

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE N° _____

54. TÍTULO PROCESO PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE
ÁCIDO ACÉTICO USANDO CATÁLIZADORES ÁCIDOS.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL B01J 23/00

71. SOLICITANTE CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION.

DOMICILIO Dallas, Texas, Estados Unidos de América

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C. _____



No. 12-067988- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:44:21 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 65

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
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/US2010/054136 Fecha 26 de octubre de 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/056597 A2 Fecha 12 de mayo de 2011

6 TITULO (54) PROCESO PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO USANDO CATÁLIZADORES ÁCIDOS.

7

Clasificación Internacional (51) B01J 23/00

8 Prioridad

SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

Estados Unidos de América

(32) Fecha

26 de octubre de 2009

02 de febrero de 2010

02 de febrero de 2010

02 de febrero de 2010

07 de mayo de 2010

07 de mayo de 2010

06 de agosto de 2010

06 de agosto de 2010

(31) Número de Solicitud

12/588,727

12/698,947

12/699,024

61/300,815

61/332,696

61/332,699

12/852,227

12/852,269

9

Comprobante de pago No. 12-40429 // 12-40432 // 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

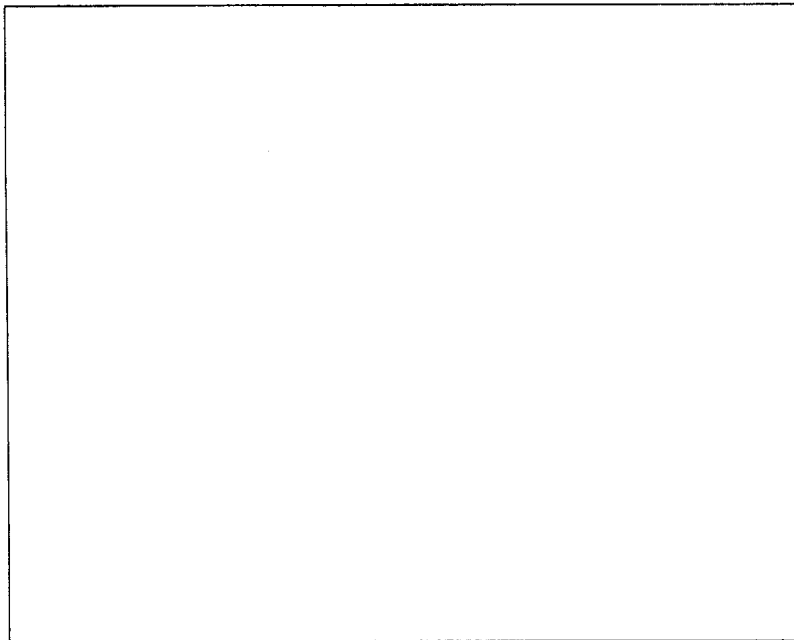
Arte final 12 X 12 .

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.) **JEVTIC, Radmila**
(4300 Bay Area Blvd., Apt. #1324, Houston, Texas 77058, Estados Unidos de América);
2.) **JOHNSTON, Victor J.**
(3234 Pleasant Cove Court, Houston, Texas 77059, Estados Unidos de América);
3.) **WARNER, R. Jay**
(3507 East Pine Brook Way, Houston, Texas 77062, Estados Unidos de América);
4.) **WEINER, Heiko**
(4827 Baywood Drive, Pasadena, Texas 77059, Estados Unidos de América);

000002

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

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0040429

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
1.50005-01-01 SOLICITUDES

CONCEPTO
1. TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN

Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
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. 12-067988- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:44:21 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 65

. 000003

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 25 de 2012 - 10:28:57

P-3307

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

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0040432

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
24	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INICIALES	30.000.00	720.000.00
				\$720.000.00

SON: **SETECIENTOS VEINTE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-067988- -00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:44:21 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 65

000004

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Abril 25 de 2012 - 10:28:57



P-2936

C-10-11

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

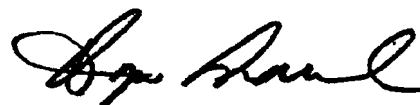
(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

- | | |
|--------------------------------|--|
| 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

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

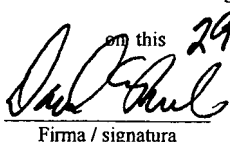
an organization existing under the laws of

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 day of Sept

Firma / signatura

000006

of 2011

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 en _____
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



SHERY 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 INETRNNATIONAL 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).

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

. 000008

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

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

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

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
105259
Jimena Escobar Uribe
COPIA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS
000000

RESUMEN**PROCESO PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO
USANDO CATÁLIZADORES ÁCIDOS**

Un proceso para la producción selectiva de etanol a partir de ácido acético por hidrogenación del ácido acético en presencia de un catalizador que comprende un primer metal sobre un soporte ácido. El soporte ácido puede comprender un material de soporte ácido o puede comprender un soporte que tenga un modificador de soporte ácido. El catalizador se puede usar solo para producir etanol vía la hidrogenación o en combinación con otro catalizador. En adición, el producto crudo de etanol se separa para obtener etanol.

. 000010

**PROCESO PARA PRODUCIR ETANOL A PARTIR DE ÁCIDO ACÉTICO
USANDO CATÁLIZADORES ÁCIDOS**

REIVINDICACIÓN DE PRIORIDAD

[0001] Esta solicitud Reivindica la prioridad de las siguientes solicitudes (1) Solicitud U.S. No. 12/588,727, radicada en octubre 26, 2009; (2) Solicitud U.S. No. 12/698,947, radicada en Febrero 2, 2010; (3) Solicitud U.S. No. 12/699,024, radicada en febrero 2, 2010; (4) Solicitud Provisional U.S. No. 61/300,815, radicada en Febrero 2, 2010; (5) Solicitud Provisional U.S. No. 61/332,696, radicada en Mayo 7, 2010; (6) Solicitud Provisional U.S.. No. 61/332,699, radicada en Mayo 7, 2010; (7) Solicitud U.S. No. 12/852,269, radicada en Agosto 6, 2010; y (8) Solicitud U.S. No. 12/852,227, radicada en Agosto 6, 2010. La Solicitud U.S. No. 12/588,727, radicada en Octubre 26, 2009 es en parte una continuación de la Solicitud U.S. No. 12/221,141, radicada en Julio 31, 2008. La totalidad de esas solicitudes están incorporadas en este documento por referencia

CAMPO DE LA INVENCION

[0002] La presente invención se relaciona de manera general con un proceso para producir etanol y en particular el proceso para producir etanol a partir de la hidrogenación del ácido acético utilizando catalizadores ácidos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0003] El etanol para uso industrial convencionalmente se produce a partir de materias primas petroquímicas tales como petróleo, gas natural o carbón, a partir

000011

de materias primas intermediarias tales como gas de síntesis, o a partir de materiales amiláceos o a partir de materiales de celulosa tales como maíz o caña de azúcar. Los métodos convencionales para producir etanol a partir de materias primas petroquímicas, así como también a partir de materiales de celulosa, incluyen la hidratación catalizada por ácido del etileno, la homologación del metanol, la síntesis directa del alcohol, y la síntesis de Fischer-Tropsch. La inestabilidad de los precios en las materias primas petroquímicas contribuye a las fluctuaciones en el costo del etanol producido convencionalmente, haciendo necesaria la búsqueda de fuentes alternativas para la producción de etanol, aún más cuando se elevan los precios de las materias primas. Los materiales amiláceos, como también los materiales de celulosa se convierten en etanol por fermentación. Sin embargo, típicamente se utiliza la fermentación para la producción de etanol del consumidor para combustibles o para consumo. Adicionalmente, la fermentación de materiales amiláceos o de celulosa compite con las fuentes de alimentos y las restricciones de los sitios sobre la cantidad de etanol que se puede producir para uso industrial.

[0004] La producción de etanol vía la reducción de ácidos alcanóicos y/o otros compuestos que contienen grupos carbonilo ha sido estudiada ampliamente, y se han mencionado en la literatura una variedad de combinaciones de catalizadores, soportes, y condiciones de operación. Durante la reducción del ácido alcanóico e.g., ácido acético, se forman otros compuestos con el etanol o se forman por reacciones colaterales. Estas impurezas y subproductos limitan la producción y la recuperación del etanol a partir de tales mezclas de reacción. Por ejemplo, durante la hidrogenación, se producen ésteres que junto con el etanol y/o el agua forman azeotropos, los cuales son difíciles de separar. Adicionalmente cuando la conversión es incompleta, el ácido que no reaccionó permanece en el producto crudo de etanol, el cual se debe retirar para recuperar el etanol.

. 000012

[0005] Por lo tanto, persiste la necesidad de mejorar los procesos de producción de etanol vía reducción de los ácidos alcanóicos cuyos productos de etanol crudo contienen algunas impurezas y subproductos.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0006] En una primera implementación, la presente invención está orientada a un proceso para producir etanol, que comprende la hidrogenación del ácido acético en presencia de un catalizador para formar etanol, en donde la hidrogenación tiene una selectividad para etanol de por lo menos 65% en donde el catalizador comprende un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de (i) un material soporte ácido seleccionado de el grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia, y mezclas de éstos, y (ii) un material soporte modificado con un modificador ácido.

