposición, apelación, cancelación administrativa o judicial, nulidad, protección al consumidor, concesión de licencias, protección de secretos industriales y demás acciones y recursos relacionados con derechos derivados de los asuntos arriba indicados y en contra de la competencia desleal, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias, acciones de indemnización de perjuicios. También podrá(n) intervenir en juicios civiles, comerciales, penales, contencioso-administrativos, tutelas y de policía; en acciones o juicios promovidos por el (la) mandante o en contra el (ella).
- 5) Registrar nombres de dominio ante la entidad competente.
- 6) En el ejercicio de este mandato los mandatarios arriba mencionados quedan facultados para: conciliar, cancelar, transigir, comprometer en árbitros, desistir, recibir y tomar posesión de la cosa objeto de litigio y renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión, admitir los hechos del proceso.
- 7) Ratificar o no la agencia oficiosa.
- 8) Así mismo faculto (facultamos) a los mencionados apoderados para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales, sustituir el presente poder y revocar las sustituciones que hicieren.

Dado y firmado en

a los días de

POWER OF ATTORNEY

I (we), the undersigned

legal representative(s) of

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

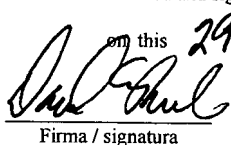
an organization existing under the laws of

and in present execution of its business activity, domiciled at **1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, United States of America.**

do hereby grant POWER OF ATTORNEY to **DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN**, identification card No. 41.654.882 of Bogotá, and tp. 20824 residing in Bogotá Colombia, to act in the order of their appointment in behalf of grantor before any entity, authority and/or natural or juridical person, specially before those Administrative, Administrative-Contentious, Judicial, arbitration courts, and/or any other, in all matters concerning the following:

- 1) To apply, process, obtain and/or register any of the modalities of Industrial Property, such as: Patents of Invention, Utility Models; Designs, plant varieties; Marks, Slogans, Trade Names and emblems and appellations of Origin; as well as their renewals, assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 2) To apply, process, obtain and/or register copyrights of any kind as well as protection of industrial secrets or know-how.
- 3) To apply, process, obtain and/or register sanitary registrations, operating authorizations and/or licenses; as well as their renewals or assignments, changes of name and/or domicile, agreements and licenses.
- 4) To bring actions of opposition, observations, claims, reconsideration, appeal or legal remedies, cancellations, nullity, protection to the consumer, granting of licenses, protection of trade secrets and other actions related with rights derived from the above-mentioned matters and against the unfair competition, actions resulting from the obtaining or exploitation of licenses, recovering damages actions. They can also intervene or participate in Civil, Commercial, Criminal or Contentious-Administrative Trials; the actions for writ mandamus, police actions; in actions, lawsuits or litigations instituted by the grantor or against him.
- 5) To register domain names before the competent entity.
- 6) To the effect of this mandate the above-named proxy are empowered to: conciliate, cancel, settle, submit to arbitration, withdraw and to receive and take possession of the litigation related objet and waive or renounce the rights granted or in process of granting, admit the facts of the case.
- 7) To ratify or not the officious agency.
- 8) I (we) hereby appoint the afore mentioned attorneys with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys, substitute this Power of Attorney and to revoke such substitutions.

Granted and signed at

on this **29**

Firma / signature

day of **Sept** of **2011**

000006

CERTIFICADO NOTARIAL
(Cuando el solicitante es SOCIEDAD)

A los _____ días del mes de _____ de _____
, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
- mayor de edad y domiciliado _____
_____ firmó de su puño
y letra el documento que antecede.
2. Conoce al (a la) otorgante y que este (a) está legalmente capacitado para el otorgamiento.
3. El otorgante ha firmado el referido documento en su carácter de _____
de la persona jurídica **CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION**

4. La citada persona jurídica con sede en 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, Estados Unidos de América., está legalmente constituida, que tiene actualmente existencia legal y que el acto para el cual se ha otorgado este poder está comprendido entre los que constituyen su objeto social.
5. El otorgante tiene efectivamente la representación que ostenta, que esta es legítima y que está facultado para otorgar este poder.
6. las anteriores certificaciones de los puntos 3, 4 y 5, me constan porque he tenido a la vista los documentos auténticos.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

CERTIFICADO NOTARIAL (Cuando el solicitante es INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____ de _____
, el Notario que suscribe DA FE de que:

1. _____
(nombre de la persona que firma el poder)
- mayor de edad y domiciliado en _____
_____ firmó en su presencia
el documento que antecede, conoce al otorgante y que este está legalmente capacitado para el otorgamiento.

Notario Público

NOTA: A continuación de lo anterior, el Cónsul de Colombia debe autenticar la firma del Notario Público.

Para todos los demás países el Señor Cónsul de Colombia o ante quien se otorgue, debe expedir una certificación dejando constancia 1) de la existencia legal de la sociedad, 2) de que esta ejerce actualmente su objeto social, y 3) de que la persona o personas que otorgan el poder están facultadas para hacerlo, dejando constancia así mismo de que tuvo a la vista las pruebas que acrediten tales circunstancias.

**LEGALIZACIÓN POR EL CONSUL DE COLOMBIA
O POR APOSTILLA**

NOTARIAL CERTIFICATE
(When the applicant is a CORPORATION)

This _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. Daniel Edward Burke
(name of the person who signs the power of attorney)

of _____ legal _____ age _____ and _____
domiciled in _____ set his hand on
the foregoing document.

2. The grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.
3. The grantor has executed the foregoing document in his capacity of _____
of the juridical person **CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION**

4. The mentioned juridical person with place of business in 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234-6034, United States of America., is duly organized, has actual legal existence and that the purposes for which the power of attorney is granted are within the scope of its corporate purposes.

5. The grantor has in fact the referred quality and that his/her representation is legal and that he/she is empowered to grant this power of attorney.

6. I have based the above certifications 3, 4 and 5, on the authentic documents which for such purpose were exhibited to me.

Sherry Poston
Notary Public



SHERRY POSTON
My Commission Expires
June 17, 2015

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

NOTARIAL CERTIFICATE (When the applicant is an INDIVIDUALS)

On this _____ day of _____
the undersigned Notary CERTIFIES that:

1. _____
(name of the person who signs the Power of Attorney)

of legal age and domiciled at _____
_____ signed in his presence the foregoing
document, the grantor is to him personally known and that he/she has legal capacity to execute the document.

Notary Public

NOTA: Then the Colombian Consul must legalize the signature of the Notary Public.

For all other countries the Colombian Consul or before who it is granted must issue a certification stating 1) the legal existence of the corporation, 2) that the corporate purposes are actually being accomplished, 3) that the person or persons who grant this Power of Attorney are empowered to do it. The Consul will certify also that the documents evidencing those circumstances were exhibited to him.

**LEGALIZATION BY THE COLOMBIAN CONSUL OR BY
APOSTILLE.**

000007

Traducción oficial hecha por Jimena Escobar Uribe, traductora e intérprete oficial según resolución No. 0369 de 1995 del Ministerio de Justicia, del documento legalizado mediante la APOSTILLA No. N-822489 de 21 de octubre de 2011 expedida en Estados Unidos de América (Texas) correspondiente a un documento de poder de CELANESE INETRATIONAL CORPORATION, domiciliada en Dallas, Texas, Estados Unidos de América y certificado notarial sobre existencia y representación legal de la misma sociedad.

Documento de poder: Firmado el 29 de septiembre de 2011 por firma ilegible en inglés con idéntico texto en español diligenciado en la columna izquierda del documento, por lo que no se hace necesaria su traducción.

Certificado notarial:

Este día ____ de ____ de ____, el suscrito notario CERTIFICA que:

1. Daniel Edward Burke, mayor de edad y domiciliado en ____ firmó el documento anterior.
2. El otorgante es conocido personalmente por él y él/ella tiene capacidad legal para ejecutar el documento.
3. El otorgante ha ejecutado el documento anterior en su capacidad de ____ de la persona jurídica CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION.
4. La mencionada persona jurídica con sede en Austin, Texas, Estados Unidos de América está debidamente constituida, tiene existencia legal vigente y los propósitos para los cuales se otorga el poder de abogado están dentro del ámbito de sus objetivos corporativos.

(Nota del traductor: El resto del documento se encuentra con idéntico texto en la parte izquierda del documento en idioma español, razón por la cual no se hace su traducción).

000008

Sello notarial: Sherry Poston, notario público, Estado de Texas, mi comisión termina el 17 de junio de 2015.

Sello del Estado de Texas
Estado de Texas
Secretario de Estado

Jimena Escobar Uribe
JIMENA ESCOBAR URIBE
Traductor e Intérprete Oficial
Resolución No. 0369 Min. Justicia 1995

Solicitado para uso en COLOMBIA.

No para uso en los Estados unidos de América.

Esta Apostilla únicamente certifica la firma, la capacidad del firmante y el sello o estampilla que lleva. No certifica el contenido del documento para la cual fue expedida.

APOSTILLA

(Convención de la Haya de 5 de octubre de 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Sherry Poston
 3. actuando en su calidad de Notario Público, Estado de Texas
 4. lleva el sello/estampilla de Sherry Poston, notario público, Estado de Texas
- comisión termina: 06-17-15

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2011 NOV 15 A 10:43
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ, D.C.

CERTIFICADO

5. En Austin, Texas
6. El 21 de octubre de 2011
7. Por el Secretario de Estado de Texas
8. Certificado No. N-822489
9. Sello/Estampilla: Sello del Estado de Texas
10. Firma: Firmado por Hope Andrade, Secretario de Estado

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
105259
Jimena Escobar Uribe
COPIA FIRMADA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENANDO
LAS FUNCIONES INDICADAS.

RESUMEN**PROCESOS PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO**

Un proceso para la producción selectiva de etanol a partir de ácido acético por hidrogenación de ácido acético en presencia de un primer metal, un soporte silíceo, y por lo menos un modificador de soporte. Preferiblemente, el primer metal se selecciona del grupo que consiste de cobre, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio iridio, platino, titanio, zinc, cromo, renio molibdeno y tungsteno. En adición el catalizador puede comprender un segundo metal preferiblemente seleccionado del grupo que consiste de cobre, molibdeno, estaño, cromo, hierro, cobalto, vanadio, tungsteno, paladio, platino, lantano cerio manganeso, rutenio, renio, oro y níquel.

. 000010

PROCESOS PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO

REIVINDICACIÓN PRIORITARIA

[0001] Esta solicitud reivindica la prioridad de la Solicitud U.S. Número 12/588,727, radicada en Octubre 26, 2009, titulada "Catalizador ajustable para hidrogenación en fase gaseosa de ácidos carboxílicos" que se incorpora en su totalidad aquí por referencia.

CAMPO DE LA INVENCION

[0002] La presente invención se refiere en general a procesos para la hidrogenación de ácido acético para producir etanol y nuevos catalizadores para uso en tales procesos, los catalizadores tienen altas selectividades para etanol.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] Hay una necesidad grandemente sentida de un proceso viable económicamente que se pueda utilizar para convertir ácido acético en etanol directamente o posteriormente convertirlo a etileno, que es una materia prima importante, ya que se puede convertir en acetato de vinilo y / o acetato de etilo o cualquiera de una amplia variedad de otros productos químicos. Por ejemplo, el etileno también se puede convertir en numerosos productos monómeros o polímeros. Los precios fluctuantes del gas natural y del petróleo contribuyen a las variaciones en el costo de lo producido convencionalmente, petróleo o gas natural como fuentes de etileno, por lo que la necesidad de fuentes alternativas de etileno es aún mayor cuando los precios del petróleo aumentan.

. 000011

[0004] Los procesos catalíticos para la reducción de ácidos alcanóicos y otros compuestos que tienen grupos carbonilo se han estudiado ampliamente, y se han mencionado en la literatura una variedad de combinaciones de catalizadores, soportes y condiciones de operación. La reducción de varios ácidos carboxílicos sobre óxidos metálicos fue revisado por T. Yokoyama et al. En, "Fine chemicals through heterogeneous catalysis. Carboxylic acids and derivatives".Capítulo 8.3.1, se resumen algunos de los esfuerzos para el desarrollo de catalizadores de hidrogenación de varios ácidos carboxílicos. (Yokoyama, T.; Setoyama, T. "Carboxylic acids and derivatives." En: "Fine chemicals through heterogeneous catalysis." 2001, 370-379.).

[0005] A serie de estudios de M. A. Vannice et al. se refieren a la conversión de ácido acético sobre una variedad de catalizadores heterogéneos (Rachmady W.; Vannice, MA; *J. Catal* (2002) Vol. 207, pág 317-330) La reducción por H₂ de ácido acético en fase de vapor soportado y no soportado sobre de hierro, se divulgó en un estudio separado. (Rachmady, W.; Vannice, M. A. *J Catal* (2002), Vol. 208, pág 158-169) Más información sobre las especies de la superficie del catalizador y productos intermedios orgánicos, se establece en Rachmady, W.; Vannice, M.A, *J. Catal* .(2002) vol. 208, pg. 170-179). La hidrogenación de ácido acético en fase de vapor se ha estudiado además con una familia de catalizadores de Pt-Fe en Rachmady, W.; Vannice, M- A. *J Catal*. (2002) vol. 209, pg. 87-98) y Rachmady, W.; Vannice, M. A. *J Catal*.(2000) vol. 192, pg. 322-334).

[0006] Diversas publicaciones relacionadas relativas a la hidrogenación selectiva de aldehídos insaturados se pueden encontrar en (Djerboua, F.; Benachour, D.; Touroude, R. *Applied Catalysis A: General* 2005, 282, 123-133.; Liberkova, K.; Touroude, R.J. *Mol. Catal*. 2002, 180,221-230.; Rodrigues, E. L.; Bueno, J. M. C. *Applied Catalysis A: General* 2004, 257, 210-211.; Ammari, F.; Lamotte, J.;

000012

Touroude, R. J. *Catal.* 2004, 221, 32-42; Ammari, F.; Milone, C.; Touroude, R. J. *Catal.* 2005, 235, 1-9.; Consonni, M.; Jokic, D.; Murzin, D. Y.; Touroude, R. J. *Catal.* 1999, 188, 165-175.; Nitta, Y.; Ueno, K.; Imanaka, T.; *Applied Catal.* 1989, 56, 9-22.)

[0007] Los estudios que informan actividad y selectividad sobre catalizadores que contienen cobalto, platino y estaño en la hidrogenación selectiva de crotonaldehído hasta el alcohol insaturado se encuentra en R. Touroude et al. (Djeboua, F.; Benachour, D.; Touroude, R. *Applied Catalysis A: General* 2005, 282, 123-133 como también en Liberkova, K.; Touroude, R.; *J. Mol. Catal.* 2002, 180, 221-230) como también en K. Lazar et al. (Lazar, K.; Rhodes, W. D.; Borbath, I.; Hegedues, M.; Margitfalvi, I. L. *Hyperfine Interactions* 2002, 1391140, 87-96.).

[0008] M. Santiago et al. (Santiago, M. A. N.; Sánchez-Castillo, M. A.; Cortright, R. D.; Dumesic, I. A. *J. Catal.* 2000, 193, 16-28.) discuten microcalorimetría, espectroscopía infraroja, y medidas de la cinética de la reacción combinadas con cálculos químico-cuánticos.

[0009] La actividad catalítica para la hidrogenación del ácido acético también ha sido reportada en sistemas heterogéneos con renio y rutenio. (Ryashentseva, M. A.; Minachev, K. M.; Buiychev, B. M.; Ishchenko, V. M. *Bull. Acad Sci. USSR* 1988, 2436-2439).

[0010] La patente de los Estados Unidos No. 5,149,680 de Kitson et al. describe un proceso para la hidrogenación catalítica de ácidos carboxílicos y sus anhídridos hasta alcoholes y/o ésteres utilizando aleaciones de catalizadores de metales del grupo del platino. La patente de los Estados Unidos No. 4, 777,303 de Kitson et al., describe un proceso para la producción de alcoholes por hidrogenación de ácidos carboxílicos. La patente de Estados Unidos No. 4, 804,791 de Kitson et al.

describe otro proceso para la producción de alcoholes por hidrogenación de ácidos carboxílicos.. Ver también, USP 5, 061,671; USP 4, 990,655; USP 4, 985,572; y USP 4, 826,795.

[0011] Malinowski et al. (*Bull. Soc. Chim. Belg.* (1985), 94(2), 93-5), discute la catálisis de reacción de ácido acético sobre titanio de baja valencia heterogenizado sobre materiales de soporte tales como silica (SiO_2) o titania (TiO_2).

[0012] Se han preparado catalizadores bimetálicos de rutenio-estaño/silica por reacción de tetrabutyl estaño con dióxido de rutenio soportado sobre sílica. (Loessard et al., *Studies in Surface Science and Catalysis* (1989), Volume Fecha 1988, 48 (*Struct. React. Surf.*), 591-600.)

[0013] También, se ha estudiado la reducción catalítica de ácido acético, por ejemplo en, Hindermann et al., (*Hindermann et al., J. Chem. Res., Synopses* (1980), (11), 373), divulga la reducción catalítica de ácido acético sobre hierro y sobre hierro promovido por álcalis.

[0014] Existen procesos que adolecen de una variedad de problemas que obstaculizan la viabilidad comercial incluyendo: (i) los catalizadores sin selectividad requerida para etanol, (ii) los catalizadores que son posiblemente prohibitivamente costosos y / o no selectivos para la formación de etanol y que producen subproductos indeseables, (iii) las temperaturas y presiones operativas que son excesivas, y / o (iv) la vida insuficiente del catalizador.

RESUMEN DE LA INVENCION.