[0007] En una segunda implementación, la presente invención se dirige a un proceso para producir etanol que comprende la hidrogenación del ácido acético en presencia de un primer catalizador para formar un producto intermediario que comprende etanol y ácido acético que no reacciona; y la hidrogenación del ácido acético que no reacciona en presencia de un segundo catalizador para formar etanol. El primer catalizador comprende un catalizador que contiene uno o más metales, un soporte silíceo, y por lo menos un modificador de soporte básico. El segundo catalizador comprende un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de (i) un material soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia, y mezclas de éstos, y (ii) un material soporte modificado con un modificador ácido.

000013

[0008] En una tercera implementación, la presente invención está orientada a un proceso para producir etanol, que comprende la hidrogenación del ácido acético en presencia de un primer catalizador y un segundo catalizador en un reactor para formar etanol. El primer catalizador puede estar en una primera región del reactor y el segundo catalizador puede estar en una segunda región del reactor, que está separada de la primera región del reactor. El primer catalizador comprende un catalizador que contiene uno o más metales, un soporte silíceo, y por lo menos un modificador de soporte básico. El segundo catalizador comprende un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de: (i) un material soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia, y mezclas de éstos, y (ii) un material soporte modificado con un modificador ácido.

[0009] En una cuarta implementación, la presente invención se dirige a un proceso para recuperar etanol, que comprende la hidrogenación de una corriente de ácido acético alimentada en un reactor que comprende un catalizador para formar un producto crudo de etanol. El catalizador comprende un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de (i) un material soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia, y mezclas de éstos, y (ii) un material soporte modificado con un modificador ácido. El proceso comprende separar por lo menos una parte del producto crudo de etanol en una primera columna en un primer destilado que contiene etanol, agua y acetato de etilo, y un primer residuo que contiene ácido acético; separar por lo menos una parte del primer destilado en una segunda columna en un segundo destilado que contiene acetato de etilo y un segundo residuo que contiene etanol y agua; retornar por lo menos una parte del segundo destilado al reactor; y separar por lo menos una parte del segundo

000014

residuo en una tercera columna en un tercer destilado que contiene etanol y un tercer residuo que contiene agua.

[0010] El modificador ácido usado en la en las implementaciones de la presente invención se selecciona preferiblemente del grupo que consiste de óxidos de los metales del grupo IVB, óxidos de los metales del grupo VB, óxidos de los metales del grupo VIB, óxidos de los metales del grupo VIIB, óxidos de los metales del grupo VIIIB, óxidos de aluminio, y mezclas de éstos.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

[0011] La invención se describe en detalle más adelante con referencia a los dibujos adjuntos en donde los mismos numerales designan partes similares.

[0012] La FIG. 1 es un diagrama esquemático de un sistema de hidrogenación de acuerdo con una implementación de la presente invención.

[0013] La FIG. 2A es un diagrama esquemático de una zona de reacción que tiene reactores duales de acuerdo con una implementación de la presente invención.

[0014] La FIG. 2B es un diagrama esquemático de una zona de reacción que tiene un reactor con dos regiones del reactor de acuerdo con otra implementación de la presente invención.

[0015] La FIG. 3 es una gráfica de conversión de ácido acético de acuerdo con un ejemplo de la presente invención.

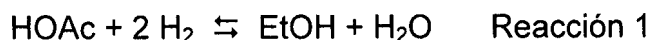
[0016] La FIG. 4 es una gráfica de conversión de ácido acético con diferentes catalizadores de acuerdo con un ejemplo de la presente invención.

000015

DESCRIPCIÓN DETALALDA DE LA INVENCION

[0017] La presente invención se relaciona con un proceso para producir etanol y un proceso para recuperar etanol a partir de un producto de crudo de etanol. El producto ácido acético crudo, en una implementación, se obtiene mediante un proceso de hidrogenación que comprende la hidrogenación del ácido acético en presencia de un catalizador ácido. En una implementación, el catalizador ácido comprende un primer metal sobre un soporte ácido. En una implementación, el catalizador ácido comprende un primer metal sobre un soporte y un modificador del soporte ácido.

[0018] Durante la hidrogenación del ácido acético, hay otras reacciones colaterales que producen impurezas y subproductos. También ocurre una reacción colateral principal que es una reacción de equilibrio entre el ácido acético/etanol y el acetato de etilo/agua. Las dos reacciones principales son:



[0019] La reacción 2 es reversible y la constante de equilibrio, K_{eq} está dada por la ecuación 1:

$$K_{eq} = \frac{k^2}{k^{-2}} = \frac{[\text{EtOAc}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HOAc}][\text{EtOH}]} \quad \text{Ecuación 1}$$

[0020] Generalmente, para producir etanol las condiciones de reacción favorecen la primera reacción sobre la segunda reacción, la cual consume etanol y aumenta el acetato de etilo en los subproductos en el producto crudo de etanol. En

000016

la publicación US. No. 2010/0197985, la totalidad de la cual se incorpora aquí por referencia, la primera reacción esta favorecida y se promueve mediante el uso de un catalizador que contiene un modificador básico.

[0021] En algunas implementaciones, la presente invención utiliza un catalizador ácido, el cual comprende preferiblemente un primer metal sobre un soporte ácido. Sin estar sujeto a la teoría, se cree que la segunda reacción se promueve en presencia de ácido. También en la fase de vapor, se cree que K_{eq} disminuye a temperaturas más altas. En las implementaciones de la presente invención, K_{eq} puede ser menor que 20, e.g., menor que 15 o menor que 12. Preferiblemente, K_{eq} puede ser menor que 6, e.g., menor que 4 o menor que 3. Como tal, el catalizador ácido aumenta las tasas de reacción de avance y retroceso para la reacción de equilibrio. En implementaciones en donde $K_{eq} > 1$, y bajo las condiciones de reacción que favorecen las conversiones altas de ácido acético, la selectividad para el etanol es sorprendente e inexplicablemente alta. La productividad de etanol también aumenta a conversiones altas. El aumento en la conversión y la selectividad para el etanol reducen ventajosamente la cantidad de subproductos en el producto crudo de etanol y, como resultado, se mejora la eficiencia de la recuperación del etanol.

[0022] Para los propósitos de la presente invención, el término "conversión" se refiere a la cantidad de ácido acético de la alimentación que se convierte en un producto diferente de ácido acético. La conversión se expresa como porcentaje en moles con base en el ácido acético de la alimentación. La selectividad se expresa como porcentaje en moles con base en el ácido acético convertido. Se deber entender que cada compuesto convertido a partir de ácido acético tiene una selectividad independiente y que la selectividad es independiente de la conversión.

000017

Por ejemplo, si 50% en moles del ácido acético convertido se convierte en etanol, la selectividad para etanol es 50%.

[0023] En la conversión baja de ácido acético e.g., menores de cerca de 50%, un catalizador ácido tiende a mostrar una selectividad mayor para acetato de etilo que para etanol. Así en algunas implementaciones de la presente invención, para producir etanol, la conversión del ácido acético preferiblemente es mayor de 70%, e.g., mayor que 80%, mayor que 90% o mayor que 95%.

[0024] En los procesos inventivos, la selectividad para etanol preferiblemente es mayor que 65%, e.g., al menos 70%, al menos 80%, al menos 85%, o al menos 90%. En las conversiones más bajas de ácido acético, de alrededor del 70%, la selectividad para el etanol puede ser aproximadamente del 30% al 40%. Preferiblemente, en la medida que aumenta la conversión del ácido acético también aumenta la selectividad para el etanol. Adicionalmente, la selectividad para el acetato de etilo puede ser baja, e.g., menor de 35%, menor de 30%, menor de 10%, o menor de 5%. Preferiblemente, el proceso de hidrogenación también tiene baja selectividad para productos indeseables, tales como metano, etano y dióxido de carbono. La selectividad para estos productos indeseables es preferiblemente menor de 4%, e.g., menor de 2% o menor de 1%. Más preferiblemente, estos productos indeseables no son fáciles de detectar en el producto crudo de etanol. La formación de alcanos puede ser baja. Idealmente menos de 2% del ácido acético que pasa sobre el catalizador se convierte en alcanos, e.g., menos de 1%, o menos de 0.5%.

[0025] Las implementaciones de la presente invención proporcionan una productividad aumentada de etanol en conversiones altas de ácido acético. Cuando la conversión del ácido acético preferiblemente es mayor de 90%, la

selectividad para etanol preferiblemente es por lo menos de 70%. La selectividad puede continuar aumentando en la medida que aumenta la conversión del ácido acético

[0026] El término "productividad" como se usa en este documento, se refiere a los gramos de un producto especificado, e.g., etanol, formado durante la hidrogenación por kilogramo de catalizador usado por hora. Se prefiere una productividad de por lo menos 200 gramos de etanol por kilogramo de catalizador por hora, e.g., por lo menos 400 o por lo menos 600. En términos de rangos, la productividad preferiblemente es 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.

[0027] Las implementaciones de la presente invención proporcionan un incremento de la productividad en la conversión de ácido acético. En el 70% o un grado mayor de conversión de ácido acético la productividad del etanol es por lo menos 350 gramos de etanol por kilogramo de catalizador por hora. La productividad puede continuar aumentando en la medida que aumenta la conversión del ácido acético.

[0028] La hidrogenación del ácido acético para formar etanol y agua se efectúa en presencia de un catalizador ácido. En una implementación, los catalizadores de hidrogenación comprenden un primer metal sobre un soporte ácido y opcionalmente uno o más de un segundo metal, un tercer metal o metales adicionales. El primero y segundo y tercer metales opcionales se pueden seleccionar del grupo que consiste de Grupo IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII de los metales de transición, un metal lantánido, un metal actínido o un metal seleccionado de cualquiera de los grupos IIIA, IVA, VA, y VIA. Las combinaciones preferidas de metal para algunas composiciones ejemplares de catalizador

incluyen platino/estaño, platino/rutenio, platino/renio, paladio/rutenio, paladio/renio, cobalto/paladio, cobalto/platino, cobalto/cromo, cobalto/rutenio, plata/paladio, cobre/paladio, níquel/paladio, oro/paladio, rutenio/renio, y rutenio/hierro. Los catalizadores ejemplares además se describen en la patente U.S. No. 7, 608,744 y las publicaciones U.S. Nos. 2010/0029995 y 2010/0197985, la totalidad de las cuales se incorpora aquí por referencia.

[0029] En una implementación ejemplar, el catalizador comprende un primer metal seleccionado del grupo que consiste de cobre, hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, titanio, zinc, 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 de platino y paladio. Cuando el primer metal comprende platino, se prefiere que el catalizador contenga platino en una cantidad menor de 5% en peso, e.g., menor de 3% en peso o menor de 1% en peso, debido a la alta demanda del platino.

[0030] Como se indicó anteriormente, opcionalmente el catalizador puede comprender además un segundo metal, el cual típicamente funcionaría como un promotor. Si está presente, el segundo metal se selecciona preferiblemente 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 de cobre, estaño, cobalto, renio, y níquel. Más preferiblemente el segundo metal se selecciona de estaño y renio.

[0031] 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

000020

una cantidad de 0.1 a 10% en peso, e.g., de 0.1 a 5% en peso, o de 0.1 a 3% en peso. El Segundo metal preferiblemente está presente en una cantidad de 0.1 y 20% en peso, e.g., de 0.1 a 10% en peso, o de 0.1 a 5% en peso. En una implementación, se puede reducir la carga del metal del catalizador ácido. Esto puede ser ventajoso para disminuir los costos asociados con el catalizador que tiene cargas de metal más altas. Así, en las implementaciones que tienen cargas reducidas de metal, el primer metal puede estar presente en cantidades de 0.1 a 1.7% en peso y el segundo metal puede estar presente en cantidades de 0.1 a 1.3% en peso. Para los catalizadores que comprenden dos o más metales, los dos o más metales pueden estar en aleación con otro o pueden comprender una solución de metales no aleados o mezcla.

[0032] Las relaciones preferidas de metal pueden variar dependiendo de los metales usados en el catalizador. En algunas implementaciones ejemplares, la relación molar del primer metal al segundo metal es de 10:1 a 1:10, e.g., de 4:1 a 1:4, de 2:1 a 1:2, de 1.5:1 a 1:1.5 o de 1.1:1 a 1:1.1. En una implementación para favorecer la selectividad para etanol donde el catalizador comprende platino y estaño, la relación molar Pt/Sn es preferiblemente de 0.4:0.6 a 0.6:0.4, e.g., de 0.45:0.55 a 0.55:0.45 o de cerca de 1:1. En otra implementación, para favorecer la selectividad para etanol en las implementaciones en donde el catalizador comprende renio y paladio, la relación molar Re/Pd es preferiblemente de 0.6:0.4 a 0.85:0.15, e.g., de 0.7:0.3 a 0.85:0.15, o una relación molar de cerca de 0.75:0.25.

[0033] El catalizador también puede comprender un tercer metal seleccionado de cualquiera de los metales listados anteriormente en conexión con el primero o segundo metal, siempre y cuando el tercer metal sea diferente del primero y segundo metales. En aspectos preferidos, el tercer metal se selecciona del grupo

000021

que consiste de 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., de 0.1 a 3% en peso, o de 0.1 a 2% en peso.

[0034] En adición al uno o más metales, el catalizador ácido inventivo, en algunas implementaciones, comprende además un material soporte ácido o un material soporte modificado. Un material soporte modificado comprende un material soporte y un modificador de soporte ácido. Un soporte ácido modificado ajusta la acidez del material de soporte. El peso total del material de soporte o material de soporte modificado, 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. En las implementaciones que usan un material soporte modificado, el catalizador puede comprender el modificador de soporte 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.

[0035] Los materiales soporte adecuados pueden incluir, por ejemplo, soportes estables a base de óxidos de metal o soportes a base de cerámica. Los materiales soporte preferidos incluidos se seleccionan del grupo que consiste de sílica, sílica/alúmina, metasilicato de calcio, sílica pirogénica, sílica de alta pureza, carbono, óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia, y mezclas de éstos. En una implementación preferida, el material soporte ácido puede ser usado para el catalizador. Los materiales soporte ácido se seleccionan del grupo que consiste de óxido de hierro, alumina, sílica/alumina, titania, zirconia, y mezclas de éstos.

000022

[0036] En la producción de etanol, el material soporte catalizador se puede modificar con un modificador de soporte. Preferiblemente los materiales soporte de catalizador que son básicos o neutros tales como sílica, metasilicato, sílica pirogénica, sílica de alta pureza, carbono, o mezclas de estos se modifican con un modificador de soporte ácido. Los materiales de soporte ácido también se pueden modificar con un modificador de soporte ácido. En algunas implementaciones, el modificador de soporte ácido ajusta el material de soporte aumentando el número o la disponibilidad de sitios ácidos. Los sitios ácidos promueven la tasa cinética del equilibrio de esterificación. Preferiblemente el modificador de soporte es un modificador ácido que tiene una baja volatilidad o no es volátil. Los modificadores adecuados de soporte ácido se puede seleccionar del grupo que consiste de óxidos de metales del grupo IVB, óxidos de metales del grupo VB, óxidos de metales del grupo VIB, óxidos de metales del grupo VIIB, óxidos de metales del grupo VIIIB, óxidos de aluminio y mezclas de éstos. Los modificadores de soporte ácido incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste de TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 , y Sb_2O_3 . Los modificadores de soporte ácidos preferidos incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste de TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , y Al_2O_3 . El modificador ácido también puede incluir WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Bi_2O_3 .

[0037] En un aspecto preferido de la presente invención, el catalizador ácido comprende:

- (i) Un primer metal que comprende un metal del grupo VIII,
- (ii) Un segundo metal que comprende cobre, molibdeno, estaño, cromo, hierro, cobalto, vanadio, tungsteno, paladio, platino, lantano, cerio, manganeso, rutenio, renio, oro, y níquel, y

(iii) Un soporte ácido que comprende un material de soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia, y mezclas de éstos.

[0038] El soporte ácido además puede comprender un modificador de soporte ácido

[0039] En otro aspecto preferido de la presente invención, el catalizador ácido comprende:

(i) Un primer metal que comprende un metal del grupo VIII,

(ii) Un segundo metal que comprende cobre, molibdeno, estaño, cromo, hierro, cobalto, vanadio, tungsteno, paladio, platino, lantano, cerio, manganeso, rutenio, renio, oro, y níquel, y

(iii) Un soporte ácido que comprende un material soporte y un modificador de soporte ácido.

[0040] Un material de soporte de sílica preferido es SS61138 de Área Superficial Alta (HSA) vehículo catalizador de Sílica de Saint-Gobain NorPro. La Sílica Saint-Gobain NorPro SS61138 contiene aproximadamente 95 % en peso de sílica de área superficial alta; un área de superficie de cerca de $250 \text{ m}^2/\text{g}$; un diámetro de poro mediano de cerca de 12 nm; un volumen promedio de poro de $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ medido por porosimetría de intrusión de mercurio y una densidad de empaquetado de cerca de 0.352 g/cm^3 (22 lb/ft^3).

[0041] Un material soporte preferido de sílica/alúmina es el de esferas de sílica KA-160 (Sud Chemie) que tiene un diámetro nominal de cerca de 5 mm, una densidad de cerca de 0.562 g/ml , una absorptividad de cerca de $0.583 \text{ g H}_2\text{O/g}$ de

. 000024

soporte, un área superficial de cerca de 160 a 175 m²/g, y un volumen de poro de cerca de 0.68 ml/g

[0042] Como podrá ser apreciado por aquellos versados en el arte, los materiales soporte se seleccionan de tal manera que el sistema catalizador sea adecuadamente activo, selectivo y robusto bajo las condiciones de proceso empleadas en la formación de etanol.

[0043] Los metales de los catalizadores se pueden dispersar a través del soporte, recubriendo la superficie externa del soporte (cáscara de huevo), o decorando sobre la superficie del soporte.

[0044] Las composiciones adecuadas de catalizador para uso con la presente invención están hechas preferiblemente por la impregnación a través del metal del soporte modificado, aunque se pueden emplear otros procesos tales como la deposición de vapor químico. Tales técnicas de impregnación se describen en la patente US. No. 7, 608,744, las publicaciones U.S. Nos. 2010/0029995, y 2010/0197985, la totalidad de las cuales se incorpora en este documento por referencia.