[0015] La presente invención se refiere a procesos para la hidrogenación de ácido acético para producir etanol con altas selectividades. En una, ~~00001~~ 000014

implementación, la invención se dirige a un proceso para producir etanol, que comprende hidrogenación de ácido acético en presencia de un catalizador que comprende un primer metal, un soporte silíceo, y al menos un modificador de soporte. El primer metal se puede seleccionar de los metales de transición de los Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, o VIII, un metal lantánido, un metal de los actínidos o un metal de cualquiera de los grupos IIIA, IVA, VA, o VIA. Más preferiblemente, el primer metal se puede seleccionar del grupo que consiste de cobre, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, cinc, cromo, renio, molibdeno y tungsteno. El primer metal puede estar presente en una cantidad de 0,1 a 25%, en peso, basado en el peso total del catalizador.

[0016] En otro aspecto, el catalizador puede comprender un segundo metal (preferiblemente diferente al primer metal), que puede ser seleccionado del grupo que consiste de cobre, molibdeno, estaño, cromo, hierro, cobalto, vanadio, tungsteno, paladio, platino, lantano, cerio, manganeso, rutenio, renio, oro y níquel. En este aspecto, puede estar presente el primer metal, por ejemplo, en una cantidad de 0,1 a 10%, en peso y el segundo metal puede estar presente en una cantidad de 0,1 a 10%, en peso, con base en el peso total del catalizador. En otro aspecto, el catalizador puede comprender un tercer metal (preferiblemente diferente al primero metal y del segundo metal), que puede ser seleccionado del grupo que consiste de cobalto, paladio, rutenio, cobre, zinc, platino, estaño, y renio y / o puede estar presente en una cantidad de 0,05 y 4%, en peso, con base en el peso total del catalizador.

[0017] Preferiblemente, el primer metal es platino y el segundo metal es estaño con una relación molar de platino a estaño que sea de 0.4:0.6 a 0.6:0.4. En otra combinación preferida, el primer metal es paladio y el segundo metal renio con una relación molar de renio a paladio que sea de 0.7:0.3 a 0.85:0.15.

000015

[0018] En un aspecto preferido del proceso, por lo menos 10% de ácido acético se convierte durante la hidrogenación. Opcionalmente, los catalizadores tienen una selectividad para etanol de al menos 80% y / o una selectividad para metano, etano y dióxido de carbono de menos de 4%. En una implementación, el catalizador tiene una productividad que disminuye menos de 6% por cada 100 horas de uso del catalizador.

[0019] El soporte silíceo, que se puede seleccionar, opcionalmente, entre el grupo que consiste de sílica, sílica / alúmina, metasilicato de calcio, sílica pirogénica, sílica de alta pureza, y mezclas de las mismas y puede estar presente en una cantidad de 25%, en peso a 99%, en peso. Con base en el peso total del catalizador. Preferentemente, el soporte silíceo tiene un área superficial de $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ hasta $600 \text{ m}^2 / \text{g}$

[0020] El modificador de soporte, e.g. modificador de soporte metasilicato, se puede seleccionar del grupo que consiste de (i) los óxidos de metales alcalinotérreos, (ii) óxidos de metales alcalinos, (iii) metasilicatos de metales alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metales alcalinos, (v) óxidos de metales del Grupo IIB, (vi) metasilicatos de metales del grupo IIB, (vii) óxidos metálicos del grupo IIIB, (viii) metasilicatos metálicos del grupo IIIB, y mezclas de estos. Como una opción, el modificador de soporte se puede seleccionar del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio, y zinc, siendo preferiblemente CaSiO_3 . El modificador de soporte puede estar presente en una cantidad de 0,1%, en peso a 50%, en peso., con base en el peso total del catalizador.

[0021] En una implementación, la hidrogenación se lleva a cabo en fase de vapor a una temperatura de 125°C a 350°C , a una presión de 10 KPa a 3000 KPa, y una relación molar de hidrógeno a ácido mayor de 4:1.

000016

[0022] En otra implementación, la invención se refiere a un producto crudo de etanol (opcionalmente obtenido a partir de la hidrogenación de ácido acético, como se discutió anteriormente), que comprende (a) etanol en una cantidad 15 a 70 % en peso, preferiblemente 20 a 50 %, en peso, más preferiblemente de 25 a 50%, en peso; (b) ácido acético en una cantidad desde 0 hasta 80% en peso, preferiblemente de 20 a 70% en peso o, más preferiblemente de 44 a 65% en peso (c) agua en una cantidad de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso o, más preferiblemente, 10 a 26 en peso; y (d) cualquiera otro compuesto en una cantidad inferior a 10%, en peso, donde todos los porcentajes en peso se basan en el peso total del producto crudo de etanol. Un producto crudo de etanol preferido contiene etanol en una cantidad de 20 a 50% en peso; ácido acético en una cantidad de 28 a 70% en peso; agua en una cantidad de 10 a 30% en peso; y cualquier otro compuesto en una cantidad menor a 6% en peso. Adicionalmente un producto crudo de etanol preferido comprende etanol en una cantidad de 25 a 50% en peso; ácido acético en una cantidad de 44 a 65% en peso; agua en una cantidad de 10 a 26% en peso; y cualquier otro compuesto en una cantidad menor a 4% en peso.

[0023] En otra implementación, la invención se refiere a un proceso para producir etanol que comprende hidrogenar ácido acético en presencia de un catalizador que comprende:



Donde: (i) la relación de $v:y$ está entre 3:2 y 2:3, y/o (ii) la relación de $w:x$ está entre 1:3 y 1:5; y p y q se seleccionan de tal manera que $p:q$ es de 1:20 a 1:200 con r que se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan de tal manera que:

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05.$$

000017

[0024] En aún otra implementación, la invención se refiere a un proceso para producir etanol que consiste en hidrogenar ácido acético en presencia de un catalizador que comprende:



Donde: (i) v y y están entre 3:2 y 2:3, y/o (ii) w y x están entre 1:3 y 1:5; y p y z y la *localización relativa de los átomos de aluminio y calcio* presentes se controla tal que los sitios ácidos de Brønsted presentes sobre la superficie de estos estén balanceados con un modificador de soporte y; p y q se seleccionan de tal manera que $p:q$ es de 1:20 a 1:200 con r que se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia, y v y w se seleccionan de tal manera que:

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05.$$

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0025] La invención se describe en detalle abajo con referencia a los dibujos en el anexo dónde los mismos números designan partes similares.

[0026] La FIG. 1A es una gráfica de la selectividad para etanol y para acetato de etilo utilizando un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Pt}_m\text{Sn}_{1-m}$;

[0027] La FIG. 1B es una gráfica de la productividad para etanol y acetato de etilo del catalizador de la FIG. 1A;

[0028] La FIG. 1C es una gráfica de la conversión del ácido acético del catalizador de la FIG. 1A;

[0029] La FIG. 2A es una gráfica de la selectividad para el etanol y acetato de etilo utilizando un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-Re}_n\text{Pd}_{1-n}$;

[0030] La FIG. 2B es una gráfica de la productividad para etanol y acetato de etilo del catalizador de la FIG. 2A;

. 000018

[0031] La FIG. 2C es una gráfica de conversión de ácido acético del catalizador de la FIG. 2A;

[0032] La FIG. 3 A es una gráfica de la productividad de un catalizador para etanol en un ensayo de 15 horas.;

[0033] FIG. 3B es una gráfica de la selectividad del catalizador de la FIG. 3 A para etanol,

[0034] La FIG. 4A es una gráfica de la productividad de un catalizador para etanol en un ensayo de 100 horas de acuerdo con otra implementación de la invención;

[0035] La FIG. 4B es una gráfica de la selectividad del catalizador de la FIG. 4A para etanol;

[0036] La FIG. 5A es una gráfica de la productividad de un catalizador para etanol durante un ensayo de 20 horas de acuerdo con otra implementación de la invención;

[0037] La FIG. 5B es una gráfica de selectividad del catalizador de la FIG. 5A para etanol;

[0038] La FIG. 6A es una gráfica de la conversión del catalizador del ejemplo 18;

[0039] La FIG. 6B es una gráfica de la productividad de los catalizadores del ejemplo 18;

[0040] La FIG. 6C es una gráfica de la selectividad a 250°C de los catalizadores del ejemplo 18; y

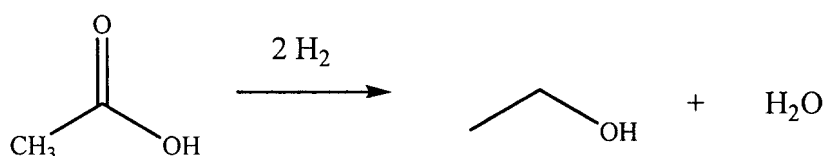
[0041] La FIG. 6D es una gráfica de la selectividad a 275°C de los catalizadores del ejemplo 18.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0042] La presente invención se refiere a procesos para producir etanol por hidrogenación de ácido acético en presencia de un catalizador. El catalizador

000019

empleado en el proceso comprende por lo menos un metal, un soporte silíceo, y por lo menos un modificador de soporte. La presente invención también se refiere a los catalizadores usados en este proceso y los procesos para hacer el catalizador. La reacción de hidrogenación se puede representar como sigue



[0043] Se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que los catalizadores de la presente invención proporcionan altas selectividades a etoxilatos, tales como etanol y acetato de etilo, y en particular para etanol, cuando se emplea en la hidrogenación de ácido acético. Las implementaciones de la presente invención se pueden utilizar de manera beneficiosa en aplicaciones industriales para producir etanol en una escala económicamente factible.

[0044] El catalizador de la invención comprende un primer metal y, opcionalmente, uno o más de un segundo metal, un tercer metal o metales adicionales sobre el soporte. En este contexto, los términos numéricos "primero", "segundo", "tercero", etc., cuando se utilizan para modificar la palabra "metal", se quiere indicar que los respectivos metales son diferentes uno de otro. El peso total de todos los metales soportados presentes en el catalizador preferiblemente es de 0,1 a 25%, en peso, e.g., de 0,1 a 15%, en peso, o de 0,1%, en peso a 10% en peso. Para los propósitos de la presente especificación, a menos que se indique otra cosa, porcentaje en peso se basa en el peso total del catalizador incluyendo metal y soporte. El(los) metal(s) en el catalizador puede(n) estar presente(s) en forma de uno o más óxidos metálicos. Con el fin de determinar el porcentaje en peso del(los) metal(es) en el catalizador, se ignora el peso de cualquier oxígeno que está unido al metal.

000020

[0045] El primer metal puede ser un metal de transición de los Grupos IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, o VIIIB, un metal lantánido, un metal de los actínidos o un metal de cualquiera de los grupos IIIA, IVA, VA o VIA. En una implementación preferida, el primer metal se selecciona del grupo consistente en cobre, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, cinc, cromo, renio, molibdeno y tungsteno. Preferiblemente, el primer metal se selecciona del grupo que consiste de platino, paladio, cobalto, níquel y rutenio. Más preferiblemente, el primer metal se selecciona entre platino y paladio. Cuando el primer metal comprende platino, se prefiere que el catalizador comprenda platino en una cantidad de menos de 5 en peso.%, e.g., menos de 3 %, en peso, o menos de 1 %, en peso, debido a la disponibilidad de platino.

[0046] Como se indicó anteriormente, opcionalmente, el catalizador comprende además un segundo metal, que normalmente deberá funcionar como un promotor. Si está presente, el segundo metal preferiblemente se selecciona del grupo que consiste de cobre, molibdeno, estaño, cromo, hierro, cobalto, vanadio, tungsteno, paladio, platino, lantano, cerio, manganeso, rutenio, renio, oro y níquel. Más preferiblemente, el segundo metal se selecciona del grupo que consiste cobre, estaño, cobalto, renio, y níquel. Más preferiblemente, el segundo metal se selecciona entre estaño y renio.

[0047] Cuando el catalizador incluye dos o más metales, un metal puede actuar como promotor de metal y el otro metal es el metal principal. Por ejemplo, con un catalizador de platino / estaño, el platino se puede considerar como el metal principal y el estaño se puede considerar como el metal promotor. Por conveniencia, la presente especificación se refiere al primer metal como el catalizador primario y al segundo metal (y metales opcionales) como el(los)

promotor(es). Esto no se debe tomar como una indicación del mecanismo subyacente de la actividad catalítica.

[0048] Si el catalizador incluye dos o más metales, e.g., un primer metal y un segundo metal, el primer metal opcionalmente está presente en el catalizador en una cantidad de 0,1 a 10%, en peso, e.g. 0,1 a 5 %, en peso, o 0,1 a 3% en peso. El segundo metal preferiblemente está presente en una cantidad de 0,1%, en peso y 20 %, en peso, e.g., de 0,1 a 10 %, en peso, o de 0,1 a 5 % en peso. Para catalizadores que contienen dos o más metales, los dos o más metales se pueden alejar unos con otros o pueden comprender una solución o mezcla de metales no aleados.

[0049] Las relaciones preferidas de metal pueden variar algo dependiendo de los metales utilizados en el catalizador. En algunas implementaciones, la relación molar del primer metal al segundo metal es preferiblemente de 10:1 a 1:10, e.g., de 4:1 a 1:4, 2:1-1:2, de 1,5:1 a 1:1.5 o de 1.1:1 a 1:1.1. Ahora sorprendente e inesperadamente se ha descubierto que para catalizadores de platino / estaño, las relaciones molares de platino a estaño del orden de 0.4:0.6 a 0.6:0.4 (o aproximadamente 1:1) son particularmente preferidas con el propósito de formar etanol a partir de ácido acético con alta selectividad, conversión, y productividad, como se muestra en las FIGS. 1A, 1B y 1C. La selectividad para el etanol puede mejorarse aún más, mediante por la incorporación de soportes modificados, como se describe a través de la presente especificación.

[0050] Se prefieren relaciones molares diferentes a 1:1 para otros catalizadores. Con catalizadores de renio / paladio, por ejemplo, se pueden lograr mayores selectividades para etanol con cargas de renio más altas que las cargas de paladio. Como se muestra en las figuras. 2A, 2B y 2C, se prefiere las relaciones molares de renio a paladio para formar etanol en términos de selectividad,

000022

conversión y producción del orden de 0.7:0.3 a 0.85:0.15, o alrededor de 0.75:0.25 (3:1). De nuevo, la selectividad para el etanol se puede además, mejorar incorporando soportes modificados como se describe a lo largo de la presente especificación.

[0051] En las implementaciones cuando el catalizador comprende un tercer metal, el tercer metal se puede seleccionar entre cualquiera de los metales mencionados anteriormente en relación con el primer o el segundo metal, en tanto que el tercer metal es diferente de primero y el segundo metales. En aspectos preferidos, el tercer metal se selecciona del grupo que consiste en cobalto, paladio, rutenio, cobre, zinc, platino, estaño y renio. Más preferiblemente, el tercer metal se selecciona de cobalto, paladio y rutenio. Cuando está presente, el peso total del tercer metal preferiblemente es de 0,05 y 4 %, en peso, e.g., 0,1 a 3 %, en peso, o de 0,1 a 2 %, en peso.

[0052] En una implementación, el catalizador consiste de un primer metal y sin metales adicionales (no hay un segundo metal, etc.) En esta implementación, el primer metal preferiblemente está presente en una cantidad de 0,1 a 10 %, en peso. En otra implementación, el catalizador consiste de una combinación de dos o más metales sobre un soporte. Composiciones específicas de composiciones metales preferidos para diversos catalizadores de esta implementación de la invención se proporcionan a continuación en la Tabla 1. Cuando el catalizador comprende un primer metal y un segundo metal, el primer metal preferiblemente está presente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 %, en peso y el segundo metal preferiblemente está presente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 % en peso. Cuando el catalizador comprende un primer metal, un segundo metal y un tercer metal, el primer metal preferiblemente está presente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 %, en peso, El segundo metal preferiblemente está presente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 %, en peso, y el tercer metal preferiblemente está

presente en una cantidad desde 0,1 hasta 2 % en peso. En una implementación ejemplar, el primer metal es el platino y está presente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 %, en peso, el segundo metal está presente en una cantidad desde 0,1 hasta 5 %, en peso, y el tercer metal, si está presente, está preferiblemente presente en una cantidad de 0,05 a 2 %, en peso.

000024

TABLA 1		
COMBINACIONES EJEMPLARES DE METALES PARA CATALIZADORES		
Primer metal	Segundo metal	Tercer metal
Cu	Ag	
Cu	Cr	
Cu	V	
Cu	W	
Cu	Zn	
Ni	Au	
Ni	Re	
Ni	V	
Ni	W	
Pd	Co	
Pd	Cr	
Pd	Cu	
Pd	Fe	
Pd	La	
Pd	Mo	
Pd	Ni	
Pd	Re	
Pd	Sn	
Pd	V	
Pd	W	
Pt	Co	
Pt	Cr	
Pt	Cu	
Pt	Fe	
Pt	Mo	
Pt	Sn	
Pt	Sn	Co
Pt	Sn	Re
Pt	Sn	Ru
Pt	Sn	Pd
Rh	Cu	
Rh	Ni	
Ru	Co	
Ru	Cr	
Ru	Cu	
Ru	Fe	
Ru	La	
Ru	Mo	
Ru	Ni	
Ru	Sn	

[0053] Dependiendo principalmente de la manera cómo se manufactura el catalizador, los metales de los catalizadores de la presente invención se pueden

dispersar por todo el soporte, recubriendo la superficie externa del soporte (cáscara de huevo) o decorado sobre la superficie del soporte

[0054] Además de uno o más metales, los catalizadores de la presente invención comprenden además un soporte modificado, es decir, un soporte que incluye un material de soporte y un modificador de soporte, que ajusta la acidez del material de soporte. Por ejemplo, los sitios ácidos, e.g., sitios ácidos Brønsted, sobre el material de soporte se pueden ajustar con el modificador de soporte para favorecer la selectividad para etanol durante la hidrogenación del ácido acético. La acidez del material de soporte se puede ajustar mediante la reducción del número o reduciendo la disponibilidad de sitios ácidos Brønsted sobre el material de soporte. El material de soporte se puede ajustar también haciendo que cambie pKa en el modificador de soporte del material de soporte. A menos que el contexto indique otra cosa, la acidez de una superficie o el número de sitios ácidos se pueden determinar entonces por la técnica descrita en F. Delannay, Ed., "Characterization of Heterogeneous Catalysts"; Chapter III: Measurement of Acidity of Surfaces, p. 370-404; Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1984, la totalidad de la cual se incorpora aquí por referencia. Ahora se ha descubierto que, además de los precursores de metal y las condiciones de preparación empleadas, las interacciones metal-soporte pueden tener un fuerte impacto sobre la selectividad para etanol. En particular, el uso de soportes modificados que ajustan la acidez del soporte para que el soporte sea menos ácido o más básico sorprendente e inesperadamente se ha demostrado que favorecen la formación de etanol sobre otros productos de hidrogenación.