[0045] Las implementaciones de la invención pueden incluir una variedad de configuraciones de reactor que usan un reactor de lecho fijo o un reactor de lecho fluidizado, como podrá apreciar fácilmente alguien versado en el arte. En muchas de las implementaciones de la presente invención, se puede utilizar un reactor "adiabático"; es decir hay pequeña o ninguna necesidad de plomería interna a través de la zona de reacción para agregar o retirar calor. En otras implementaciones, se puede utilizar un reactor o reactores de flujo radial, o se puede emplear una serie de reactores con o sin intercambio de calor, enfriamiento,

. 000025

o introducción de material de alimentación adicional. Alternativamente, se puede usar una cubierta y un reactor de tubo suministrados con un medio que transfiere calor. En muchos casos la zona de reacción puede estar dispuesta en un único recipiente o en series de recipientes con intercambiadores de calor entre ellos.

[0046] En las implementaciones preferidas, el catalizador se emplea en un reactor de lecho fijo, e.g., en la forma de una tubería o tubo, en donde los reactivos, típicamente en la forma de vapor, se pasan sobre o a través del catalizador. Se pueden emplear otros reactores, tales como reactores de lecho fluido o lecho efervescente. En algunos casos, los catalizadores de hidrogenación se pueden usar en unión con un material inerte para regular la caída de presión de la corriente del reactivo a través del lecho del catalizador y el tiempo de contacto de los compuestos que reaccionan con las partículas del catalizador.

[0047] 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 300°C, o de 250°C a 300°C. La presión puede estar en el rango de 10 KPa a 3000 KPa (cerca de 1.5 a 435 psi), e.g., de 50 KPa a 2300 KPa, o de 100 KPa a 1500 KPa. Los reactivos se pueden alimentar al reactor a una velocidad especial horaria de gas (GHSV), de más de 500 hr⁻¹, e.g., mayor de 1000 hr⁻¹, mayor de 2500 hr⁻¹ o aún mayor de 5000 hr⁻¹. En términos de rangos 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.

[0048] La hidrogenación opcionalmente se lleva a cabo a una presión suficiente justo para superar la caída de presión a través del lecho catalítico a la GHSV

seleccionada, aunque no existe ningún impedimento para el uso de presiones más altas quedando entendido que se puede experimentar caída considerable de presión a través del lecho del reactor a velocidades espaciales altas, e.g., 5000 hr^{-1} o 6,500 hr^{-1} .

[0049] 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 hidrógeno a ácido acético sea mayor de 2:1, e.g., mayor que 4:1 o mayor que 8:1.

[0050] El tiempo de contacto o residencia también puede variar ampliamente dependiendo de variables tales como la cantidad de ácido acético, el catalizador, el reactor, la temperatura y la presión. Tiempos de contacto típicos están en el rango de una fracción de segundo a mas de varias horas cuando se usa un sistema de catalizador diferente al del lecho fijo, con tiempos de contacto preferidos, por lo menos para las reacciones en fase de vapor, de 0.1 a 100 segundos, e.g., de 0.3 a 80 segundos y de 0.4 a 30 segundos.

[0051] Las materias primas, ácido acético e hidrógeno, usados en conexión con el proceso de ésta invención se pueden derivar de cualquier fuente adecuada incluyendo gas natural, petróleo, carbón, biomasa, y, así sucesivamente. Como ejemplos, el ácido acético se puede producir vía carbonilación del metanol, oxidación del acetaldehído, oxidación del etileno, fermentación oxidativa, 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

000027

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 U.S. No. 6, 232,352, 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 también se puede usar para hacer el hidrógeno que se puede utilizar en conexión con ésta invención.

[0052] Los procesos de carbonilación del metanol adecuados para la producción de ácido acético se describen en las Patentes U.S. Nos. 7,208,624, 7,115,772, 7,005,541, 6,657,078, 6,627,770, 6,143,930, 5,599,976, 5,144,068, 5,026,908, 5,001,259, y 4,994,608, la divulgación de las cuales se incorpora aquí por referencia. Opcionalmente, la producción del etanol puede estar integrada con tales procesos de carbonilación del metanol.

[0053] La Patente U.S. No. RE 35,377, 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 hidro-gasificación 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. La Patente U.S. No. 5,821,111, 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, divulgación de las cuales se incorpora aquí por referencia.

[0054] En una implementación opcional, el ácido acético alimentado a la reacción de hidrogenación también puede contener otros ácidos carboxílicos y anhídridos, así como también acetaldehído y acetona. Preferiblemente una corriente de alimentación adecuada de ácido acético contiene uno o más de los compuestos seleccionados del grupo que consiste de ácido acético, anhídrido acético, acetaldehído, acetato de etilo, y mezclas de éstos. Estos otros compuestos también se pueden hidrogenar en los procesos de la presente invención. En algunas implementaciones, la presencia de ácidos carboxílicos, tales como ácido propanóico o su anhídrido, pueden ser benéficas en la producción de propanol.

[0055] Alternativamente, el ácido acético en forma de vapor se puede tomar directamente como un producto crudo a partir del recipiente de destello de una unidad de carbonilación de la clase descrita en la Patente U.S. No. 6, 657,078, 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.

000029

[0056] El ácido acético se puede vaporizar a la temperatura de la reacción, después de lo cual el ácido acético vaporizado se puede alimentar junto con hidrógeno en un estado no diluido o diluido con un gas relativamente inerte como vehículo, tal como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono y los similares. Para la corrida de las 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. En una implementación el ácido acético se puede vaporizar en el punto de ebullición del ácido acético a la presión particular, y luego el ácido acético vaporizado además se puede calentar a la temperatura de entrada del reactor. En otra implementación, el ácido acético se transfiere al estado de vapor pasando hidrógeno, gas de reciclo, u otro gas adecuado, o mezclas de éstos a través del ácido acético a una temperatura por debajo del punto de ebullición del ácido acético, con lo cual la humidificación del gas vehículo con los vapores de ácido acético, seguida por el calentamiento de los vapores mezclados hasta la temperatura de entrada al reactor. Preferiblemente, el ácido acético se transfiere al vapor pasando hidrógeno y/o gas de reciclo a través del ácido acético a una temperatura de, o por debajo de 125°C seguido de calentamiento de la corriente gaseosa combinada a la temperatura de entrada al reactor.

[0057] En varias implementaciones, el producto crudo de etanol producido por el proceso de hidrogenación, antes de cualquier proceso subsiguiente, tal como purificación y separación contendrá típicamente el ácido acético que no reaccionó, etanol y agua. Como se usa en este documento el término "producto crudo de etanol" se refiere a cualquier composición que contiene desde 5 hasta 70% en peso de etanol y desde 5 hasta 35% en peso de agua. En algunas implementaciones ejemplares el producto crudo de etanol contiene etanol en una cantidad de 5% en peso a 70% en peso, e.g., de 10% en peso a 60% en peso, o de 15% en peso a 50% en peso, con base en el peso total del producto crudo de

000030

etanol. Preferiblemente el producto crudo de etanol contiene por lo menos 10% en peso de etanol, por lo menos 15% en peso de etanol o por lo menos 20% en peso de etanol. El producto de crudo de etanol típicamente además contendrá ácido acético que no reaccionó, dependiendo de la conversión, por ejemplo, en una cantidad de menos de 90% en peso, e.g., menos de 80% en peso o menos de 70% en peso. En términos de rangos, el ácido acético que no reaccionó está preferiblemente de 0 a 90% en peso, e.g., de 5 a 80% en peso, de 15 a 70% en peso, de 20 a 70% en peso o de 25 a 65% en peso. Como se forma agua en el proceso de reacción, generalmente el agua estará presente en el producto crudo de etanol, por ejemplo, en cantidades en el rango de 5 a 35% en peso, e.g., de 10 a 30% en peso o de 10 a 26% en peso. El acetato de etilo también se puede producir durante la hidrogenación del ácido acético o por medio de reacciones colaterales y puede estar presente, por ejemplo, en cantidades en el rango de 0 a 20% en peso, e.g., de 0 a 15% en peso, de 1 a 12% en peso o de 3 a 10 % en peso. El acetaldehído también se puede producir por reacciones colaterales y puede estar presente, por ejemplo, en cantidades en el rango de 0 a 10% en peso, e.g., de 0 a 3% en peso, de 0.1 a 3% en peso o de 0.2 a 2% en peso. Otros componentes tales como, por ejemplo, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, alcanos y dióxido de carbono, si son detectables, en conjunto pueden estar presente en cantidades menores de 10% en peso, e.g., de menos de 6% en peso o menos 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. Las implementaciones ejemplares de los rangos de composición del etanol crudo se suministran en la Tabla 1.