[0055] Como se apreciará por los versados en el arte, los materiales de soporte se seleccionan de tal manera que el sistema de catalizador sea adecuadamente activo, selectivo y robusto bajo las condiciones del proceso empleadas para la

000026

formación de etanol. Los materiales de soporte adecuados pueden incluir, por ejemplo, soportes basados en óxidos estables de metal o soportes basados en cerámicas. Los soportes preferidos incluyen soportes silíceos, tales como sílica, sílica / alúmina, silicatos del Grupo IIA tales como metasilicato de calcio, sílica pirogénica, sílica de alta pureza y mezclas de estos. Otros soportes se pueden utilizar en algunas implementaciones de la presente invención, incluyendo, sin limitación, óxido de hierro, alúmina, titanía, zirconia, óxido de magnesio, carbono, grafito, carbono de alta área superficial grafitizado, carbones activados, y mezclas de estos.

[0056] En implementaciones preferidas, el soporte comprende un modificador de soporte básico que tiene una baja volatilidad o que no es volátil. Los modificadores de baja volatilidad tienen una tasa de pérdida que es suficientemente baja de tal manera que la acidez del modificador de soporte no se reversa durante la vida del catalizador. Tales modificadores básicos, por ejemplo, se pueden seleccionar del grupo que consiste en: (i) óxidos alcalino-térreos, (ii) óxidos de metales alcalinos, (iii) metasilicatos de metales alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metales alcalinos, (v) óxidos metálicos del Grupo IIB, (vi) metasilicatos de metales del Grupo IIB, (vii) óxidos metálicos del grupo IIIB (viii) metasilicatos de metales del Grupo IIIB, y mezclas de estos. Además de óxidos y metasilicatos, se pueden utilizar en las implementaciones de la presente invención otros tipos de modificadores incluyendo nitratos, nitritos, acetatos, y lactatos. Preferiblemente, el modificador de soporte, se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de cualquiera de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio, y zinc, y mezclas de de estos. Preferiblemente, el modificador de soporte es un silicato de calcio, más preferiblemente metasilicato de calcio (CaSiO_3). Si el modificador de soporte comprende metasilicato de calcio, se prefiere que al menos una parte del metasilicato de calcio esté en forma cristalina

[0057] El peso total del soporte modificado, que incluye el material de soporte y el modificador de soporte, con base en el peso total del catalizador, preferiblemente es de 75 %, en peso, a 99,9 %, en peso, e.g., de 78 %, en peso a 97%, en peso, o de 80 %, en peso a 95% en peso. El modificador de soporte se proporciona preferiblemente en una cantidad suficiente para ajustar la acidez, e.g., mediante la reducción del número o la reducción de la disponibilidad de los sitios activos de ácido Bronsted, y más preferentemente para asegurar que la superficie del soporte esté sustancialmente libre de sitios activos ácidos Bronsted. En implementaciones preferidas, el modificador de soporte está presente en una cantidad de 0,1%, en peso a 50 %, en peso, e.g., de 0,2 %, en peso a 25 %, en peso, de 0,5 %, en peso a 15 %, en peso o de 1 %, en peso a 8 %, en peso con base en el peso total del catalizador. En implementaciones preferidas, el material de soporte está presente en una cantidad de 25 %, en peso a 99 en peso, e.g., de 30 %, en peso a 97 %, en peso o de 35 %, en peso a 95 %, en peso.

[0058] En una implementación, el material de soporte es un material de soporte silíceo seleccionado del grupo que consiste en sílica, sílica / alúmina, un silicato de Grupo IIA tal como metasilicato de calcio, sílica, pirogénica, sílica de alta pureza y mezclas de estos. En el caso donde se utiliza sílica como el soporte silíceo, es beneficioso para asegurar que la cantidad de aluminio, que es un contaminante común de la sílica, sea bajo, preferiblemente menor de 1 %, en peso, e.g., menor de 0,5 %, en peso o menor de 0,3 %, en peso, con base en el peso total del soporte modificado. A este respecto, se prefiere la sílica pirogénica ya que comúnmente se encuentra disponible con purezas superiores a 99,7% en peso. La sílica de alta pureza, que se utiliza en toda la solicitud, se refiere a la sílica en la que están presentes contaminantes ácidos tales como el aluminio, en todo caso, en niveles inferiores a 0,3 %, en peso, e.g., menos de 0,2 %, en peso, o menos de 0,1 .% en peso. Cuando el metasilicato de calcio se usa como un modificador

000028

de soporte no es necesario que ser tan estrictos con la pureza de la sílica utilizada como material de soporte, aunque el aluminio sigue siendo indeseable y normalmente no se añadirá intencionadamente. El contenido de aluminio de tal sílica, por ejemplo, puede ser inferior a 10%, en peso, e.g., menos de 5 %, en peso, o menos de 3% en peso. En los casos en que el soporte comprende un modificador de soporte en el intervalo de 2%, en peso a 10%, en peso, se pueden tolerar mayores cantidades de impurezas ácidas, tales como aluminio, siempre que estén sustancialmente equilibradas con una cantidad apropiada de modificador de soporte.

[0059] El área superficial del material de soporte silíceo, e.g., sílica, preferiblemente es al menos cerca de $50 \text{ m}^2 / \text{g}$, e.g., al menos cerca de $100 \text{ m}^2 / \text{g}$, por lo menos cerca de $150 \text{ m}^2 / \text{g}$, por lo menos cerca de $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ o más preferiblemente de por lo menos cerca de $250 \text{ m}^2 / \text{g}$. En términos de rangos, el material de soporte silíceo tiene preferentemente un área superficial de 50 a $600 \text{ m}^2 / \text{g}$, e.g., de 100 a $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ ó de 100 a $300 \text{ m}^2 / \text{g}$. El área superficial alta de la sílica, como se usa a lo largo de la solicitud, se refiere a sílica que tiene un área superficial de por lo menos cerca de $250 \text{ m}^2 / \text{g}$. Para los propósitos de la presente especificación, el área superficial se refiere al área superficial para nitrógeno por BET, queriendo decir que la determinación del área superficial se hace por el método ASTM D6556-04, el cual se incorpora totalmente aquí, por referencia

[0060] El material de soporte silíceo que también tiene preferiblemente un diámetro promedio de poro de 5 a 100 nm, e.g., de 5 a 30 nm, de 5 a 25 nm o de cerca de 5 a 10 nm, según se determina por porosimetría de intrusión de mercurio, y un promedio de volumen de poro de $0,5 \text{ a } 2,0 \text{ cm}^3 / \text{g}$, e.g., de $0,7 \text{ a } 1,5 \text{ cm}^3 / \text{g}$, o de cerca de $0,8 \text{ a } 1,3 \text{ cm}^3 / \text{g}$, determinado por porosimetría de intrusión de mercurio.

000029

[0061] La morfología del material de soporte, y por tanto de la composición de catalizador resultante, puede variar ampliamente. En algunas implementaciones ejemplares, la morfología del material de soporte y/o de la composición del catalizador pueden ser pellets, extruidos, esferas, micro-esferas secadas por pulverización, anillos, penta-anillos, trilóbulos y quadrilóbulos, formas múltilobulares, u hojuelas sin embargo se prefieren los pellets cilíndricos. Preferiblemente, el material de soporte silíceo tiene una morfología que permite una densidad de empaquetamiento de 0,1 a 1,0 g/cm³, e.g., de 0,2 a 0,9 g/cm³ o de 0,5 a 0,8 g/cm³. En términos de tamaño, el material soporte de sílica tiene preferiblemente un tamaño promedio de partícula, e.g., es decir, el diámetro de las partículas esféricas o diámetro equivalente esférico para partículas no esféricas, es de 0,01 a 1,0 cm, e.g., de 0,1 a 0,5 cm o de 0,2 a 0,4 cm. Dado que uno o más metal(es) están dispuestos sobre o dentro del soporte modificado son generalmente de tamaños muy pequeños, no deben afectar sustancialmente el tamaño de las partículas de todo el catalizador. Así, los tamaños de partículas anteriores generalmente se aplican tanto al tamaño de los modificadores del soporte como a las partículas de catalizador final.

[0062] Un material de soporte de sílica preferido es SS61138 de alta área superficial (HSA) vehículo de catalizador de sílica de Saint Gobain NorPro. La sílica SS61138 de Saint-Gobain NorPro contiene aproximadamente 95% en peso de sílice de área superficial alta; un área superficial de cerca de 250 m² / g; una mediana de diámetro de poro de cerca de 12 nm; un volumen promedio de poro de cerca de 1,0 cm³/g, medido por porosimetría de intrusión de mercurio y una densidad de empaquetamiento de cerca de 0,352 g/cm³ (22lb/ ft³).

000030

[0063] Un material de soporte de sílica/alúmina preferido es KA-160 (Sud Chemie) que son esferas de sílica, que tienen un diámetro nominal de cerca de 5 mm, una densidad de aproximadamente 0,562 g/ml, una absorptividad de cerca de 0,583g H₂O/g de soporte, un área superficial de aproximadamente 160 a 175m²/g, y un volumen de poro de cerca de 0,68 ml/g.

[0064] En las implementaciones donde se produce etanol sustancialmente puro con una alta selectividad, como se indicó anteriormente, el control de la acidez Bronsted del material de soporte se hace mediante la incorporación de un modificador de soporte que puede ser muy beneficioso. Uno de los posibles subproductos de la hidrogenación de ácido acético es el acetato de etilo. De acuerdo con la presente invención, el soporte incluye preferiblemente un modificador de soporte que es efectivo para suprimir la producción de acetato de etilo, haciendo que la composición de catalizador sea altamente selectiva para etanol. Así, la composición del catalizador tiene preferiblemente una baja selectividad hacia la conversión de ácido acético a acetato de etilo y para los altamente indeseables sub-productos tales como alcanos. La acidez del soporte preferiblemente se controla de tal manera que menos de 4%, preferiblemente menos de 2% y más preferiblemente menos de cerca de 1% del ácido acético se convierte en metano, etano y dióxido de carbono. Además, la acidez del soporte se puede controlar mediante el uso de una sílica pirogénica o sílica de alta pureza como se discutió anteriormente.

[0065] En una implementación, el soporte modificado comprende un material de soporte y metasilicato de calcio como modificador de soporte en una cantidad efectiva para equilibrar los sitios ácidos Brønsted resultantes, por ejemplo, a partir de la alúmina residual en la sílica. Preferiblemente, el metasilicato de calcio está presente en una cantidad de 1 % en peso, a 10 % en peso, con base en el peso

000031

total del catalizador, con el fin de asegurar que el soporte tenga esencialmente un carácter neutro o básico.

[0066] Como el modificador de soporte, e.g., metasilicato de calcio, puede tender a tener un área superficial menor que el material de soporte, e.g., el material, soporte silíceo, en una implementación, comprende un material de soporte silíceo que incluye al menos cerca de 80 % en peso, e.g., al menos cerca de 85 % en peso, o cerca de al menos 90 % en peso, de sílica de alta área superficial con el fin de contrarrestar este efecto de incluir un modificador de soporte.

[0067] En otro aspecto, la composición del catalizador se puede representar por la fórmula:



donde: (i) es la relación de $v:y$ que está entre 3:2 y 2:3; y/o (ii) la relación de $w:x$ está entre 1:3 y 1:5. Entonces, en esta implementación, el catalizador puede comprender (i) platino y estaño, (ii) paladio y renio, o (iii) de platino, estaño, paladio y renio. p y q preferiblemente se seleccionan de tal manera que $p:q$ es de 1:20 a 1:200 seleccionando con r para que satisfaga los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan de tal manera que :

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05$$

[0068] En este aspecto, las condiciones del proceso y los valores de v , w , x , y , p , q , y r , se escogen preferentemente de tal manera que al menos 70% del ácido acético, e.g., al menos 80% o menos de 90%, que se convierte se convierte en un compuesto seleccionado del grupo que consiste de etanol y acetato de etilo mientras que menos de 4% de ácido acético se convierte en alcanos. Más preferiblemente, las condiciones del proceso y los valores de v , w , x , y , p , q , y r , se escogen preferentemente de tal manera que al menos 70% de ácido acético, e.g., al menos 80% o menos de 90%, que se convierte se convierta en etanol.

mientras que menos de 4% de ácido acético se convierte en alcanos. En muchas implementaciones de la presente invención, p se selecciona, teniendo en cuenta las impurezas menores presentes, para asegurar que la superficie del soporte esté esencialmente libre de sitios ácidos activos de Brønsted.

[0069] En otro aspecto, la composición del catalizador comprende:



donde: (i) v e y están entre 3: 2-2:3, y/o (ii) w y x están entre 1:3-1:5. p y z y las posiciones relativas de los átomos de aluminio y calcio presentes preferiblemente se controlan de tal manera que los sitios ácidos Bronsted presentes sobre la superficie de los mismos se equilibren con el modificador de soporte, e.g., metasilicato de calcio; p y q se seleccionan de tal manera que $p:q$ está entre 1:20 a 1:200 con r seleccionado para satisfacer los requisitos de valencia y v y w se seleccionan de manera que:

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05$$

[0070] Preferiblemente, en este aspecto, el catalizador tiene un área superficial de al menos cerca de $100 \text{ m}^2 / \text{g}$, e.g., al menos cerca de $150 \text{ m}^2 / \text{g}$, por lo menos cerca de $200 \text{ m}^2 / \text{g}$, o más preferiblemente al menos cerca de $250 \text{ m}^2 / \text{g}$, y z y $p \geq z$. En muchas implementaciones de la presente invención, p se selecciona, teniendo en cuenta las impurezas menores presentes, para asegurar también que la superficie del soporte esté sustancialmente libre de sitios activos ácidos Bronsted que parecen facilitar la conversión de etanol en acetato de etilo. Así, como con la implementación anterior, las condiciones del proceso y los valores de v , w , x , y , p , q , y r , preferiblemente se eligen de manera que al menos 70% de ácido acético, e.g., al menos 80% por lo menos 90%, que se convierte se convierta en etanol, mientras que menos del 4% de ácido acético se convierte en alcanos.

000033

[0071] En consecuencia, sin estar limitado por la teoría, la modificación y la estabilización de materiales de soporte oxídicos para los catalizadores de la presente invención por la incorporación de modificadores de soporte no volátiles que tienen ya sea el efecto de: contrarrestar sitios ácidos presentes en la superficie de soporte o el efecto de estabilizar térmicamente la superficie hace que sea posible lograr mejoras deseables en la selectividad para etanol, prolongar la vida del catalizador, o ambos. En general, los modificadores de soporte basados en óxidos en su estado de valencia más estable tendrán bajas presiones de vapor y por lo tanto tienen baja volatilidad o son más bien no volátiles. En consecuencia, se prefiere que los modificadores de soporte se proporcionan en cantidades suficientes para: (i) contrarrestar los sitios ácidos presentes en la superficie del material de soporte, (ii) impartir resistencia al cambio de forma a las temperaturas de hidrogenación, o (iii) a ambas. Sin estar ligado a la teoría, impartir resistencia al cambio de forma se refiere a dar resistencia, por ejemplo, a la sinterización, al crecimiento del grano, a la migración del límite de grano, a la migración de los defectos y dislocaciones, a la deformación plástica y / u otros cambios inducidos en la microestructura por la temperatura.

[0072] Los catalizadores de la presente invención son catalizadores de partículas en el sentido de que, en lugar de que se impregnen en una cubierta de lavado sobre un vehículo monolítico similar a los catalizadores para automóviles y a los dispositivos de hollín de trampa para diesel, los catalizadores de la invención se forman preferiblemente por partículas, a veces también denominadas como perlas o pellets (gránulos), que tienen cualquier variedad de formas y los metales catalíticos se proporcionan a la zona de reacción mediante la colocación de un gran número de estas formas de catalizadores en el reactor. Formas comúnmente encontradas incluyen materiales extruidos de sección transversal arbitraria.

toman la forma de un cilindro generalizado en el sentido de que los generadores que definen la superficie de la pieza extruida son líneas paralelas. Como se ha indicado anteriormente, se puede usar cualquier forma de partícula conveniente incluyendo gránulos, extruidos, esferas, micro-esferas secadas por pulverización, anillos, penta-anillos, trilóbulos, cuadrilobes y formas de múltiples lóbulos, aunque los preferidos son los gránulos(pellets) cilíndricos. Normalmente, las formas se escogen empíricamente con base en la habilidad percibida para poner en contacto la fase de vapor con los agentes catalíticos de manera efectiva.

[0073] Una ventaja de la catálisis de la presente invención es la estabilidad o actividad del catalizador para producir etanol. En consecuencia, se podrá apreciar que los catalizadores de la presente invención son completamente utilizables a escala comercial en aplicaciones industriales para la hidrogenación del ácido acético, particularmente en la producción de etanol. En particular, es posible alcanzar tal grado de estabilidad de tal manera que la actividad del catalizador tendrá una tasa de disminución de productividad que es menor de 6% por 100 horas de utilización del catalizador, e.g. menos de 3% por 100 horas o menos de 1.5% por 100 horas. Preferiblemente, la tasa de disminución de productividad se determina una vez que el catalizador ha alcanzado las condiciones del estado estable.

[0074] En una implementación, cuando el soporte del catalizador comprende silica de alta pureza, con metasilicato de potasio como soporte modificador, la actividad del catalizador se puede extender o estabilizar, la productividad y la selectividad del catalizador para periodos prolongados se extiende en más de una semana, mas de dos semanas, y aún en meses, de la operación viable comercialmente en presencia de vapores de ácido acético a temperaturas de 125°C a 350°C en las velocidades espaciales de más de 2500 hr⁻¹.

000035

[0075] Las composiciones del catalizador de la invención se forman preferiblemente por impregnación del soporte modificado, aunque también se pueden emplear otros procesos tales como el de la deposición química de vapor. Antes de impregnar los metales, típicamente se desea hacer el soporte modificado, por ejemplo, a través de una etapa de impregnación del material soporte con el modificador de soporte. Se puede utilizar un precursor para el modificador de soporte, tal como un acetato o un nitrato. En un aspecto, el modificador de soporte, e.g., CaSiO_3 , se agrega al material soporte, e.g., SiO_2 . Por ejemplo una suspensión acuosa del modificador de soporte se puede hacer agregando el modificador de soporte sólido en agua desionizada, seguido por la adición del material de soporte coloidal al mismo. La mezcla resultante se puede agitar y se agrega al material de soporte adicional usando, por ejemplo, técnicas de humidificación incipiente en las cuales el modificador de soporte se agrega a un material soporte que tiene el mismo volumen de poro que el volumen del modificador de soporte en solución. Luego la acción de capilaridad atrae el modificador de soporte dentro de los poros en el material soporte. El soporte modificado luego se puede formar por secado y calcinación para sacar el agua y cualquier componente volátil en la solución del modificador de soporte y depositar el modificador de soporte sobre el material soporte. El secado puede ocurrir, por ejemplo, a una temperatura de 50°C a 300°C , e.g., de 100°C a 200°C o de cerca de 120°C , opcionalmente por un periodo de 1 a 24 horas, e.g., de 3 a 15 horas o de 6 a 12 horas. Una vez formados, los soportes modificados pueden estar en la forma de partículas que tienen la distribución deseada de tamaño, e.g., para formar partículas que tienen un promedio de tamaño de partícula en el rango de 0.2 a 0.4 cm. Los soportes se pueden extruir, pelletizar, tabletizar, comprimir, triturar o tamizar hasta la distribución deseada de tamaño. Se puede emplear cualquier método conocido para formar los materiales de soporte en la distribución de tamaño deseado. Puede ocurrir calcinación del soporte modificado formado.

por ejemplo, a una temperatura de 250°C a 800°C, e.g., de 300 a 700°C o de cerca de 500°C, opcionalmente por un periodo de 1 a 12 horas, e.g., de 2 a 10 horas, de 4 a 8 horas o de cerca de 6 horas.

[0076] En un método preferido para preparar el catalizador, los metales se impregnan sobre el soporte modificado. Preferiblemente, se usa un precursor del primer metal (precursor del primer metal) en la etapa de impregnación del metal, tal como un compuesto soluble en agua o un compuesto/complejo dispersable en agua que incluye el primer metal de interés. Dependiendo del metal precursor empleado se puede preferir el uso de un solvente, tal como agua, ácido acético glacial o un solvente orgánico. El segundo metal también se impregna preferiblemente en el soporte modificado de un segundo precursor de metal. Si se desea también se puede impregnar un tercer metal o un tercer precursor de metal en el soporte modificado.

[0077] La impregnación ocurre por adición, opcionalmente gota a gota bien sea tanto del primer precursor de metal y/o el segundo precursor de metal y/o precursores de metales adicionales, preferiblemente en suspensión o solución, al soporte modificado seco. La mezcla resultante luego se puede calentar, e.g., opcionalmente al vacío, con el propósito de retirar el solvente. Luego se puede realizar secado adicional y calcinación, opcionalmente con una rampa de calentamiento para producir la composición final del catalizador. Por calentamiento y/o la aplicación de vacío, el metal(es) del precursor(es) de metal preferiblemente se descomponen en sus formas elementales (u óxido). En algunos casos la completitud de remoción del vehículo líquido e.g., agua, no tiene lugar hasta que el catalizador se coloca en uso y se calcina, e.g., sometido a las altas temperaturas encontradas durante la operación. Durante la etapa de calcinación, o por lo menos durante la fase inicial del uso del catalizador, tales compuestos se convierten en

una forma activa catalíticamente del metal o un óxido activo catalíticamente de éste.

[0078] La impregnación del primero y el segundo metales (y opcionalmente de metales adicionales) en el soporte modificado puede ocurrir simultáneamente (co-impregnación) o secuencialmente. En la impregnación simultánea, el primero y el segundo precursor de metal (y opcionalmente precursores de metales adicionales) se mezclan juntos y se agregan al soporte modificado juntos, seguido por secado y calcinación para formar la composición final del catalizador. Con la impregnación simultánea, puede ser deseable el empleo de un agente de dispersión, surfactante o agente solubilizante, e.g., oxalato de amonio, para facilitar la dispersión o solubilización del primero y el segundo precursores de metal en el evento que los dos precursores sean incompatibles con el solvente deseado, e.g., agua.

[0079] En la impregnación secuencial, el primer precursor de metal se agrega primero al soporte modificado seguido de secado y calcinación, y el material resultante luego se impregna con el segundo precursor de metal seguido de una etapa adicional de secado y calcinación para formar la composición final del catalizador. Los precursores adicionales de metal (e.g., un tercer precursor de metal) se puede agregar bien sea con el primero y/o segundo precursor de metal o en una tercera etapa separada de impregnación, seguido por secado y calcinación. Por supuesto, si se desea, se pueden emplear combinaciones de impregnación secuencial y simultánea.

[0080] Los precursores de metal adecuados incluyen, por ejemplo, haluros de metal, hidróxidos de metal solubilizados en amina, nitratos de metal u oxalatos de metal. Por ejemplo, los compuestos adecuados como precursores de platino y precursores de paladio incluyen ácido cloroplatínico, cloroplatinato de amonio, hidróxido de platino solubilizado en amina, nitrato de platino, nitrato de tetra-

000038

amonio platino, cloruro de platino, oxalato de platino, nitrato de paladio, nitrato de tetra-amonio paladio, cloruro de paladio, oxalato de paladio, cloruro de paladio-sodio y cloruro de platino-sodio. Generalmente, se prefieren desde el punto de vista de economía y aspectos ambientales, las soluciones acuosas de los compuestos solubles de platino. En una implementación, el primer precursor de metal no es un haluro de metal y esta sustancialmente libre de haluros de metal. sin estar sujetos a la teoría, tales precursores sin haluros de metal se cree que aumentan la selectividad para etanol. Un precursor particularmente preferido para platino es el nitrato de amonio platino, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_4)_2$.

[0081] En un aspecto, el metal "promotor" o el precursor de metal se agrega primero al soporte modificado, seguido por el metal o precursor de metal "principal" o primario. Por supuesto el orden inverso de adición también es posible. Los precursores ejemplares de los metales precursores incluyen haluros de metal, hidróxidos de metal solubilizados en amina, nitratos de metal u oxalatos de metal. Como se señaló anteriormente, en una implementación secuencial, preferiblemente cada etapa de impregnación está seguida por secado y calcinación. En el caso de catalizadores bimetálicos promovidos como se describió anteriormente, se puede usar una impregnación secuencial, iniciando con la adición del metal promotor seguido por una segunda etapa de impregnación que involucra co-impregnación de los dos metales principales, e.g., Pt y Sn.

[0082] Como ejemplo, se puede preparar $\text{PtSn}/\text{CaSiO}_3$ sobre SiO_2 para una primera impregnación de CaSiO_3 encima de SiO_2 , seguido con la co-impregnación con $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_4)_2$ y $\text{Sn}(\text{AcO})_2$. De nuevo, cada etapa de impregnación puede estar seguida por etapas de secado y calcinación. En la mayoría de los casos, la impregnación se puede llevar a cabo utilizando soluciones del nitrato de metal. Sin embargo, también se pueden usar otras sales solubles, las cuales por calcinación libran iones metálicos. Ejemplos de otras sales de metal adecuadas para la

000039

impregnación incluyen, ácidos de metal, tales como solución de ácido per-rénico, oxalatos de metal y los similares. En aquellos casos en donde se va a producir etanol sustancialmente puro, generalmente se prefiere evitar el uso de precursores halogenados para los metales del grupo del platino, utilizando en su lugar precursores nitrogenados a base de amina y/o nitrato.

[0083] El proceso de hidrogenación del ácido acético para producir etanol de acuerdo con una implementación de la invención se puede hacer en una variedad de configuraciones utilizando un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado, como alguien versado en el arte apreciará fácilmente. En muchas implementaciones de la presente invención, se puede usar un reactor "adiabático" es decir hay poca o ninguna necesidad de plomería interior a través de la zona de reacción para agregar o retirar calor. Alternativamente se puede utilizar un reactor de cubierta y tubo provisto de un medio de transferencia de calor. En muchos casos, la zona de reacción puede estar dispuesta en un recipiente único o en una serie de recipientes con intercambiadores de calor entre ellos. Si se considera significativo que el proceso de reducción del ácido acético usando los catalizadores de la presente invención se puede llevar a cabo en reactores adiabáticos ya que esta configuración del reactor típicamente tiene un capital intensivo menor que el de las configuraciones de tubo y cubierta.

[0084] Típicamente, el catalizador se emplea en un reactor de lecho fijo, e.g., en forma de una tubería alargada o un tubo donde los reactivos, típicamente en la forma de vapor se pasan sobre o a través del catalizador. Se pueden emplear otros reactores tales como los reactores de lecho fluido o efervescente si se desea. En algunos casos, los catalizadores para hidrogenación se pueden usar en conjunto con un material inerte para regular la caída de presión de la corriente de reactivos a través del lecho del catalizador y el tiempo de contacto de los compuestos reactivos con las partículas del catalizador.

000040

[0085] La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo bien sea en fase líquida o en fase de vapor. Preferiblemente la reacción se lleva a cabo en fase de vapor bajo las siguientes condiciones. La temperatura de reacción puede estar en el rango de 125°C a 350°C, e.g., de 200°C a 325°C, de 225°C a cerca de 300°C, o de 250°C a cerca de 300°C. La presión puede estar en el rango de 10 KPa a 3000 KPa (cerca de 0.1 a 30 atmosferas), e.g., de 50 KPa a 2300 KPa, o de 100 KPa a 1500 KPa. Los reactivos se pueden alimentar al reactor a velocidades espaciales horarias del gas (GHSV) de más de 500 hr⁻¹, e.g., mayores de 1000 hr⁻¹, mayores de 2500 hr⁻¹ y aún mayores de 5000 hr⁻¹. En términos de rango la GHSV puede estar en el rango de 50 hr⁻¹ a 50,000 hr⁻¹, e.g., de 500 hr⁻¹ a 30,000 hr⁻¹, de 1000 hr⁻¹ a 10,000 hr⁻¹, o de 1000 hr⁻¹ a 6500 hr⁻¹.

[0086] En otro aspecto del proceso de ésta invención, la hidrogenación se lleva a cabo a una presión justo lo suficiente para superar la caída de presión a través del lecho catalítico a la GHSV seleccionada aunque no existe impedimento para usar presiones más altas, se debe entender que se pueden experimentar caídas considerables de presión a través del lecho del reactor a velocidades espaciales altas, e.g., 5000 hr⁻¹ o 6,500 hr⁻¹.

[0087] Aunque la reacción consume dos moles de hidrógeno por mol de ácido acético para producir una mol de etanol, la relación molar real de hidrógeno a ácido acético en la corriente de alimentación puede variar de cerca de 100:1 a 1:100, e.g., de 50:1 a 1:50, de 20:1 a 1:2, o de 12:1 a 1:1. Lo más preferido es que la relación molar de hidrogeno a ácido acético sea mayor que 4:1, e.g., mayor de 5:1 o mayor de 10:1.

[0088] El tiempo de contacto o residencia también puede variar ampliamente dependiendo de variables tales como cantidad de ácido acético, catalizador, reactor, temperatura y presión. Los rangos típicos de tiempo de contacto están

000041

desde una fracción de segundos hasta más de varias horas cuando el sistema catalizador es diferente al usado para lecho fijo, con tiempo de contacto preferidos, al menos para las reacciones en fase de vapor, de 0.1 a 100 segundos, e.g., de 0.3 a 80 segundos o de 0.4 a 30 segundos.

[0089] El ácido acético se puede vaporizar a la temperatura de reacción y luego se puede alimentar el ácido acético vaporizado junto con hidrógeno en un estado no diluido o diluido con un gas vehículo relativamente inerte, tal como, nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono y los similares. Para la corrida de reacciones en la fase de vapor, la temperatura se debe controlar en el sistema de tal manera que no caiga por debajo del punto de rocío del ácido acético.

[0090] En particular, usando catalizadores y procesos de la presente invención se puede alcanzar conversión favorable del ácido acético y selectividad favorable y productividad para etanol. Para los propósitos de la presente invención, el término conversión se refiere a la cantidad de ácido acético en la alimentación que se convierte en un compuesto diferente de ácido acético. La conversión se expresa como un porcentaje molar con base en el ácido acético en la alimentación.

[0091] La conversión de ácido acético (AcOH) se calcula a partir de los datos de cromatográfica de gases (GC) utilizando la siguiente ecuación

$$AcOH \text{ Conv. } (\%) = 100 * \frac{mmol \text{ AcOH (Corriente de alimentación) } - mmol \text{ AcOH (GC) }}{mmol \text{ AcOH (Corriente de alimentación)}}$$

[0092] Para los propósitos de la presente invención, la conversión puede ser por lo menos 10%, e.g., por lo menos 20%, por lo menos 40%, por lo menos 50%, por lo menos 60%, por lo menos 70% o por lo menos 80%. Aunque los catalizadores que tienen altas conversiones son deseables, tales como por lo menos 80% o por lo menos 90%, una conversión baja puede ser aceptable en una selectividad alta para etanol. Es decir, por supuesto, se entiende bien que en muchos casos, es

000042

posible compensar la conversión mediante corrientes apropiadas de reciclo o mediante el uso de reactores más grandes, pero es más difícil compensar la baja selectividad.

[0093] “La selectividad” se expresa como un porcentaje molar con base en el ácido acético convertido. Se deberá entender que cada compuesto convertido a partir de ácido acético tiene una selectividad independiente y que la selectividad es independiente de la conversión. Por ejemplo, si 50% molar del ácido acético convertido se convierte en etanol, nosotros referiremos la selectividad para etanol como 50%. La selectividad para etanol (EtOH) se calcula a partir de los datos de cromatográfica de gases utilizando la siguiente ecuación:

$$EtOH \text{ Sel. (\%)} = 100 * \frac{\text{mmol EtOH (GC)}}{\frac{\text{Total mmol C (GC)}}{2} - \text{mmol AcOH (Corriente de alimentación)}}$$

[0094] En donde, “mmol total C (GC)” se refiere a las milimoles totales de carbono de todos los productos analizados por cromatográfica de gases

[0095] Para los propósitos de la presente invención, la selectividad para etoxilados del catalizador es por lo menos 60%, e.g., por lo menos 70%, o por lo menos 80%. Como se usa en este documento, el término “etoxilados” se refiere específicamente a los compuestos etanol, acetaldehído y acetato de etilo. Preferiblemente la selectividad para etanol es por lo menos 80%, e.g., por lo menos 85% o por lo menos 88%. En implementaciones de la presente invención también es deseable tener baja selectividad para productos indeseables, tales como metano, etano y dióxido de carbono. La selectividad para estos productos indeseables es menos de 4%, e.g., menos de 2% o menos de 1%. Preferiblemente, se forman cantidades no detectables de estos productos indeseables durante la hidrogenación. En varias implementaciones de la invención, la formación de alcanos es baja, generalmente por debajo de 2% a

menudo por debajo de 1%, y en muchos casos por debajo de 0.5% del ácido acético pasado sobre el catalizador se convierte en alcanos, los cuales tienen un pequeño valor diferente del de combustible.

[0096] La productividad se refiere a los gramos de un producto especificado, e.g., el etanol producido durante la hidrogenación con base en los kilogramos de catalizador usados por hora. En una implementación de la presente invención, se profiere una productividad de por lo menos 200 gramos de etanol por kilogramo de catalizador por hora, e.g., por lo menos 400 gramos de etanol o por lo menos 600 gramos de etanol. En términos de rangos, la productividad es preferiblemente de 200 a 3,000 gramos de etanol por kilogramo de catalizador por hora, e.g., de 400 a 2,500 o de 600 a 2,000.

[0097] Algunos catalizadores de la presente invención pueden lograr una conversión de ácido acético de por lo menos 10%, una selectividad para etanol de por lo menos 80%, y una productividad de por lo menos 200 g de etanol por kilogramo de catalizador por hora. Un subconjunto de catalizadores de la invención puede alcanzar una conversión de ácido acético de por lo menos 50%, una selectividad para etanol de por lo menos 80%, una selectividad para compuestos indeseables de menos de 4%, y una productividad de por lo menos 600 g de etanol por kilogramos de catalizador por hora.