000031

TABLA 1

COMPOSICIONES DEL PRODUCTO DE ETANOL CRUDO

Componente	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)
Etanol	5 a 70	10 a 70	15 a 70	25 a 70
Ácido Acético	0 a 80	0 a 50	0 a 25	0 a 10
Agua	5 a 35	5 a 30	10 a 30	10 a 26
Acetato de Etilo	0 a 30	0 a 20	0 a 15	0 a 10
Acetaldehído	0 a 10	0 a 3	0.1 a 3	0.2 a 2
Otros	0.1 a 10	0.1 a 6	0.1 a 4	--

[0058] La FIG. 1 muestra un sistema de hidrogenación 100 adecuado para la hidrogenación de ácido acético y la separación de etanol de la mezcla de reacción cruda de acuerdo con una implementación de la invención. El sistema 100 comprende la zona de reacción 101 y de destilación 102. La zona de reacción 101 comprende el reactor 103, la línea de alimentación de hidrógeno 104 y la línea de alimentación de ácido acético 105. La zona de destilación 102 comprende el flasher 106, la primera columna 107, la segunda columna 108, y la tercera columna 109. El hidrógeno y el ácido acético se alimentan al vaporizador 110 mediante las líneas 104 y 105, respectivamente, para crear una corriente de alimentación del vapor en la línea 111 que se dirige al reactor 103. En una implementación, las líneas 104 y 105 se pueden combinar y unir para alimentar el vaporizador 110, e.g., en una corriente que contiene tanto hidrógeno como ácido acético. La temperatura de la corriente de alimentación de vapor en la línea 111 es preferiblemente de 100°C a 350°C, e.g., de 120°C a 310°C o de 150°C a 300°C. Cualquier alimentación que no esté vaporizada se retira del vaporizador 110, como se muestra en la FIG. 1 y se puede reciclar al mismo. En adición, aunque la FIG. 1 muestra que la línea 101 está dirigida a la parte superior del reactor 103, la línea puede estar dirigida al lado, a la parte superior o al fondo del reactor 103. Otras modificaciones y componentes adicionales para la zona de reacción 101 se describen más adelante en las FIGS 2A y 2B.

000032

[0059] El reactor 103 contiene el catalizador que se usa en la hidrogenación del ácido carboxílico, preferiblemente ácido acético, en una implementación, una o más camas de guardia (no se muestran) se pueden utilizarse para proteger el catalizador de venenos o impurezas indeseables contenidas en la alimentación o en las corrientes de retorno/reciclo. Tales camas de guardia se pueden emplear en las corrientes de vapor o líquido. Los materiales adecuados de las camas de guardia son conocidos en el arte e incluyen, por ejemplo, carbono, sílica, alúmina, cerámica, o resinas. En un aspecto los medios de la cama de guardia tienen la función de atrapar especies particulares tales como azufre o halógenos. Durante el proceso de hidrogenación, se retira una corriente de producto crudo de etanol, preferiblemente de manera continua, del reactor 103 vía la línea 102. La corriente de producto crudo de etanol se puede condensar y alimentar al flasher 106, el cual, a su vez proporciona una corriente de vapor y una corriente de líquido. El flasher 106, en una implementación, opera preferiblemente a una temperatura de 50°C a 500°C, e.g., de 70°C a 400°C o de 100°C a 350°C. En una implementación, la presión del flasher 106 preferiblemente es de 50 KPa a 2000 KPa, e.g., de 75 KPa a 1500 KPa o de 100 a 1000 KPa. En una implementación preferida la temperatura y la presión del flasher son similares a la temperatura y la presión del reactor 103.

[0060] La corriente de vapor que sale del flasher 106 puede contener hidrógeno e hidrocarburos, los cuales se pueden purgar y/o retornar a la zona de reacción 101 vía la línea 113. Como se muestra en la FIG. 1 la parte retornada de la corriente de vapor pasa a través del compresor 114 y se combina con el hidrógeno alimentado y co-alimenta al vaporizador 110.

[0061] El líquido del flasher 106 se extrae y bombea como una composición de alimentación vía la línea 115 al lado de la primera columna 107, también referida

000033

como la columna de separación de ácido. Los contenidos de la línea 115 típicamente serán sustancialmente similares al producto obtenido directamente del reactor, y puede, de hecho, caracterizarse también como producto crudo de etanol. Sin embargo, la composición de la alimentación en la línea 115 preferiblemente no tiene sustancialmente hidrógeno, dióxido de carbono, metano o etano, los cuales se retiran del flasher 106. Los componentes ejemplares del líquido en la línea 115 se suministran en la Tabla 2, se debe entender que la línea del líquido 115 puede contener otros componentes, no listados, como componentes en la alimentación.

TABLA 2
COMPOSICIÓN DE LA ALIMENTACIÓN

	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)
Etanol	5 a 70	10 a 70	25 a 70
Acido Acético	< 80	0 a 50	0 a 10
Agua	5 a 35	5 a 30	10 a 26
Acetato de Etilo	< 30	0.001 a 20	1 a 10
Acetaldehído	< 10	0.001 a 3	0.1 a 3
Acetal	< 5	0.001 a 2	0.005 a 1
Acetona	< 5	0.0005 a 0.05	0.001 a 0.03
Otros Esteres	< 5	< 0.005	< 0.001
Otros Éteres	< 5	< 0.005	< 0.001
Otros Alcoholes	< 5	< 0.005	< 0.001

[0062] Las cantidades indicadas como menos de (<) en las Tablas a lo largo de la presente solicitud preferiblemente no están presentes y si están presentes pueden estar en cantidades traza o en cantidades menores de 0.0001% en peso.

[0063] Los "otros ésteres" en la Tabla 2 pueden incluir, pero no se limitan a, propionato de etilo, acetato de metilo, acetato de isopropilo, acetato de n-propilo, acetato de n-butilo, o mezclas de éstos. Los "otros éteres" en la Tabla 2, pueden incluir pero no se limitan a dietileter, metiletileter, isobutiletileter o mezclas de éstos. Los "otros alcoholes" en la Tabla 2 pueden incluir, pero no se limitan a, metanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol o mezclas de éstos. En una

000034

implementación, la composición de la alimentación, e.g., en la línea 115 puede comprender propanol, e.g., isopropanol, y/o n-propanol, en una cantidad de 0.001 a 0.1% en peso, de 0.001 a 0.05% en peso o de 0.001 a 0.03% en peso. Se debe entender que estos otros componentes se pueden llevar a través de cualquiera de las corrientes de destilado o de residuo descritas aquí y no se describirán más en este documento a menos que se indique otra cosa.

[0064] En una implementación, la conversión de ácido acético puede ser mayor de 95%, y el producto crudo de etanol en la línea 115 puede contener menos de 5% en peso ácido acético. En tales implementaciones, la columna de separación de ácido 107 se puede omitir y la línea 115 se puede introducir directamente a la segunda columna 108, también referida en este documento como una columna de ligeros.

[0065] En la implementación mostrada en la FIG. 1A, la línea 115 se introduce en la parte inferior de la primera columna 107, e.g., en la mitad inferior o en el tercio inferior. En la primera columna 107, el ácido acético que no reacciona, una parte del agua, y otros componentes pesados, si están presentes, se retiran de la composición en la línea 115 y se sacan preferiblemente de manera continua, como residuo. Algo o todo el residuo se puede retornar y/o reciclar de nuevo a la zona de reacción 101 vía la línea 116. La primera columna 107 también forma un destilado de cabeza, el cual se saca en la línea 117, y el cual se puede condensar y someter a reflujo, por ejemplo, en una relación de 10:1 a 1:10, e.g., de 3:1 a 1:3 o de 1:2 a 2:1.

[0066] Cualquiera de las columnas 107, 108 o 109 puede comprender cualquier columna de destilación que pueda hacer separación y/o purificación. Las columnas preferiblemente comprenden columnas de bandeja que tienen de 1 a 150

000035

bandejas, e.g., de 10 a 100 bandejas, de 20 a 95 bandejas o de 30 a 75 bandejas. Las bandejas pueden ser bandejas de tamiz, bandejas de válvula fija, bandejas de válvula móvil, o cualquier otro diseño adecuado conocido en el arte. En otras implementaciones, se puede usar una columna empacada. Se puede emplear para las columnas empacadas, empaque estructurado o empaque al azar. Las bandejas o empacados se pueden disponer en una columna continua o se pueden disponer en dos o más columnas de tal manera que el vapor de la primera sección entre a la segunda sección a la vez que el líquido de la segunda sección entra a la primera sección, etc.

[0067] Los condensadores asociados y los recipientes de separación de líquido que se pueden emplear con cada una de las columnas de destilación pueden ser de cualquier diseño convencional y están simplificados en la FIG. 1. Como se muestra en la FIG. 1, se puede suministrar calor a la base de cada columna o a la corriente que circula por el fondo a través de un intercambiador de calor o una caldera. También se pueden usar otros tipos de calderas tales como calderas internas en algunas implementaciones, el calor que se suministra a las calderas se puede generar por cualquier generador de calor durante el proceso que está integrado con las calderas o desde una fuente externa tal como otro proceso químico que genera calor o una caldera. Aunque se muestran en la FIG. 1 un reactor y un flasher, se pueden usar reactores adicionales, flasher, condensadores, elementos de calentamiento, y otros componentes en las implementaciones de la presente invención. Como se reconocerá por aquellos versados en el arte, también se pueden combinar y emplear varios condensadores, bombas, compresores, calderas, tanques, válvulas, conectores, recipientes de separación, etc., normalmente empleados para llevar a cabo procesos químicos en el proceso de la presente invención.

[0068] Las temperaturas y las presiones empleadas en cualquiera de las columnas pueden variar. De manera práctica, generalmente se emplearán presiones de 10 KPa a 3000 KPa en estas zonas, aunque en algunas implementaciones se pueden emplear presiones menores que la atmosférica así como también presiones superiores a la atmosférica. Las temperaturas dentro de las diferentes zonas normalmente oscilarán en el rango entre los puntos de ebullición de la composición retirada como el destilado y la composición retirada como el residuo. Se reconocerá por aquellos versados en el arte que la temperatura en un sitio dado en una columna de destilación operando depende de la composición del material en ese sitio y de la presión de la columna. En adición, las tasas de alimentación pueden variar dependiendo del tamaño del proceso de producción y, si se describe, puede estar referida genéricamente en términos de relaciones en peso de la alimentación.