[0098] En otra implementación, la invención es para un producto crudo de etanol producido por el proceso de la presente invención. El producto crudo de etanol producido por el proceso de hidrogenación de la presente invención, antes de cualquier proceso subsiguiente, tal como purificación y separación, típicamente comprenderá ante todo ácido acético que no reaccionó y etanol. En algunas implementaciones ejemplares el producto crudo de etanol comprende etanol en una cantidad de 15% en peso a 70% en peso e.g., de 20% en peso a 50% en peso, o de 25% en peso a 50% en peso, con base en el peso total de producto.

crudo de etanol. Preferiblemente el producto crudo de etanol contiene por lo menos 22% en peso etanol, por lo menos 28% en peso etanol o por lo menos 44% en peso etanol. El producto crudo de etanol típicamente comprenderá ácido acético que no reaccionó, dependiendo de la conversión, por ejemplo, en una cantidad de 0 a 80% en peso, e.g., de 5 a 80% en peso, de 20 a 70% en peso, de 28 a 70% en peso o de 44 a 65% en peso. Puesto que se forma agua en el proceso de reacción, el agua también estará presente en el producto crudo de etanol, por ejemplo, en cantidades que oscilan en el rango de 5 a 30% en peso, e.g., de 10 a 30% en peso o de 10 a 26% en peso. Otros componentes, tales como por ejemplo, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcanos, y dióxido de carbono, si se detectan, colectivamente pueden estar presentes en cantidades menores de 10% en peso, e.g., menores de 6 o menores de 4 % en peso. En términos de rangos los otros componentes pueden estar presentes en una cantidad de 0.1 a 10% en peso, e.g., de 0.1 a 6% en peso, o de 0.1 a 4 % en peso. Así, los rangos de composición del etanol crudo ejemplar en varias implementaciones de la invención se suministran a continuación en la Tabla 2.

TABLA 2

COMPOSICIONES DEL PRODUCTO CRUDO DE ETANOL

Componente	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)
Etanol	15-70	15-70	20-50	25-50
Ácido acético	5-80	20-70	28-70	44-65
Agua	5-30	5-30	10-30	10-26
Otro	<10	<10	<6	<4

[0099] En una implementación preferida, el producto crudo de etanol se forma sobre un catalizador de platino/estaño sobre un soporte de silica modificado, e.g., modificado con CaSiO₃. Dependiendo del catalizador específico y las condiciones de proceso empleadas, el producto crudo de etanol puede tener cualquiera de las composiciones indicadas en la Tabla 3 siguiente.

000045

TABLA 3

COMPOSICIONES DEL PRODUCTO CRUDO DE ETANOL

Componente	Comp. A Conc. (% en peso)	Comp. B Conc. (% en peso)	Comp. C Conc. (% en peso)
Etanol	17	26	45
Ácido acético	74	53	20
Agua	7	13	25
Otro	2	8	10

[0100] Las materias primas usadas en conexión con el proceso de ésta invención se pueden derivar de cualquier fuente adecuada incluyendo gas natural, petróleo, carbón, biomasa, y, así sucesivamente. Es bien conocido producir ácido acético a través de la carbonilación del metanol, oxidación del acetaldehído, oxidación del etileno, fermentación oxidativa y fermentación anaeróbica. Como los precios del petróleo y el gas natural fluctúan, llegando a ser bien sea más o menos costosos, los métodos para producir el ácido acético y los intermediarios tales como el metanol y el monóxido de carbono a partir de fuentes de carbono alternas han disminuido en interés. En particular, cuando el petróleo es relativamente costoso comparado con el gas natural puede llegar a ser ventajoso producir ácido acético a partir del gas de síntesis ("syn gas") que se deriva de cualquier fuente de carbono disponible. La patente de los Estados Unidos No. 6, 232,352, de Vidalin, la divulgación de la cual se incorpora en este documento por referencia, por ejemplo, enseña un método de adaptación de una planta de metanol para la fabricación de ácido acético. Mediante la adaptación de una planta de metanol los grandes costos de capital asociados con la generación de CO para una nueva planta de ácido acético se reducen significativamente o se eliminan ampliamente. Todo o parte del gas de síntesis se deriva del circuito de síntesis del metanol y se suministra a una unidad de separación para recuperar CO e hidrógeno, los cuales se usan luego para producir ácido acético. En adición al ácido acético, tal proceso

000046

también se puede usar para hacer el hidrógeno que se puede utilizar en conexión con ésta invención.

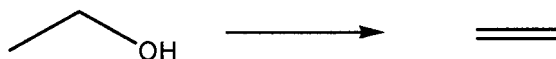
[0101] La Patente de los Estados Unidos No. RE 35,377 de *Steinberg et al.*, también incorporada aquí por referencia, proporciona un método para la producción de metanol por conversión de materiales carbonáceos tales como aceite, carbón, gas natural y materiales de biomasa. El proceso incluye hidrogasificación de los materiales carbonáceos sólidos y/o líquidos para obtener un gas de proceso el cual es vapor pirolizado con gas natural adicional para formar el gas de síntesis. El gas de síntesis se convierte a metanol que se puede carbonilar hasta ácido acético. De la misma manera el método produce hidrógeno el cual se puede utilizar en conexión con esta invención como se señaló anteriormente. Ver también, la Patente U.S. No. 5,821,111 de *Grady et al.*, la cual divulga un proceso para convertir residuos de biomasa a través de gasificación en gas de síntesis así como también la Patente U.S. No. 6,685,754 de *Kindig et al.*, la divulgación de las cuales se incorpora aquí por referencia.

[0102] Alternativamente, el ácido acético en forma de vapor se puede tomar directamente como un producto crudo a partir del recipiente flash de una unidad de carbonilación de metanol de la clase descrita en la Patente U.S. No. 6,657,078 de *Skates et al.*, la totalidad de la cual se incorpora en este documento por referencia. El producto de vapor crudo, por ejemplo, se puede alimentar directamente a las zonas de reacción de síntesis de etanol de la presente invención sin la necesidad de condensar el ácido acético y las cabezas ligeras o retirar el agua disminuyendo los costos globales del proceso.

[0103] El etanol, obtenido a partir del proceso de hidrogenación de la presente invención, se puede usar directamente por sí mismo como un combustible. O convertido subsiguientemente en etileno el cual es una importante materia prima

000047

que puede ser convertida en polietileno, acetato de vinilo y/o acetato de etilo o en cualquiera de una amplia variedad de otros productos químicos. Por ejemplo, el etileno también se puede convertir en numerosos productos poliméricos y monoméricos. La deshidratación del etanol para producir etileno se muestra a continuación.



[0104] Cualquiera de los catalizadores de deshidratación conocidos se pueden emplear en la deshidratación del etanol, tales como los que se describen en los co-anexos de las Solicitudes U.S. No. 12/221,137 y No. 12/221,138. todos los contenidos y divulgaciones de las cuales se incorporan aquí por referencia. Se puede emplear un catalizador de zeolita, por ejemplo, como catalizador de deshidratación. Mientras que cualquier zeolita tenga un diámetro de poro de por lo menos cerca de 0.6 nm se puede utilizar, las zeolitas preferidas incluyen catalizadores de deshidratación seleccionados del grupo que consiste de mordenitas, ZSM-5, una zeolita X y una zeolita Y. La Zeolita X se describe, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 2, 882,244 y la zeolita Y en la Patente U.S. No. 3, 130,007, la totalidad de las cuales se incorpora aquí por referencia.

[0105] El etanol también se puede utilizar como combustible, en productos farmacéuticos, limpiadores, sanitizadores, transporte para hidrogenación o consumo. El etanol también se puede usar como una fuente de material para producir acetato de etilo, aldehídos y alcoholes más altos, especialmente butanol. Adicionalmente, se puede formar cualquier éster como acetato de etilo durante el proceso para producir etanol de acuerdo con la presente invención que puede además reaccionar con un catalizador ácido para formar etanol adicional así como también ácido acético, el cual se puede reciclar al proceso de hidrogenación.

[0106] La invención se describe en detalle más adelante con referencia a numerosas implementaciones con propósitos de ejemplificación e ilustración solamente. Las modificaciones para implementaciones particulares caen en el espíritu y alcance de la presente invención, el conjunto de reivindicaciones adjuntas será fácilmente claro para aquellos versados en el arte.

[0107] Los siguientes ejemplos describen los procedimientos utilizados para la preparación de varios catalizadores empleados en el proceso de esta invención.

Ejemplos

Preparaciones del Catalizador (general)

[0108] Los soportes del catalizador se secaron a 120°C durante la noche bajo circulación de aire antes del uso. Se usaron todos los soportes comerciales (i.e., SiO_2 , ZrO_2) como una malla 14/30, o en su forma original (pellets de 1/16 de pulgada o pellets de 1/8 de pulgada) a menos que se mencione otra cosa. Los materiales pulverizados (i.e., CaSiO_3) se pelletizaron, trituraron y tamizaron después que se han agregado los metales. Las preparaciones de los catalizadores individuales es como se describen en detalle a continuación.

Ejemplo 1 catalizador – SiO_2 - $\text{CaSiO}_3(5)$ - $\text{Pt}(3)$ - $\text{Sn}(1.8)$

[0109] El catalizador se preparó agregando primero CaSiO_3 (Aldrich) al soporte de catalizador SiO_2 , seguido por la adición de Pt/Sn . Primero se preparó una suspensión acuosa de CaSiO_3 (malla ≤ 200) por adición de 0.52 g del sólido a 13 ml de H_2O desionizada, seguido por la adición de 1.0 ml de SiO_2 coloidal (solución al 15% en peso, NALCO). La suspensión se agitó por 2 horas a temperatura ambiente y luego se agregó el soporte de catalizador a 10.0 g de SiO_2 (malla 14/30) usando la técnica de humidificación incipiente. Después de dejar en reposo

por 2 horas, el material se evaporó a sequedad seguido por secado a 120°C durante toda la noche bajo circulación de aire y se calcinó a 500°C por 6 horas. Todo el material de $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$ se uso luego para la impregnación de metal Pt/Sn.

[0110] Los catalizadores se prepararon adicionando primero $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (acetato de estaño, $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ de Aldrich) (0.4104 g, 1.73 mmol) a un vial que contiene 6.75 ml de un ácido acético glacial diluido 1:1 (Fisher). La mezcla se agitó por 15 min., a temperatura ambiente, y luego se agregaron 0.6711 g (1.73 mmol) del sólido $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich). La mezcla se agitó por otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agregó gota a gota a 5.0 g del soporte $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$, en un matraz de fondo redondo de 100 ml. La solución del metal se agitó continuamente hasta que toda la mezcla Pt/Sn fue agregada al soporte $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3$ mientras que se sometía a rotación el matraz después de cada adición de la solución del metal. Después de completar la adición de la solución del metal, el matraz que contiene el catalizador impregnado se dejó en reposo a temperatura ambiente por 2 horas. El matraz luego se unió a un rotavapor (temperatura del baño 80°C), y se evacuó secando mientras el matraz se rotaba lentamente. Luego el material se seco por toda la noche a 120°C y luego se calcinó usando el siguiente programa de temperatura: 25→ 160°C/rampa 5.0grados/min; se mantuvo por 2 horas; 160→ 500°C/rampa 2.0 grados/min; se sostuvo por 4 horas. Producto: 11.21 g de un material gris oscuro.

Ejemplo 2 – KA160- $\text{CaSiO}_3(8)$ -Pt(3)-Sn(1.8)

[0111] El material se prepara agregando primero el CaSiO_3 al soporte catalizador KA160 ($\text{SiO}_2\text{-(0.05) Al}_2\text{O}_3$, Sud Chemie, malla 14/30), seguido por la adición de Pt/Sn. Primero, se preparó una suspensión acuosa de CaSiO_3 (≤ 200 mallas) agregando 0.42 g del sólido a 3.85 ml de H_2O desionizada, seguido por la

000050

adición de 0.8 ml de SiO_2 coloidal (solución 15% en peso, NALCO). La suspensión se agitó por 2 horas a temperatura ambiente y luego se agregaron 0.50 g del soporte catalizador KA160 (malla 14/30) utilizando la técnica de humidificación incipiente. Después de dejar en reposo por 2 horas, el material se evaporó a sequedad seguido por secado a 120°C durante toda la noche bajo circulación de aire y se calcinó a 500°C por 6 horas. Luego todo el KA160- CaSiO_3 se utilizó para la impregnación de metal Pt/Sn.

[0112] Los catalizadores se prepararon adicionando primero $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (acetato de estaño, $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ de Aldrich) (0.2040 g, 0.86 mmol) a un vial que contiene 6.75 ml de un ácido acético glacial diluido 1:1 (Fisher). La mezcla se agitó por 15 min a temperatura ambiente, y luego, se agregaron 0.3350 g (0.86 mmol) de el sólido $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich). La mezcla se agitó por otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agregó gota a gota a 5.0 g del soporte SiO_2 - CaSiO_3 , en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Después de que se completo la adición de la solución del metal, el matraz que contiene el catalizador impregnado se dejó en reposo por 2 horas a temperatura ambiente. El matraz luego se unió a un rotavapor (temperatura del baño 80°C), y se evacuó hasta sequedad mientras el recipiente se rotaba lentamente. Luego el material se secó por toda la noche a 120°C y luego se calcinó usando el siguiente programa de temperatura: $25 \rightarrow 160^\circ\text{C}$ /rampa $5.0^\circ\text{C}/\text{min}$; se mantuvo por 2 horas; $160 \rightarrow 500^\circ\text{C}$ /rampa $2.0^\circ\text{C}/\text{min}$; se sostuvo por 4 horas. Producto: 5.19 g de un material tostado.

Ejemplo 3 - SiO_2 - $\text{CaSiO}_3(2.5)$ -Pt(1.5)-Sn(0.9)

[0113] Este catalizador se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con los siguientes materiales de partida: 0.26 g de CaSiO_3 como modificador de soporte; 0.5 ml de SiO_2 coloidal (solución al 15% en peso, NALCO), 0.3355 g (0.86

mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$; y 0.2052 g (0.86 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$. Producto: 10.90 g de un material gris oscuro.

Ejemplo 4 - $\text{SiO}_2 + \text{MgSiO}_3\text{-Pt}(1.0)\text{-Sn}(1.0)$

[0114] Este catalizador se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, con los siguientes materiales de partida: 0.69 g de $\text{Mg}(\text{AcO})$ como un modificador de soporte; 1.3 g de SiO_2 coloidal (solución al 15% en peso, NALCO), 0.2680 g (0.86 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$; y 0.1640 g (0.86 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$. producto: 8.35 g. El soporte SiO_2 se impregnó con una solución de $\text{Mg}(\text{AcO})$ y SiO_2 coloidal. El soporte se secó y luego se calcinó a 700°C .

Ejemplo 5 – $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Re}(4.5)\text{-Pd}(1)$

[0115] El soporte de catalizador modificado $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ se preparó como se describe en el Ejemplo 1. El catalizador Re/Pd luego se preparó por impregnación del $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)$ (extruidos de 1/16 de pulgada) con una solución acuosa que contiene NH_4ReO_4 y $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Las soluciones del metal se prepararon adicionando primero NH_4ReO_4 (0.7237 g, 2.70 mmol) a un vial que contiene 12.0 ml de H_2O desionizada la mezcla se agitó por 15 min a temperatura ambiente, y luego se agregaron 0.1756 g (0.76 mmol) del sólido $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ la mezcla se agitó por otros 15 min a temperatura ambiente, y luego se agregó gota a gota a 10.0 g del soporte de catalizador seco $\text{SiO}_2\text{-(0.05)CaSiO}_3$ en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Después de completar la adición de la solución del metal, el matraz que contiene el catalizador impregnado se dejó en reposo a temperatura ambiente por 2 horas. Todas las otras manipulaciones (secado, calcinación) se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 1. Producto: 10.9 g de un material café.

Ejemplo 6 – SiO₂-ZnO(5)-Pt(1)-Sn(1)

[0116] Se secó silica de área superficial alta molida y tamizada NPSG SS61138 (100 g) de distribución uniforme de tamaño de partícula de cerca de 0.2 mm a 120°C en un horno con atmósfera de circulación de aire durante toda la noche y luego se enfrió a temperatura ambiente. A esta se agregó una solución de nitrato de zinc hexahidratado. El lodo resultante se secó en un horno calentado gradualmente hasta 110°C (>2 horas, 10°C/min.) luego se calcinó. A este se agregó una solución de nitrato de platino (Chempur) en agua destilada y una solución de oxalato de estaño ((Alfa Aesar) (1.74 g) en ácido nítrico diluido (1N, 8.5 ml). El lodo resultante se secó en un horno calentado gradualmente hasta 110°C (>2 horas, 10°C/min.). La mezcla de catalizador impregnado luego se calcinó a 500°C (6 horas, 1°C/min).

[0117] Adicionalmente, también se prepararon los siguientes catalizadores comparativos.

Ejemplo 7 – Comparativo

[0118] TiO₂-CaSiO₃(5)-Pt(3)-Sn(1.8). El material se preparó adicionando primero CaSiO₃ al soporte catalizador TiO₂ (Anatase, malla 14/30), seguido por la adición de Pt/Sn como se describe en el Ejemplo 1. Primero, se preparó una suspensión acuosa de CaSiO₃ (malla ≤ 200) mediante la adición de 0.52 g del sólido a 7.0 ml de H₂O, desionizada, seguido por la adición de 1.0 ml de SiO₂ coloidal (solución al 15% en peso, NALCO). La suspensión se agitó por 2 horas a temperatura ambiente y luego se agregó a 10.0 g del soporte del catalizador TiO₂ (malla 14/30) utilizando la técnica de humidificación incipiente. Después de dejar en reposo por 2 horas, el material se evaporó a sequedad, seguido por secado a

000053

120°C durante toda la noche bajo circulación de aire y se calcinó a 500°C por 6 horas. Todo el material de $\text{TiO}_2\text{-CaSiO}_3$ se uso luego para la impregnación del metal Pt/Sn utilizando 0.6711 g (1.73 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y 0.4104 g (1.73 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Producto: 11.5 g de un material gris claro.

Ejemplo 8 – Comparativo

[0119] Sn(0.5) sobre Sílica de Área Superficial Baja al Alta Pureza. La sílica (100 g) de área superficial baja y alta pureza se molió y se tamizó, de distribución de tamaño de partícula uniforme de cerca de 0.2 mm se secó a 120°C en un horno bajo atmosfera de nitrógeno durante toda la noche y luego se enfrió a temperatura ambiente. A esta se agregó una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) (1.74 g) en ácido nítrico diluido (1N, 8.5 ml). El lodo resultante se secó en un horno que se calentó gradualmente a 110°C (>2 horas, 10°C/min.). la mezcla de catalizador impregnada luego se calcinó a 500°C (6 horas, 1°C/min).

Ejemplo 9 – Comparativo

[0120] Pt(2)-Sn(2) sobre Sílica de Alta Área Superficial. La sílica de alta área superficial NPSG SS61138 (100 g) pulverizada y tamizada, de distribución uniforme de tamaño de partícula de cerca de 0.2 mm se seco a 120°C en un horno de atmósfera de circulación de aire durante toda la noche y luego se enfrió a temperatura ambiente. A esta se agregó una solución de nitrato hexahidrato (Chempur). El lodo resultante se secó en un horno calentado gradualmente hasta 110°C (>2 horas, 10°C/min.) luego se calcinó. A este se agregó una solución de nitrato de platino (Chempur) en agua destilada y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) en ácido nítrico diluido. El lodo resultante se secó en un horno

000054

calentado gradualmente hasta 110°C (>2 horas, 10°C/min.). la mezcla del catalizador impregnado se calcinó a 500°C (6 horas, 1°C/min).

Ejemplo 10 – Comparativo

[0121] KA160-Pt(3)-Sn(1.8). El material se preparó por la técnica de impregnación por humidificación incipiente del soporte catalizador KA160 (SiO_2 - (0.05) Al_2O_3 , Sud Chemie, malla 14/30) como se describe en el Ejemplo 16. Las soluciones de metal se prepararon adicionando primero $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ (0.2040 g, 0.86 mmol) a un vial que contiene 4.75 ml de ácido acético glacial diluido 1:1. La mezcla se agitó por 15 min a temperatura ambiente, y luego, se agregaron 0.3350 g (0.86 mmol) del sólido $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$. La mezcla se agitó por otros 15 minutos a temperatura ambiente y luego se agregó gota a gota a 5.0 g del soporte catalizador KA160 seco (malla 14/30) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. Todas las otras manipulaciones, secado y calcinación se llevaron a cabo como se describe en el Ejemplo 16. Producto: 5.23 g de un material color tostado.

Ejemplo 11 – Comparativo

[0122] SiO_2 - SnO_2 (5)-Pt(1)-Zn(1). Silica de Área Superficial Alta NPSG SS61138 (100 g) molida y tamizada de distribución de tamaño de partícula uniforme de cerca de 0.2 mm se secó a 120°C en un horno de circulación en atmósfera de aire durante toda la noche y luego se enfrió a temperatura ambiente. A este se le agregó una solución de acetato de estaño ($\text{Sn}(\text{OAc})_2$). El lodo resultante se secó en un horno calentado gradualmente hasta 110°C (>2 horas, 10°C/min.) luego se calcinó. A este se le agregó una solución de nitrato de platino (Chempur) en agua destilada y una solución de oxalato de estaño (Alfa Aesar) en ácido nítrico diluido. El lodo resultante se secó en un horno calentado

000055

gradualmente hasta 110°C (>2 horas, 10°C/min.). La mezcla de catalizador impregnado luego se calcinó a 500°C (6 horas, 1°C/min).

Ejemplo 12 – Comparativo

[0123] $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$. El soporte de Silica TiO_2 modificado se preparó como sigue. Una solución de 4.15 g (14.6 mmol) de $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$ en 2-propanol (14 ml) se agregó gota a gota a 10.0 g del soporte catalizador SiO_2 (extruidos de 1/16 de pulgada) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. El matraz se dejó en reposo por 2 horas a temperatura ambiente y luego se evacuó para secar utilizando un rotavapor (temperatura del baño 80°C). Después se agregaron lentamente 20 ml de H_2O desionizada al matraz, y el material se dejó en reposo por 15 min. El agua/2-propanol resultante luego se retiró por filtración, y la adición de H_2O se repitió dos veces más. El material final se seco a 120°C durante toda la noche bajo circulación de aire, seguido por calcinación a 500°C por 6 horas. Todo el material de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ se utilizó luego para la impregnación de metal Pt/Sn usando 0.6711 g (1.73 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y 0.4104 g (1.73 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en el Ejemplo 1. Producto: 11.98 g de un extruido de 1/16 de pulgada gris oscuro.

Ejemplo 13 – Comparativo

[0124] $\text{SiO}_2\text{-WO}_3(10)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$. El soporte de silica WO_3 -modificado se preparó como sigue. Una solución de 1.24 g (0.42 mmol) de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (AMT) en H_2O desionizada (14 ml) se agregó gota a gota a 10.0 g de soporte catalizador de SiO_2 NPSGSS 61138 ($\text{SA} = 250 \text{ m}^2/\text{g}$, extruidos de 1/16 de pulgada) en un matraz de fondo redondo de 100 ml. El matraz se dejó en reposo por dos horas a temperatura ambiente. Y luego se evacuó a sequedad utilizando un rotavapor. (temperatura del baño 80°C). El material resultante se secó a 120°C durante toda la noche bajo circulación de aire, seguido por calcinación a 500°C por

000056

6 horas. Todo el material de $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ (Amarillo claro) luego se utilizó para la impregnación de metal Pt/Sn usando 0.6711 g (1.73 mmol) de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ y 0.4104 g (1.73 mmol) de $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ siguiendo el procedimiento descrito antes para el Ejemplo 1. Producto: 12.10 g de extruidos de 1/16 de pulgada gris oscuro.

Ejemplo 14 – Hidrogenación del ácido acético sobre los catalizadores de los Ejemplos 1-13 y análisis por cromatografía de gases (GC) del producto crudo de Etanol

[0125] Los catalizadores de los Ejemplos 1-13 se probaron para determinar la selectividad y la productividad para etanol como se muestra en la Tabla 4.

[0126] El líquido de ácido acético alimentado a la reacción se evaporó y cargó al reactor junto con hidrógeno y helio como un gas vehículo con un promedio de velocidad espacial por hora para el gas combinado (GHSV), temperatura, y presión como se indica en la Tabla 4. La corriente de alimentación contenía una relación molar de hidrógeno a ácido acético como se indica en la Tabla 4.

[0127] El análisis de los productos (composición cruda de etanol), se llevó a cabo por GC en línea. Para analizar los reactivos y los productos se utilizó un GC compacto de tres canales equipado con detector de ionización de llama (FID) y dos detectores de conducción térmica (TCDs). El canal frontal se equipó con un FID y una columna CP-Sil 5 (20 m) + WaxFFap (5 m) y se utilizó para cuantificar: Acetaldehído Etanol; Acetona; Acetato de Metilo; Acetato de vinilo; Acetato de Etilo; Ácido Acético; Etileno Glicol diacetato; Etileno Glicol; Etilideno diacetato y paraldehído. El canal medio se equipo con un TCD y una columna Porabond Q y se utilizó para cuantificar: CO_2 ; etileno; y etano. El canal de atrás se equipo con un TCD y una columna Molsieve 5A y se utilizó para cuantificar: Helio, Hidrógeno, Nitrógeno, Metano y Monóxido de carbono.

000057

[0128] Antes de las reacciones, se determinaron los tiempos de retención de los diferentes componentes por adición con compuestos individuales y los GCs se calibraron bien sea con un gas de calibración de composición conocida, o con soluciones líquidas de composiciones conocidas. Esto permitió la determinación de los factores de respuesta para los diferentes componentes.

000058

Tabla 4								
Cat. Ejem.	Cat.	Condiciones de reacción				Conv. de AcOH (%)	Selectividad (%)	
		Relación de H ₂ :AcOH	Presión (KPa)	Temp. (°C)	GHSV (hr ⁻¹)		EtOAc	EtOH
Inventivo								
1	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)-Sn(1.8)	5:1	2200	250	2500	24	6	92
2	KA160-CaSiO ₃ (8)-Pt(3)-Sn(1.8)	5:1	2200	250	2500	43	13	84
3	SiO ₂ -CaSiO ₃ (2.5)-Pt(1.5)-Sn(0.9)	10:1	1400	250	2500	26	8	86
4	SiO ₂ + MgSiO ₃ -Pt(1.0)-Sn(1.0)	4:1	1400	250	6570	22	10	88
5	SiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Re(4.5)-Pd(1)	5:1	1400	250	6570	8	17	83
6	SiO ₂ -ZnO(5)-Pt(1)-Sn(1)	4:1	1400	275	6570	22	21	76
Comparativo								
7	TiO ₂ -CaSiO ₃ (5)-Pt(3)-Sn(1.8)	5:1	1400	250	6570	38	78	22
8	Sn(0.5) sobre SiO ₂	9:1~8:1	2200	250	2500	10		1
9	Pt(2)-Sn(2) sobre SiO ₂	5:1	1400	296	6570	34	64	33
9	Pt(2)-Sn(2) sobre SiO ₂	5:1	1400	280	6570	37	62	36
9	Pt(2)-Sn(2) sobre SiO ₂	5:1	1400	250	6570	26	63	36
9	Pt(2)-Sn(2) sobre SiO ₂	5:1	1400	225	6570	11	57	42
10	KA160-Pt(3)-Sn(1.8)	5:1	2200	250	2500	61	50	47
11	SiO ₂ -SnO ₂ (5)-Pt(1)-Zn(1)	4:1	1400	275	6570	13	44	48
12	SiO ₂ -TiO ₂ (10)-Pt(3)-Sn(1.8)	5:1	1400	250	6570	73	53	47
13	SiO ₂ -WO ₃ (10)-Pt(3)-Sn(1.8)	5:1	1400	250	6570	17	23	77

000054

Ejemplo 15 – Estabilidad del catalizador (15 horas)

[0129] El ácido acético vaporizado y el hidrógeno se pasan sobre un catalizador de hidrogenación de la presente invención que comprende Pt 3% en peso, Sn 1.5% en peso y CaSiO_3 5% en peso, como un promotor sobre silica de área superficial alta, de alta pureza que tiene un área superficial de aproximadamente $250 \text{ m}^2/\text{g}$ en una relación molar de hidrógeno a ácido acético de cerca de 5:1 (tasa de alimentación de 0.09 g/min HOAc ; 160 sccm/min H_2 ; 60 sccm/min N_2) a una temperatura de cerca de 225°C , presión de 200 psig (cerca de 1400 KPag), y $\text{GHSV} = 6570 \text{ h}^{-1}$. Se estudió el SiO_2 estabilizado con CaSiO_3 al 5% en la hidrogenación del ácido acético en una corrida de 15 horas de duración a 225°C utilizando un sistema de reactor continuo de lecho fijo para producir principalmente etanol, acetaldehído y acetato de etilo mediante reacciones de hidrogenación y esterificación en un rango típico de condiciones de operación que emplea 2.5 ml de catalizador sólido (malla 14/30, diluido 1:1 (v/v, con virutas de cuarzo, malla 14/30). La FIG. 3A ilustra la selectividad, y la FIG. 3B ilustra la productividad del catalizador como una función de la corriente con el tiempo durante la parte inicial de la vida de los catalizadores. A partir de los resultados de este ejemplo como se reporta en la FIG. 3A y en la FIG. 3B, se puede apreciar que es posible alcanzar una selectividad de más de 90% y una productividad de más de 500 g de etanol por kilogramo de catalizador por hora.

Ejemplo 16 – Estabilidad del catalizador (por encima de 100 horas)

[0130] Estabilidad del catalizador: $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$. La eficiencia catalítica y la estabilidad inicial del $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3(5)\text{-Pt}(3)\text{-Sn}(1.8)$ se evaluaron a una temperatura constante (260°C) en un tiempo de reacción por encima de 100 horas. Se observaron sobre las 100 horas del tiempo total de reacción solamente pequeños cambios en efectividad y la selectividad del catalizador. El acetaldehído

000060

parece ser el único producto colateral, y su concentración (aprox. 3% en peso) se mantiene ampliamente sin cambios durante el curso del experimento. En las FIGS. 4A y 4B se suministra un resumen de la productividad y la selectividad del catalizador.

Ejemplo 17 – Estabilidad del catalizador

[0131] El procedimiento del Ejemplo 16 se repitió a una temperatura de cerca de 250° C. Las FIGS. 5^a y 5B ilustran la productividad y la selectividad de los catalizadores en función del tiempo que dura la corriente sobre él durante la parte inicial de la vida de los catalizadores. A partir de los resultados de éste ejemplo, como se reporta en las FIGS. 5A y 5B, se puede apreciar, que aún es posible alcanzar una actividad de selectividad de más de 90% pero con una productividad de 800 g de etanol por kilogramo de catalizador por hora a esta temperatura.

Ejemplo 18

[0132] El catalizador del Ejemplo 3 se preparó con cargas diferentes del modificador de soporte, CaSiO_3 , y produjo los siguientes catalizadores: (i) SiO_2 -Pt(1.5)-Sn(0.9); (ii) SiO_2 - CaSiO_3 (2.5)-Pt(1.5)-Sn(0.9); (iii) SiO_2 - CaSiO_3 (5.0)-Pt(1.5)-Sn(0.9); (iv) SiO_2 - CaSiO_3 (7.5)-Pt(1.5)-Sn(0.9); y (v) SiO_2 - CaSiO_3 (10)-Pt(1.5)-Sn(0.9). Cada catalizador se utiliza en la hidrogenación del ácido acético a 250°C y 275°C bajo condiciones similares, i.e., 1400 bar (200 psig), GHSV de 2500 hr^{-1} y una relación molar de alimentación de hidrógeno a ácido acético de 10:1, (683 sccm/min de H_2 a 0.183 g/min AcOH). La conversión se muestra en la FIG. 6A, la productividad en la FIG. 6B, la selectividad de 250°C en la FIG. 6C y la selectividad a 275°C en la FIG. 6D.

000061

[0133] Como se muestra en la FIG. 6A, la conversión del ácido acético a 250°C y a 275°C aumenta sorprendentemente e cargas de CaSiO_3 mayores de 2.5% en peso. La caída inicial en la conversión exhibida de 0 a 2.5% en peso de CaSiO_3 sugeriría que se esperaría que la conversión disminuyera en la medida que se adiciona más CaSiO_3 . Esta tendencia, sin embargo se reserva sorprendentemente según se agregue más modificador de soporte. El aumento en la conversión también produce un aumento en la productividad, como se muestra en la FIG. 6B. Las selectividades en la FIG. 6C y 6C muestran un leve aumento en la medida que aumenta la cantidad del modificador de soporte.

[0134] A la vez que la invención ha sido descrita en detalle, las modificaciones en el espíritu y alcance de la invención serán fácilmente observables por aquellos versados en el arte. A la vista de la discusión anterior, el conocimiento relevante en el arte y las referencias discutidas anteriormente en conexión con los antecedentes y la descripción detallada, las divulgaciones de los cuales están todas incorporadas en este documento por referencia. En adición se entenderá que aspectos de la invención y partes de diversas implementaciones y varias características descritas más adelante y/o en las reivindicaciones adjuntas, se pueden combinar o intercambiar bien sea completamente o en parte. En las descripciones precedentes de las diferentes implementaciones, aquellas implementaciones que se refieren a otras implementaciones se pueden combinar apropiadamente con otras implementaciones como se apreciará por alguien versado en el arte. Además, aquellos de ordinario versados en el arte apreciarán que la descripción anterior es a manera de ejemplo solamente, y no pretende limitar la invención.

000062

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir etanol, que comprende la hidrogenación de ácido acético en presencia de un catalizador que comprende un primer metal, un soporte silíceo y al menos un modificador de soporte.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde el primer metal se selecciona del grupo que consiste del Grupo de los metales de transición IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, o VIII, un metal lantánido, un metal actínido o un metal de cualquiera de los Grupos IIIA, IVA, VA, o VIA.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde el primer metal se selecciona del grupo que consiste de cobre, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, zinc, cromo, renio, molibdeno y tungsteno.
4. El proceso de la reivindicación 1, donde el primer metal está presente en una cantidad de 0.1 a 25% en peso, con base en el peso total del catalizador.
5. El proceso de la reivindicación 1, donde por lo menos un modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de (i) óxidos de metales alcalinotérreos, (ii) óxidos de metales alcalinos, (iii) metasilicatos de metales alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metales alcalinos, (v) óxidos de metales del Grupo IIB, (vi) metasilicatos de metales del Grupo IIB, (vii) óxidos de metales del Grupo IIIB, (viii) metasilicatos de metales del Grupo IIIB, y mezclas de éstos.