[0069] Cuando se opera la columna 107 bajo presión atmosférica estándar la temperatura del residuo que sale en la línea 116 de la columna 107 es preferiblemente de 95°C a 120°C, e.g., de 105°C a 117°C o de 110°C a 115°C. La temperatura del destilado que sale en la línea 117 de la columna 107 es preferiblemente de 70°C a 110°C, e.g., de 75°C a 95°C o de 80°C a 90°C. en otras implementaciones la presión de la primera columna 107 puede estar en el rango de 0.1 KPa a 510 KPa, e.g., de 1 KPa a 475 KPa o de 1 KPa a 375 KPa. Los componentes ejemplares de las composiciones del destilado y del residuo para la primera columna 107 se suministran en la Tabla 3 más adelante. También se deberá entender que el destilado y el residuo pueden contener otros componentes, no listados, tales como componentes en la alimentación. Por conveniencia, el destilado y el residuo de la primera columna también se pueden referir como el "primer destilado" o "primer residuo". Los destilados o residuos de las otras columnas también se pueden referir con los modificadores numéricos

similares (segundo, tercero, etc.,) con el propósito de distinguirlos unos de otros, pero tales modificadores no serán constituidos como requerimientos de cualquier orden de separación particular.

TABLA 3

PRIMERA COLUMNA

	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)
<u>Destilado</u>			
Etanol	5 a 75	10 a 70	25 a 70
Agua	10 a 40	15 a 35	20 a 35
Acido Acético	< 2	0.001 a 0.5	0.01 a 0.2
Acetato de Etilo	< 60	0 a 20	0 a 10
Acetaldehído	< 10	0.001 a 5	0.01 a 4
Acetal	< 0.1	< 0.1	< 0.05
Acetona	< 0.05	0.001 a 0.03	0.01 a 0.025
<u>Residuo</u>			
Acido Acético	60 a 100	70 a 95	85 a 92
Agua	< 30	1 a 20	1 a 15
Etanol	< 1	< 0.9	< 0.07

[0070] Como se muestra en la Tabla 3 sin que esté ligado a la teoría, se ha descubierto sorprendente e inesperadamente que cuando se detecta cualquier cantidad de acetal en la alimentación ésta se introduce a la columna de separación de ácido (primera columna 107), el acetal parece descomponerse en la columna tal que cantidades menores o aún no detectables están presentes en el destilado y/o el residuo.

[0071] Dependiendo de las condiciones de reacción, el producto crudo etanol que sale del reactor 103 en la línea 112 puede contener etanol., ácido acético (no convertido), acetato de etilo, y agua. Después de la salida del reactor 103 puede ocurrir una reacción de equilibrio no catalizada entre los componentes contenidos en el producto crudo de etanol hasta que se agregan al flasher 106 y/o la primera columna 107. Esta reacción de equilibrio tiende a conducir el producto crudo de

000038

etanol a un equilibrio entre etanol/ácido acético y acetato de etilo/agua, como se muestra más adelante (reacción 2)



[0072] En el evento que el producto crudo de etanol se almacene temporalmente, e.g., en un tanque de permanencia, antes de dirigirlo a la zona de destilación 102, se pueden encontrar tiempos de residencia extendidos. Generalmente los tiempos de residencia más largos entre la zona de reacción 101 y la zona de destilación 102, generan mayor grado de formación de acetato de etilo. Por ejemplo, cuando el tiempo de residencia entre la zona de reacción 101 y la zona de destilación 102 es mayor de 5 días, se forma significativamente más acetato de etilo a expensas del etanol. Por lo tanto, los tiempos de residencia más cortos entre la zona de reacción 101 y la zona de destilación 102 generalmente se prefieren con el propósito de maximizar la cantidad de etanol formado. En una implementación, un tanque de permanencia, (no mostrado), se incluye entre la zona de reacción 101 y la zona de destilación 102 para almacenar temporalmente el componente líquido de la línea 115 hasta por 5 días. e.g., hasta 1 día, o hasta 1 hora. En una implementación preferida no se incluye el tanque de permanencia y los líquidos condensados se alimentan directamente a la primera columna de destilación 107. En adición la tasa a la cual ocurre la reacción no catalizada puede aumentar en la medida que se aumenta la temperatura del producto crudo de etanol, e.g., en la línea 115. Estas tasas de reacción pueden ser particularmente problemáticas a temperaturas que exceden los 30°C, e.g., que exceden los 40°C o que exceden los 50°C. Así, en una implementación, la temperatura de los componentes líquidos en la línea 115 o en el tanque opcional de permanencia se mantienen a una temperatura menor de 40°C, e.g., menor de 30°C o menor de 20°C. Se pueden usar uno o más dispositivos de enfriamiento para reducir la temperatura del líquido en la línea 115.

000039

[0073] Como se discutió anteriormente, se puede incluir un tanque de permanencia no mostrado entre la zona de reacción 101 y la zona de destilación 102 para almacenar temporalmente el componente líquido de la línea 115, por ejemplo de 1 a 24 horas, opcionalmente a una temperatura de cerca de 21°C, y que corresponde a una formación de acetato de etilo de 0.01 % en peso a 1.0 % en peso respectivamente. Adicionalmente, la tasa a la cual ocurre la reacción no catalizada puede aumentar en la medida que la temperatura del producto crudo de etanol se incrementa. Por ejemplo, cuando la temperatura del producto crudo de etanol en la línea 115 aumenta de 4°C a 21°C, la tasa de formación de acetato de etilo puede aumentar de cerca de 0.01 % en peso por hora a cerca de 0.005 % en peso por hora. Por lo tanto, en una implementación, la temperatura de los componentes líquidos en la línea 115 o en el tanque opcional de permanencia se mantiene a temperaturas menores de 21°C, e.g., menor de 4°C o menor de -10°C.

[0074] En adición, ahora se ha descubierto que la reacción de equilibrio descrita anteriormente también puede favorecer la formación de etanol en la región superior de la primera columna 107.

[0075] El destilado, e.g., de la corriente de cabeza, de la columna 107 opcionalmente se condensa y se somete a reflujo como se muestra en la FIG. 1, preferiblemente, en una relación de reflujo de 1:5 a 10:1. El destilado en la línea 117 contiene preferiblemente etanol, acetato de etilo y agua, junto con otras impurezas, las cuales pueden ser difíciles de separar debido a la formación de azeotropos binarios y terciarios.

[0076] El primer destilado en la línea 117 se introduce a la segunda columna 108, también referida como la "columna de ligeros", preferiblemente en la parte

000040

media de la columna 108, e.g., en la mitad de la mitad o la parte media del tercio. Como un ejemplo cuando se utiliza una columna con 25 bandejas en una columna sin extracción de agua, la línea 117 se introduce en la bandeja 17. En una implementación, la segunda columna 108 puede ser una columna extractora de destilación. En tales implementaciones se adiciona un agente de extracción tal como agua a la segunda columna 108. Si tal el agente de extracción comprende agua y se puede obtener de una fuente externa o de una línea interna de retorno/reciclo de una o más de las otras columnas como la vía opcional de la línea 121'.

[0077] La segunda columna 108, puede ser una columna de bandeja o una columna empacada. En una implementación, la segunda columna 108 es una columna que tiene de 5 a 70 bandejas, e.g., de 15 a 50 bandejas o de 20 a 45 bandejas.

[0078] Aunque la temperatura y la presión de la segunda columna 108 pueden variar, cuando a presión atmosférica la temperatura de la segunda salida de residuo de la línea 118 de la segunda columna 108 es preferiblemente de, 60°C a 90°C, e.g., de 70°C a 90°C o de 80°C a 90°C. La temperatura de la segunda salida de destilado en la línea 120 de la segunda columna 108 es preferiblemente de 50°C a 90°C, e.g., de 60°C a 80°C o de 60°C a 70°C. La columna 108 puede operar a presión atmosférica. En otras implementaciones, la presión de la segunda columna 108 puede estar en el rango de 0.1 KPa a 510 KPa, e.g., de 1 KPa a 475 KPa o de 1 KPa a 375 KPa. Las componentes ejemplares de las composiciones para el destilado y el residuo de la segunda columna 108 se suministran en la Tabla 4 más adelante. Se debe entender que el destilado y el residuo también pueden contener otros componentes no listados, tales como, componentes en la alimentación.