000063

6. El proceso de la reivindicación 1, donde por lo menos un modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio y zinc.
7. El proceso de la reivindicación 1, donde por lo menos un modificador de soporte está presente en una cantidad de 0.1 % en peso a 50% en peso, con base en el peso total del catalizador.
8. El proceso de la reivindicación 1, donde el soporte está presente en una cantidad de 25 % en peso a 99% en peso, con base en el peso total del catalizador.
9. El proceso de la reivindicación 1, donde el soporte tiene un área superficial de 50 m²/g a 600 m²/g.
10. El proceso de la reivindicación 1, donde el soporte se selecciona del grupo que consiste de sílica, sílica/alúmina, metasilicato de calcio, sílica pirogénica, sílica de alta pureza y ,mezclas de éstos.
11. El proceso de la reivindicación 10, donde el soporte contiene menos de 1 % en peso de aluminio con base en el peso total del catalizador.
12. El proceso de la reivindicación 2, donde el catalizador además comprende un segundo metal diferente del primer metal.
13. El proceso de la reivindicación 12, donde el primer metal es platino y el segundo metal es estaño.

000064

14. El proceso de la reivindicación 13, donde la relación molar de platino a estaño es de 0.4:0.6 a 0.6:0.4.
15. El proceso de la reivindicación 12, donde el primer metal es paladio y el segundo metal es renio.
16. El proceso de la reivindicación 15, donde la relación molar de renio a paladio es de 0.7:0.3 a 0.85:0.15.
17. El proceso de la reivindicación 12, donde el segundo metal se selecciona del grupo que consiste de cobre, molibdeno, estaño, cromo, hierro, cobalto, vanadio, tungsteno, paladio, platino, lantano, cerio, manganeso, rutenio, renio, oro y níquel.
18. El proceso de la reivindicación 12, donde el segundo metal está presente en una cantidad de 0.1 a 10% en peso, con base en el peso total del catalizador.
19. El proceso de la reivindicación 13, donde el catalizador además comprende un tercer metal diferente del primero y segundo metales.
20. El proceso de la reivindicación 19, donde el tercer metal se selecciona del grupo que consiste de cobalto, paladio, rutenio, cobre, zinc, platino, estaño y renio.
21. El proceso de la reivindicación 19, donde el tercer metal está presente en una cantidad de 0.05 y 4% en peso, con base en el peso total del catalizador.

000065

22. El proceso de la reivindicación 1, donde por lo menos 10% del ácido acético se convierte durante la hidrogenación.
23. El proceso de la reivindicación 1, donde la hidrogenación tiene una selectividad para etanol de por lo menos 80%.
24. El proceso de la reivindicación 23, donde la hidrogenación tiene una selectividad para metano, etano y dióxido de carbono y mezclas de éstos de menos de 4%.
25. El proceso de la reivindicación 1, donde el catalizador tiene una productividad que disminuye en menos de 6% por 100 horas de uso del catalizador.
26. El proceso de la reivindicación 1, donde el ácido acético se obtiene a partir de una fuente de carbón, una fuente de gas natural o una fuente biomasa.
27. El proceso de la reivindicación 1, que además comprende deshidratar el etanol obtenido durante la hidrogenación para producir etileno.
28. El proceso de la reivindicación 1, donde la hidrogenación se lleva a cabo en fase de vapor a una temperatura de 125°C a 350°C, a una presión de 10 KPa a 3000 KPa, y a una relación molar de hidrógeno a ácido acético mayor de 4:1.
29. Un producto crudo de etanol formado por el proceso de la reivindicación 1, donde el producto crudo de etanol comprende:

000066

- (a) etanol en una cantidad de 15 a 70% en peso;
 - (b) ácido acético en una cantidad de 0 a 80% en peso;
 - (c) agua en una cantidad de 5 a 30% en peso; y
 - (d) cualquier otro compuesto en una cantidad menor de 10% en peso,
- Donde todos los porcentajes en peso se basan en el peso total del producto crudo de etanol.

30. Un producto crudo de etanol, que comprende:

- (a) etanol en una cantidad de 15 a 70% en peso;
- (b) ácido acético en una cantidad de 0 a 80% en peso;
- (c) agua en una cantidad de 5 a 30% en peso; y
- (d) cualquier otro compuesto en una cantidad menor de 10% en peso,

Donde todos los porcentajes en peso se basan en el, peso total del producto crudo de etanol.

31. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, que comprende etanol en una cantidad de 20 a 50% en peso.

32. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, que comprende etanol en una cantidad de 25 a 50% en peso.

33. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, que comprende ácido acético en una cantidad de 28 a 70% en peso.

34. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, que comprende ácido acético en una cantidad de 44 a 65% en peso

35. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, que comprende agua

000067

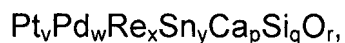
en una cantidad de 10 a 30% en peso.

36. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, que comprende agua en una cantidad de 10 a 26% en peso.

37. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, donde:
- el etanol está presente en una cantidad de 20 a 50% en peso;
 - el ácido acético está presente en una cantidad de 20 a 70% en peso;
 - el agua está presente en una cantidad de 10 a 30% en peso; y
 - cualquier otro compuesto está presente en una cantidad menor de 6% en peso.

38. El producto crudo de etanol de la reivindicación 30, donde:
- el etanol está presente en una cantidad de 25 a 50% en peso;
 - el ácido acético está presente en una cantidad de 44 a 65% en peso;
 - el agua está presente en una cantidad de 10 a 26% en peso; y
 - cualquier otro compuesto está presente en una cantidad menor de 4% en peso.

39. Un proceso para producir etanol que comprende:
- Hidrogenar ácido acético en presencia de un catalizador que comprende:



donde:

(i) la relación de $v:y$ está entre 3:2 y 2:3, y/o (ii) la relación de $w:x$ está entre 1:3 y 1:5; y

p y q se seleccionan de tal manera que $p:q$ es de 1:20 a 1:200 con r que se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan tal que:

000068

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05 .$$

40. El proceso de la reivindicación 39, donde la relación de v:y está entre 3:2 y 2:3.
41. El proceso de la reivindicación 39, donde la relación de w:x está entre 1:3 y 1:5.

42. Un proceso para producir etanol, que comprende:

Hydrogenar ácido acético en presencia de un catalizador que comprende:



donde:

(i) v y y están entre 3:2 y 2:3, y/o (ii) w y x están entre 1:3 y 1:5; y

p y z y las localizaciones relativas de los átomos de aluminio y calcio presentes se controlan tal que los sitios ácidos de Bronsted presentes sobre las superficie de éstos se balancean con un modificador de soporte; y

p y q se seleccionan tal que p:q es de 1:20 a 1:200 con r que se selecciona para satisfacer los requerimientos de valencia y v y w se seleccionan tal que:

$$0.005 \leq \frac{(3.25v + 1.75w)}{q} \leq 0.05 .$$

43. El proceso de la reivindicación 42, donde la relación d v:y está entre 3:2 y 2:3.
44. El proceso de la reivindicación 42 donde la relación w:x está entre 1:3 y 1:5.
45. El proceso de la reivindicación 42, donde por lo menos un modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de (i) óxidos de metales

000069

alcalinotérreos, (ii) óxidos de metales alcalinos, (iii) metasilicatos de metales alcalinotérreos, (iv) metasilicatos de metales alcalinos, (v) óxidos de metales del Grupo IIB, (vi) metasilicatos de metales del Grupo IIB, (vii) óxidos de metales del Grupo IIIB, (viii) metasilicatos de metales del Grupo IIIB, y mezclas de éstos.

000070

FIG. 1A Selectividad del catalizador Pt/Sn

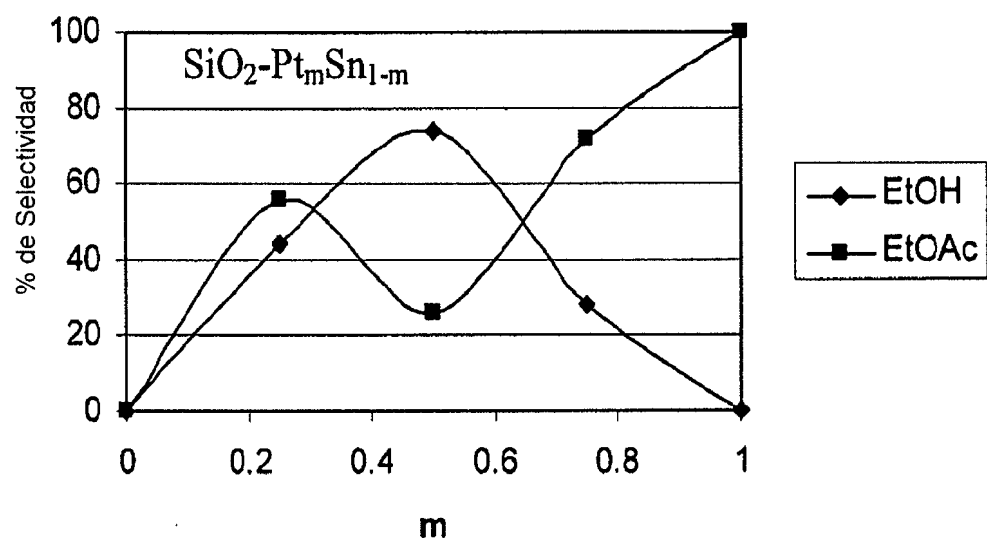


FIG 1B. Productividad del catalizador Pt/Sn

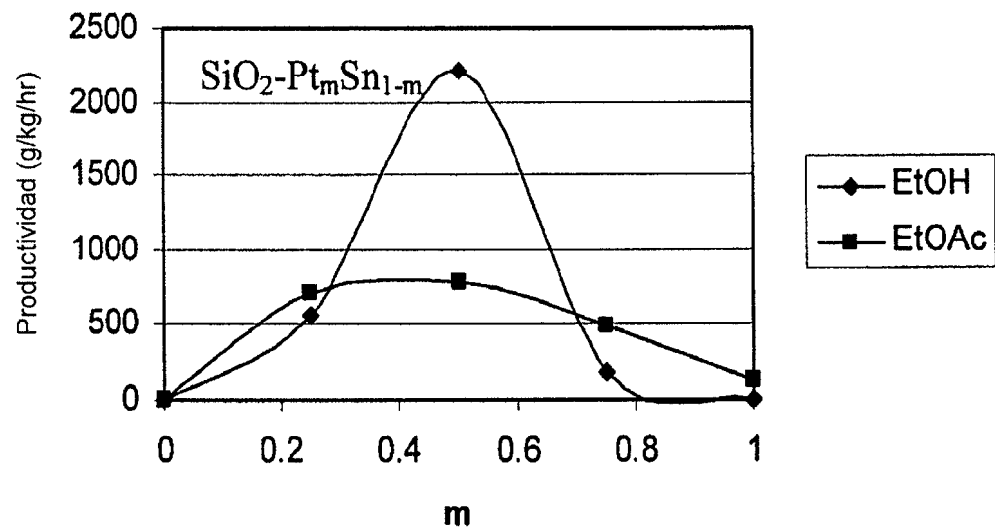
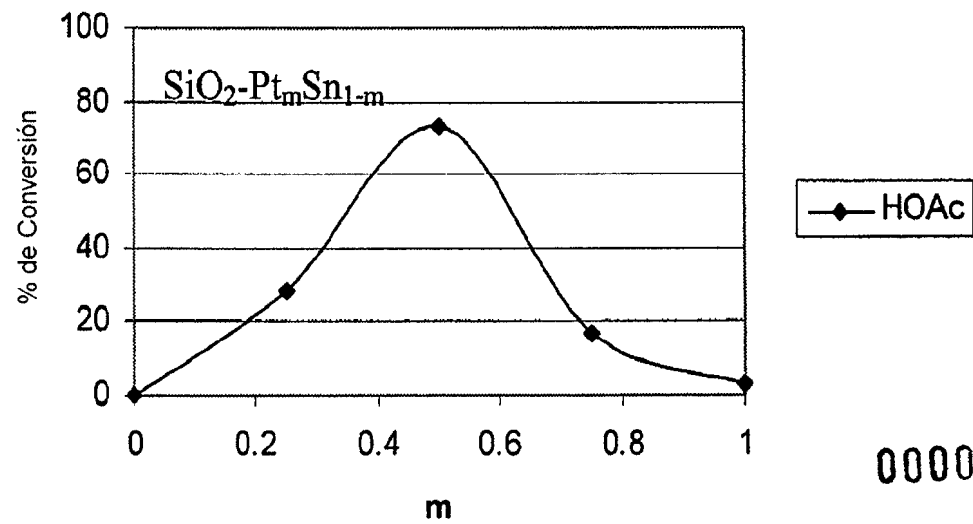


FIG. 1C - Conversión de HOAc



000071

FIG 2A - Selectividad de Re/Pd

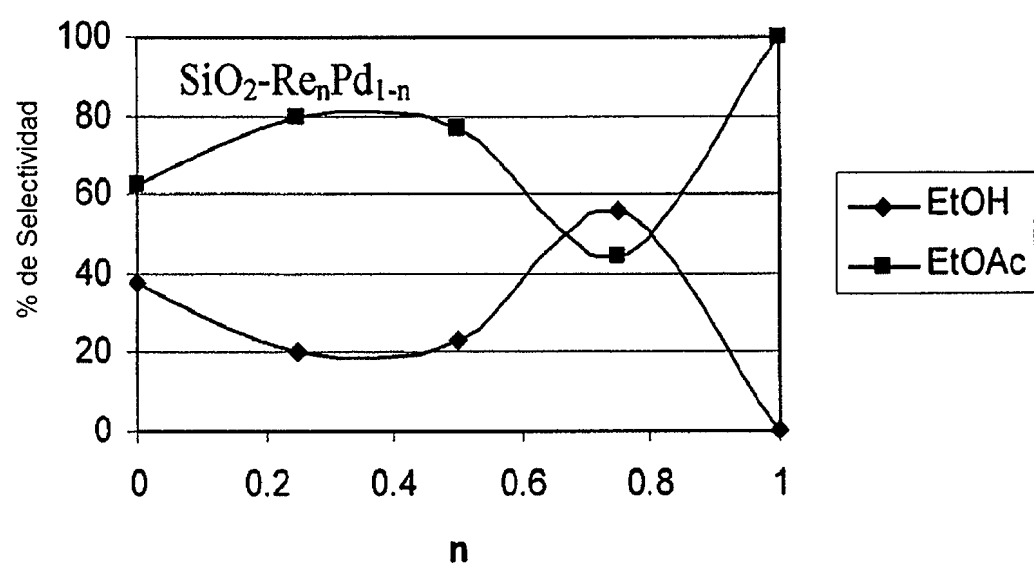


FIG 2B - Productividad de Re/Pd

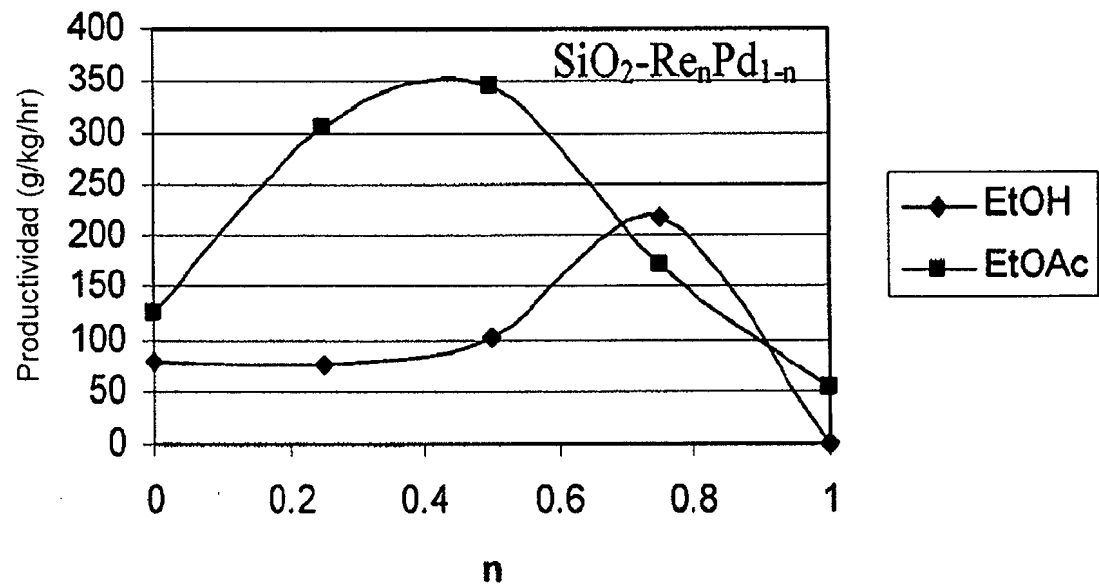
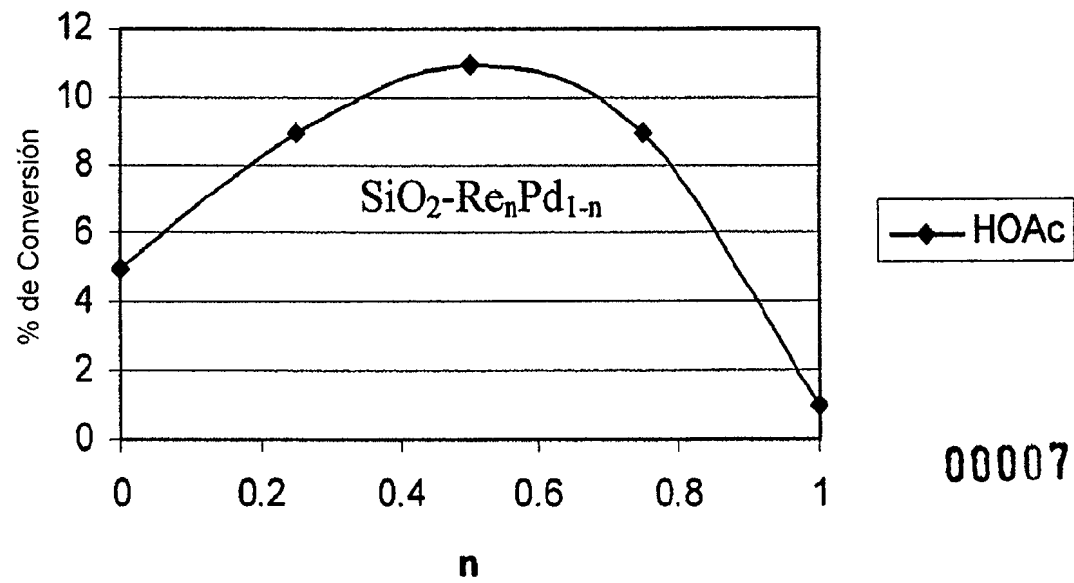


FIG 2C - Conversión de HOAc



000072

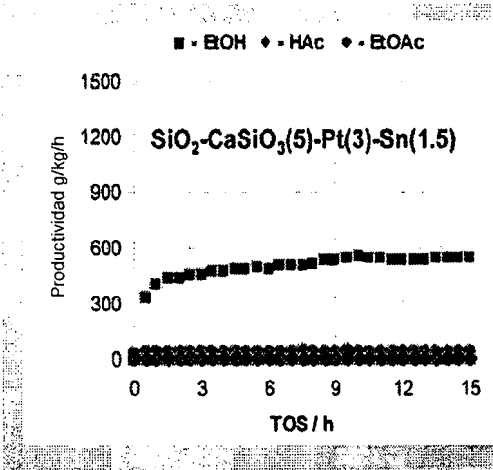


FIG. 3A

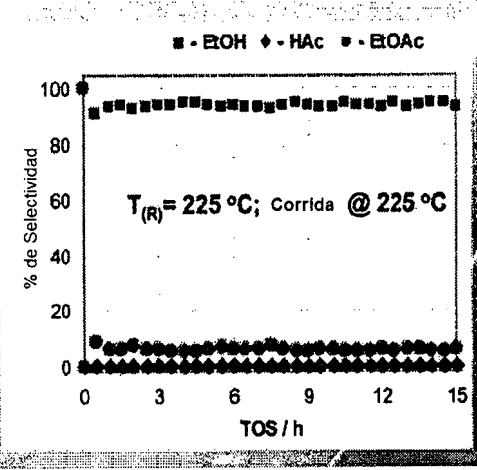


FIG. 3B

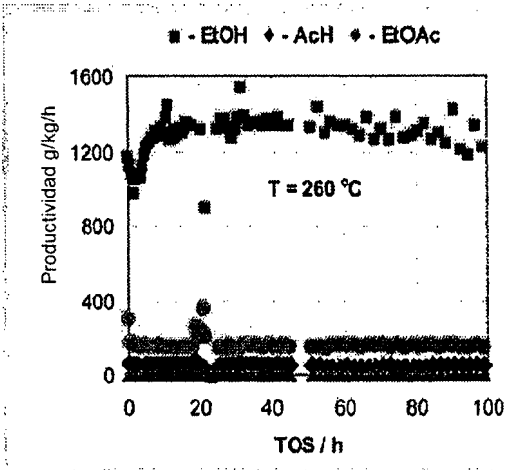


FIG. 4A

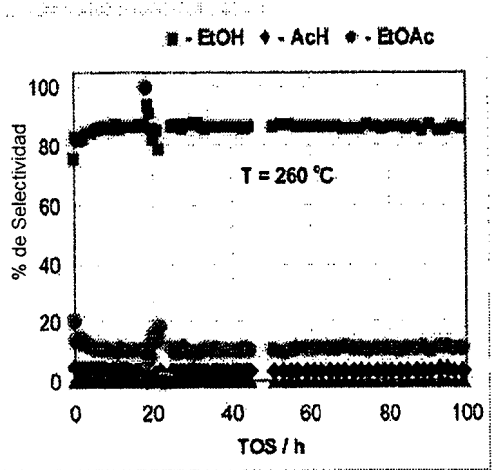


FIG. 4B

000073

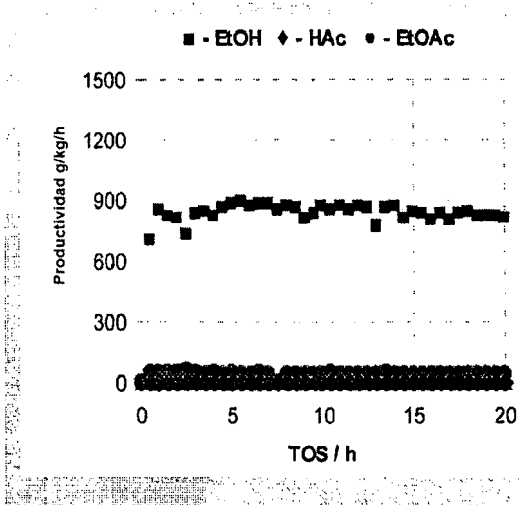


FIG. 5A

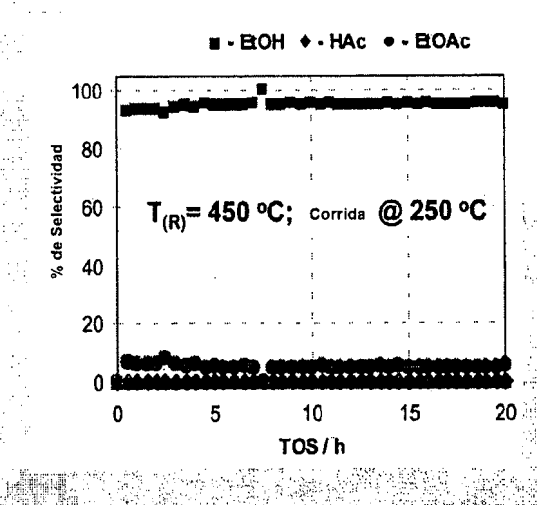


FIG. 5B

000074

FIG 6 A - Conversión

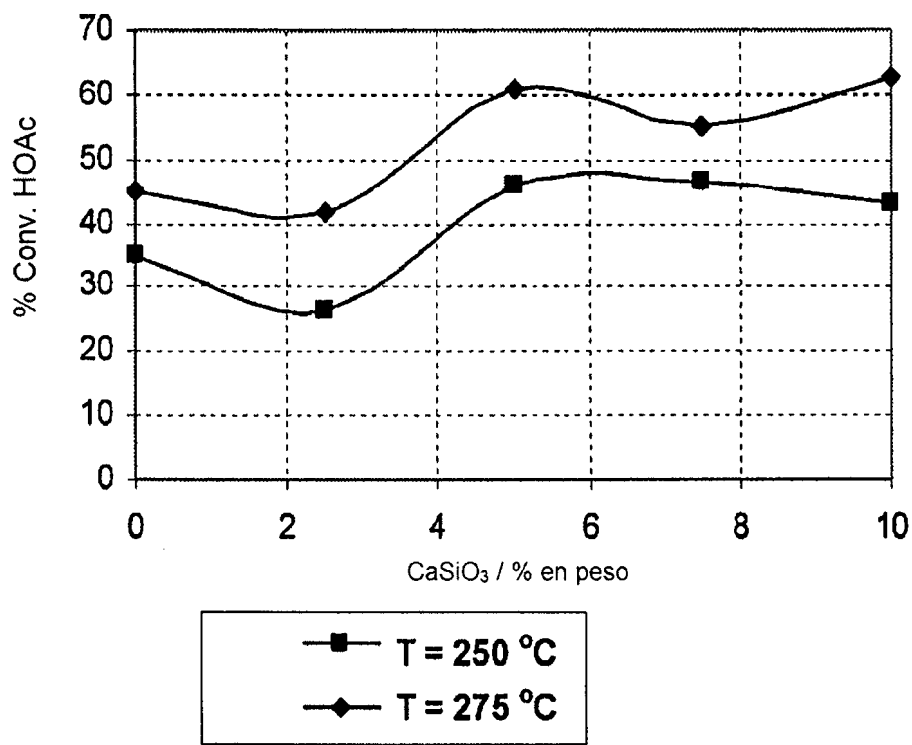
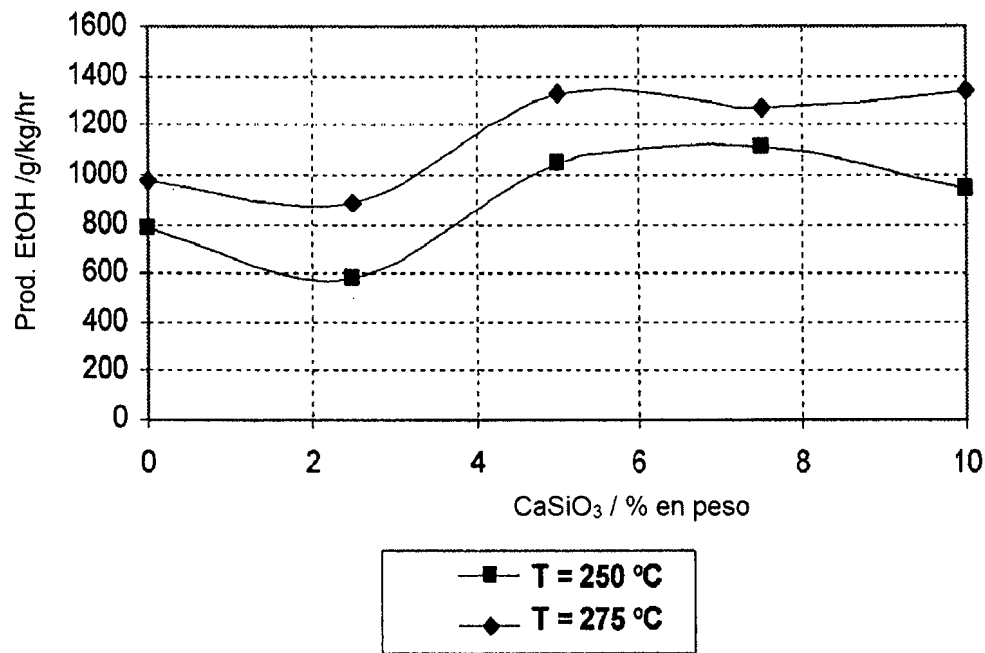


FIG. 6B - Productividad



000075

FIG 6C - Selectividad @ 250

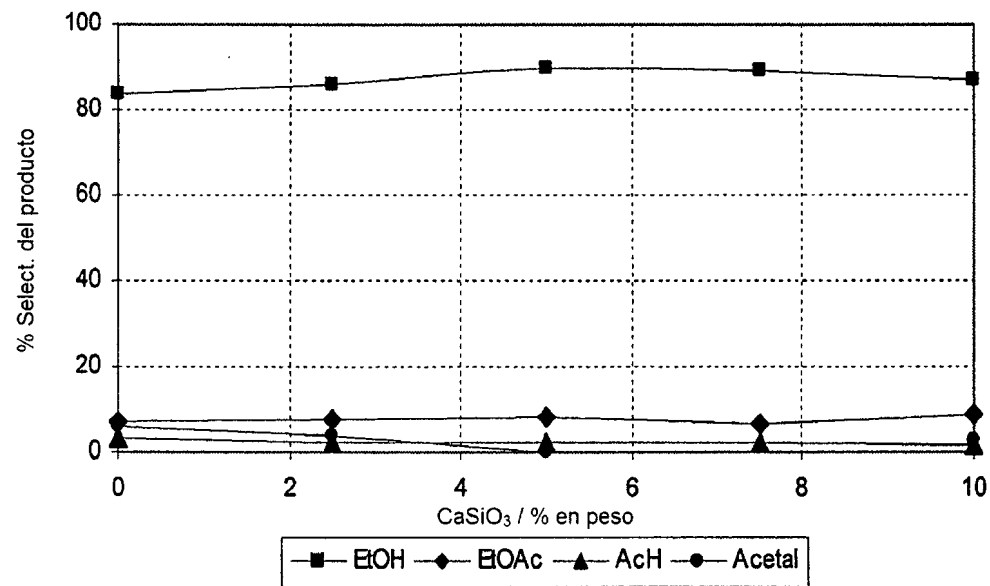
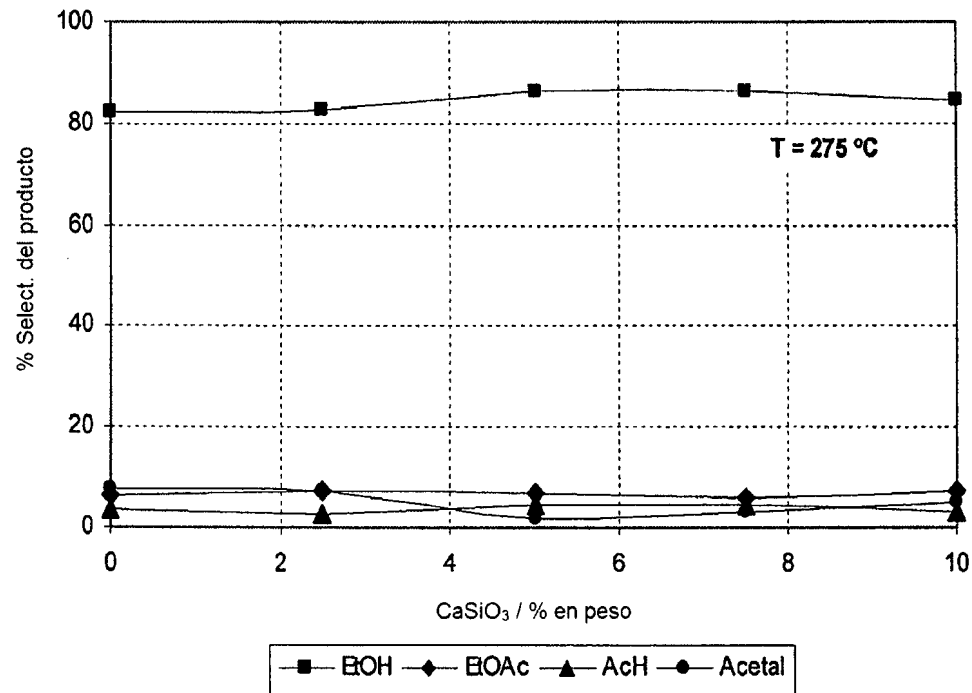


FIG 6D - Selectividad @ 275



000076



(51) International Patent Classification:

B01J 21/16 (2006.01) *B01J 23/835* (2006.01)
B01J 23/62 (2006.01) *B01J 23/883* (2006.01)
B01J 23/652 (2006.01) *B01J 23/89* (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01) *C07C 29/149* (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01) *C07C 31/08* (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/022947

(22) International Filing Date:

2 February 2010 (02.02.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

12/588,727 26 October 2009 (26.10.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
[US/US]; 1601 West LBJ Freeway, Dallas, Texas 75234 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **JOHNSTON, Victor J.** [US/US]; 3234 Pleasant Cove Court, Houston, Texas 77059 (US). **CHEN, Laiyuan** [CN/US]; 4223 Pine Blossom Trail, Houston, Texas 77059 (US). **KIMMICH, Barbara F.** [US/US]; 82B Anderson Hill Road, Bernardsville, New Jersey 07924 (US). **CHAPMAN, Josefina T.** [US/US]; 15427 Rocky Oak Court, Houston, Texas 77059 (US). **ZINK, James H.** [US/US]; 3219 Ivory Point Drive, League City, Texas 77575 (US).

WEINER, Heiko [DE/US]; 4827 Baywood Drive, Pasadena, Texas 77059 (US). **POTTS, John L.** [US/US]; 1088 Red Elm Lane, Angleton, Texas 77515 (US). **JEVTIC, Radmila** [RS/US]; 4300 Bay Area Blvd., Apt. #1324, Houston, Texas 77058 (US).

(74) Agents: **KRIEGER, Justin L.** et al.; Katten Muchin Rosenman LLP, 2900 K Street, NW, Suite 200, Washington, District of Columbia 20007-5118 (US).

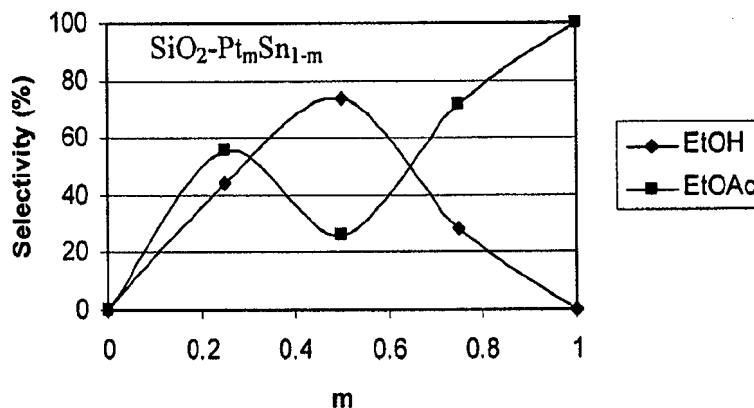
(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: PROCESSES FOR MAKING ETHANOL FROM ACETIC ACID

FIG. 1A - Selectivity Pt/Sn Catalyst



(57) Abstract: A process for selective formation of ethanol from acetic acid by hydrogenating acetic acid in the presence of first metal, a siliceous support, and at least one support modifier. Preferably, the first metal is selected from the group consisting of copper, iron, cobalt, nickel, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platinum, titanium, zinc, chromium, rhenium, molybdenum, and tungsten. In addition the catalyst may comprise a second metal preferably selected from the group consisting of copper, molybdenum, tin, chromium, iron, cobalt, vanadium, tungsten, palladium, platinum, lanthanum, cerium, manganese, ruthenium, rhenium, gold, and nickel.

WO 2011/053365 A1



Published:

— with international search report (Art. 21(3))

000078



No. 12-067984- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:42:28 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