000041

TABLA 4

SEGUNDA COLUMNA

	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)
<u>Destilado</u>			
Acetato de etilo	10 a 90	25 a 90	50 a 90
Acetaldehído	1 a 25	1 a 15	1 a 8
Agua	1 a 25	1 a 20	4 a 16
Etanol	< 30	0.001 a 15	0.01 a 5
Acetal	< 5	0.001 a 2	0.01 a 1
<u>Residuo</u>			
Agua	30 a 70	30 a 60	30 a 50
Etanol	20 a 75	30 a 70	40 a 70
Acetato de etilo	< 3	0.001 a 2	0.001 a 0.5
Ácido acético	< 0.5	0.001 a 0.3	0.001 a 0.2

[0079] La relación en peso de etanol en el segundo residuo a etanol en el segundo destilado, es preferiblemente por lo menos de 3:1, e.g., por lo menos 6:1, por lo menos 8:1, por lo menos 10:1 o por lo menos 15:1. La relación en peso del acetato de etilo en el segundo residuo al acetato de etilo en el segundo destilado preferiblemente es menos de 0.4:1, e.g., menos de 0.2:1 o menos de 0.1:1. En las implementaciones que usan una columna extractora con agua como agente extractante como la segunda columna 108, la relación en peso de acetato de etilo en el segundo residuo al acetato de etilo en el segundo destilado se aproxima a cero.

[0080] Como se muestra, el Segundo residuo del fondo de la segunda columna 108, que contiene etanol y agua, se alimenta vía la línea 118 a la tercera columna 109, también referida como, la "columna de producto". Más preferiblemente, el segundo residuo en la, línea 118 se introduce en la parte más baja de la tercera columna 109, e.g., la mitad más baja o el tercio más bajo. La tercera columna 109 recupera etanol, el cual preferiblemente esta sustancialmente puro, diferente del contenido de agua azeotrópica, como el destilado en la línea 119. El destilado de

000042

la tercera columna 109 preferiblemente se somete a reflujo como se muestra en la FIG. 1A, por ejemplo, en una relación de reflujo de 1:10 a 10:1, e.g., de 1:3 a 3:1 o de 1:2 a 2:1. El tercer residuo en la línea 121, que contiene preferiblemente primariamente agua, preferiblemente se elimina del sistema 100 o se puede retornar parcialmente a cualquier parte del sistema 100. La tercera columna 109 preferiblemente es una columna de bandeja como se describió anteriormente y opera preferiblemente a presión atmosférica. La temperatura de la salida del tercer destilado en la línea 119 de la tercera columna 109 preferiblemente es de 60°C a 110°C, e.g., de 70°C a 100°C o de 75°C a 95°C. La temperatura de la salida del tercer residuo de la tercera columna 109 preferiblemente es de 70°C a 115°C, e.g., de 80°C a 110°C o de 85°C a 105°C, cuando la columna se opera a presión atmosférica. Composiciones ejemplares de los componentes del destilado y del residuo de la tercera columna 109 se suministran en la Tabla 5 a continuación. Se debe entender que el destilado y el residuo también pueden contener otros componentes, no listados, tales como los componentes en la alimentación.

TABLA 5

TERCERA COLUMNA

	Conc. (.%en peso)	Conc. (%en peso)	Conc. (% en peso)
<u>Destilado</u>			
Etanol	75 a 96	80 a 96	85 a 96
Agua	< 12	1 a 9	3 a 8
Ácido acético	< 1	0.001 a 0.1	0.005 a 0.01
Acetato de etilo	< 5	0.001 a 4	0.01 a 3
<u>Residuo</u>			
Agua	75 a 100	80 a 100	90 a 100
Etanol	< 0.8	0.001 a 0.5	0.005 a 0.05
Acetato de etilo	< 1	0.001 a 0.5	0.005 a 0.2
Ácido acético	< 2	0.001 a 0.5	0.005 a 0.2

[0081] Cualquiera de los compuestos que son llevados por el proceso de destilación desde la alimentación o el producto crudo de la reacción permanecen generalmente en el tercer destilado en cantidades de menos de 0.1 % en peso,

000043

con base en el peso total de la composición del tercer destilado, e.g., menos de 0.05 % en peso o menos de 0.02 % en peso. En una implementación, una o más de las corrientes laterales pueden eliminar impurezas de cualquiera de las columnas 107, 108 y/o 109 en el sistema 100. Preferiblemente por lo menos un corriente lateral se usa para eliminar impurezas de la tercera columna 109. Las impurezas se pueden purgar y/o retener dentro del sistema 100.

[0082] El tercer destilado en la línea 119 además se puede purificar par dar una corriente de producto de etanol anhidro. i.e., "etanol anhidro terminado," utilizando uno o más de los sistemas adicionales de separación, tales como por ejemplo, columnas de destilación (e.g., una columna de terminado o tamices moleculares).

[0083] Retornando a la segunda columna 108, el destilado en la línea 120 preferiblemente se somete a reflujo como se muestra en la FIG. 1, por ejemplo, a una relación de reflujo de 1:10 a 10:1, e.g., a 1:5 a 5:1 o de 1:3 a 3:1. En una implementación, todo o una parte del destilado de la segunda columna 108 se puede reciclar a la zona de reacción 101 vía la línea 120. Como se muestra en la FIG. 1, todo o una parte del destilado se puede reciclar al reactor 103, como se muestra por la línea 120, y se puede co-alimentar con el ácido acético de la línea de alimentación 105. En una implementación, el acetato de etilo en la línea 120 no se acumula en la zona de reacción 101 y/o en la zona de destilación 102 debido a la presencia del catalizador que consiste de un soporte ácido. Debido al aumento de la cinética de la reacción de equilibrio, las implementaciones de la presente invención pueden procesar acetato de etilo en la alimentación y/o en la corriente de reciclo. Así, debido al aumento de la cinética, el acetato de etilo reciclado en la línea 120 se puede convertir en etanol, o el acetato de etilo generado puede ser igual al acetato de etilo convertido así que se alcanzará cierto estado estacionario relativamente rápido y permanecerá constante la concentración del acetato de

000044

etilo reciclado; sin que se acumule el circuito de reciclo. Una parte del destilado de la segunda columna 108 se puede purgar vía la línea 122. Opcionalmente, el segundo destilado en la línea 120 además se puede purificar para eliminar impurezas, tales como acetaldehído, usando una o más columnas adicionales (no se muestran) antes de que se devuelvan o retornen a la zona de reacción, como se describe en el co-anexo Solicitud U.S. No. 12/852,269, la totalidad de la cual se incorpora aquí por referencia.

[0084] Las FIGS. 2A y 2B muestran zonas modificadas de reacción 130 y 140 respectivamente. Como se discutió anteriormente, algunas implementaciones de la presente invención pueden usar múltiples reactores. En la zona de reacción 130 de la FIG. 2A, se alimenta una corriente de alimentación de vapor 111 al primer reactor 131. El efluente del reactor 133 se alimenta al segundo reactor 132. Preferiblemente, el efluente del reactor 133 consiste de etanol y ácido acético que no reaccionó y puede tener una composición como la descrita anteriormente en la Tabla 1. Opcionalmente, reaccionantes frescos (no se muestran) se pueden alimentar al segundo reactor 132. El producto de etanol crudo 134 del Segundo reactor se alimenta al flasher 106. Con propósitos de ilustración la FIG. 2A muestra dos reactores. En otras implementaciones, sin embargo pueden haber más de dos reactores, e.g., más de tres o más de cuatro. Cada uno de los reactores, 131 y 132 de la fig. 2 A operan en las condiciones de reacción establecidas anteriormente.

[0085] En la zona de reacción 140 de la FIG. 2B, se alimenta una corriente de alimentación de vapor 111 al reactor 141 que consiste de múltiples regiones de reacción. El reactor 141 consiste de por lo menos una primera región de reacción 142 y una segunda región de reacción 143. Cada región puede tener un catalizador diferente. La primera región de reacción 142 y la segunda región de reacción 143 pueden estar separadas en el reactor 141 como se muestra en la

000045

FIG. 2B. En otras implementaciones, la primera región de reacción 142 y la segunda región de reacción 143 se superponen y los respectivos catalizadores se pueden dispersar entre las regiones. El producto crudo de etanol 144 del reactor 141, e.g., la segunda región del reactor 143, se puede alimentar al flasher 106. Las regiones 142 y 143 operan en las condiciones de reacción establecidas anteriormente.

[0086] En implementaciones preferidas, se pueden usar diferentes catalizadores en cada una de las zonas de reacción 130 de los reactores en la FIG. 2B o en cada una de las regiones de reacción en las zonas de reacción 140 mostradas en la FIG. 2B. Los diferentes catalizadores pueden tener diferentes metales y/o diferentes soportes. En implementaciones preferidas, el catalizador en el primer reactor 131 o en la primera región del reactor 142 puede ser un catalizador de cobalto como se describe en la Patente U.S. No. 7, 608,744, un catalizador de platino/estaño como se describe en la Publicación U.S. No. 2010/0029995, o un catalizador metálico que consiste de un modificador básico como se describe en la Publicación U.S. No. 2010/0197959, la totalidad de las cuales se incorpora aquí por referencia.

[0087] En algunas implementaciones, el catalizador en el primer reactor 131 o en la región del primer reactor 142 es un catalizador básico. Los catalizadores metálicos adecuados que consisten de un modificado básico incluyen aquellos que tienen un primer metal y un segundo metal opcional. Estos metales pueden ser los mismos que los descritos anteriormente con respecto de los catalizadores soportados ácidos de la presente invención. Preferiblemente, el primer metal es un metal del Grupo VIII, seleccionado del grupo que consiste de hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. El segundo metal opcional se puede seleccionar preferiblemente del Grupo que consiste de cobre, estaño,

000046

cobalto, renio y níquel. El catalizador puede consistir de 0.1 a 10 % en peso del primer metal y de 0.1 a 10 % en peso del segundo metal.

[0088] Los materiales adecuados para soporte pueden incluir, por ejemplo, soportes basados en óxidos estables de metal o soportes basados en cerámica. Los soportes preferidos incluyen soportes silíceos tales como sílica, sílica/alúmina, silicato del Grupo IIA tal como metasilicato de calcio. Sílica pirogénica, sílica de alta pureza, y mezclas de éstos. Otros soportes pueden incluir, pero no se limitan a, óxido de hierro, alúmina, titania, zirconia, óxido de magnesio, carbono, grafito, carbón grafitizado de alta área superficial, carbones activados y mezclas de éstos.

[0089] El soporte del catalizador se puede modificar con un modificador de soporte. Preferiblemente, el modificador de soporte es un modificador básico que tiene una baja volatilidad o que no es volátil. Tales modificadores básicos, por ejemplo, se pueden seleccionar del grupo que consiste de: (i) óxidos alcalino-térreos, (ii) óxidos de metales alcalinos, (iii) metasilicatos de metales alcalino-térreos, (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. Además de los óxidos y de los metasilicatos, se pueden usar otros tipos de modificadores que incluyen nitratos, nitritos, acetatos, y lactatos. Preferiblemente, el modificador de soporte se selecciona del grupo que consiste de óxidos y metasilicatos de sodio, potasio, magnesio, calcio, escandio, itrio y zinc, como también mezclas de cualquiera de los anteriores. Preferiblemente el modificador de soporte es silicato de calcio y más preferiblemente metasilicato de calcio (CaSiO_3). Si el modificador de soporte consiste de metasilicato de calcio, se prefiere que por lo menos una parte del metasilicato de calcio este en forma cristalina. En implementaciones preferidas que usan un modificador de soporte básico, el modificador de soporte básico 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.

[0090] El catalizador ácido de la presente invención se usa preferiblemente en el segundo reactor 132 o en la segunda región del reactor 143. En una implementación ejemplar, el primer reactor 131 o la primera región del reactor 142 pueden contener un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3\text{-Pt-Sn}$, y el segundo reactor 133 o el segundo reactor 143 pueden contener un catalizador de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Pt-Sn}$. En implementaciones alternativas, el catalizador ácido se puede usar en el primer reactor 131 o en la primera región del reactor 142.

[0091] La conversión de ácido acético en el primer reactor 131 o en la primera región del reactor 142 puede ser relativamente más baja que la del segundo reactor 132 o la de la segunda región del reactor 143 respectivamente. La conversión de ácido acético del primer reactor 131 o de la primera región de reacción 142 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%. En una implementación, la conversión de ácido acético en el primer reactor 131 o en la primera región del reactor es de 142 es de 10% a 80% y es más baja que la conversión del ácido acético que no reaccionó en el segundo reactor 132 o en la segunda región del reactor 143. En un segundo reactor 132 o en la segunda región del reactor 143, la conversión del ácido acético que no reaccionó se puede aumentar en por lo menos 70%, e.g., por lo menos 80% o por lo menos 90%. Ventajosamente, una conversión más baja de ácido acético en el primer reactor 131 o en la primera región del reactor 142 permite que el ácido que no reaccionó del primer reactor 131 o de la primera región del reactor 142 se hidrogene en el segundo reactor 132 o en la segunda región del reactor 143 sin adicionar ácido acético fresco.

000048

[0092] La selectividad total para el etanol de los reactores duales mostrados en la FIG. 2A y/o en las regiones duales del reactor mostradas en la FIG. 2B pueden ser por lo menos 65%, e.g., por lo menos 70%, por lo menos 80%, por lo menos 85%, o por lo menos 90%. El acetato d etilo, que se puede producir en el primer reactor 131 o en la primera región del reactor 142 se puede consumir en el segundo reactor 132 o en la segunda región del reactor 143.

Etanol terminado

[0093] La composición del etanol terminado obtenido por los procesos de la presente invención preferiblemente comprende de 75 a 96 % en peso de etanol, e.g., de 80 a 96 % en peso o de 85 a 96 % en peso etanol, con base en el peso total de la composición de etanol terminado. En la Tabla 6, se proporcionan rangos ejemplares de composición de etanol terminado.

TABLA 6			
COMPOSICIONES DE ETANOL TERMINADO			
Componente	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)	Conc. (% en peso)
Etanol	75 a 96	80 a 96	85 a 96
Agua	< 12	1 a 9	3 a 8
Ácido acético	< 1	0.001 a 0.1	0.005 a 0.01
Acetato de etilo	< 5	0.001 a 4	0.01 a 3
Acetal	< 0.05	< 0.01	< 0.005
Acetona	< 0.05	< 0.01	< 0.005
Isopropanol	< 0.5	< 0.1	< 0.05
n-propanol	< 0.5	< 0.1	< 0.05

[0094] La composición del etanol terminado de la presente invención preferiblemente comprende muy bajas cantidades, e.g., menos de 0.5 % en peso, de otros alcoholes, tales como metanol, butanol, isobutanol, alcohol isoamílico y otros alcoholes C₄-C₂₀. En una implementación, la cantidad de isopropanol en el etanol terminado es de 80 a 1,000 ppm en peso, e.g., de 95 a 1,000 ppm en peso,

000049

de 100 a 700 ppm en peso, o de 150 a 500 ppm en peso. En una implementación, la composición del etanol terminado esta sustancialmente libre de acetaldehído y puede contener menos de 8 ppm en peso de acetaldehído, e.g., menos de 5 ppm en peso o menos de 1 ppm en peso.

[0095] La composición del etanol terminado producido por las implementaciones de la presente invención se puede usar en una variedad de aplicaciones que incluyen combustibles, solventes, materias primas químicas, productos farmacéuticos y limpiadores, sanitizadores, transporte o consumo para hidrogenación. En las aplicaciones en combustibles, la composición del etanol terminado se puede mezclar con gasolina para los motores de los vehículos tales como automóviles, botes y pequeños aviones con motor de pistón. En las aplicaciones diferentes de combustibles, la composición de etanol terminado se puede usar como solvente para artículos de tocador y preparaciones cosméticas, detergentes, desinfectantes, recubrimientos, tintas y productos farmacéuticos. La composición del etanol terminado también se puede usar como un solvente de procesamiento en los procesos de manufactura para productos medicinales preparaciones de alimentos, colorantes, sustancias fotoquímicas y procesamiento de látex.

[0096] La composición del etanol terminado también se puede usar como materia prima química para producir otros productos químicos tales como vinagre, acrilato de etilo, acetato de etilo, etileno, glicol-éteres, etilaminas, aldehídos, y alcoholes superiores, especialmente butanol. En la producción de acetato de etilo, la composición del alcohol terminado se puede esterificar con ácido cético o hacerla reaccionar con acetato de polivinilo. La composición del etanol terminado se puede deshidratar para producir etileno, se puede emplear cualquiera de los catalizadores de deshidratación conocidos para deshidratar el etanol tal como los que se describen en los co-anexos de las Solicitudes U.S. No. 12/221,137 y No.

000050

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. Preferiblemente, la zeolita tiene un diámetro de poro de por lo menos cerca de 0.6 nm, y 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.

[0097] Con el propósito que la invención divulgada aquí se pueda entender más eficientemente se suministran a continuación los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

[0098] El ácido acético se hidrogenó en presencia de un catalizador ácido que contiene $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (10t. % en peso)-Pt(1.6 % en peso)-Sn(1.0% en peso). Se hicieron 2 corridas con este catalizador en un reactor a 200 psig, 250°C. La primera corrida fue a 4500 hr^{-1} GHSV, y la segunda corrida fue a 2200 hr^{-1} GHSV. En la FIG. 3, los cálculos teóricos para K_{eq} de 4 y para una K_{eq} de 12. Como se indica en la FIG. 3, la cantidad de acetato de etilo en la conversión más baja de ácido acético es mayor que la del etanol. Sin embargo, en conversiones más altas de ácido acético la cinética de la reacción de equilibrio, sorprendentemente conduce a un contenido más bajo de acetato de etilo y a un aumento del contenido de etanol. La Tabla 7 resume los resultados.

000051

Tabla 7				
Corrida	GHSV	HOAc Conversión	Selectividad (% mol)	
			EtOH	EtOAc
1	4500 hr ⁻¹	71.9%	58.8%	40.6%
2	2200 hr ⁻¹	92.9%	79.2%	20.4%

Ejemplo 2

[0099] El ácido acético se hidrogenó en presencia de un catalizador ácido que contiene SiO₂-TiO₂(10% en peso)-Pt(1.6% en peso)-Sn(1.0% en peso) y un catalizador ácido que contiene SiO₂-Al₂O₃(7 % en peso)-Pt(1.6.%e en peso)-Sn(1.0 % en peso). Cada hidrogenación se realizó varias veces con diferentes niveles de conversión de ácido acético. Los resultados se comparan en la FIG. 4. En conversiones más bajas, el catalizador SiO₂-Al₂O₃(7% en peso)-Pt(1.6 % en peso)-Sn(1.0 % en peso) mostró selectividad aumentada para etanol. Sin embargo, en conversiones más altas, el catalizador SiO₂-TiO₂(10% en peso)-Pt(1.6 % en peso)-Sn(1.0 % en peso) mostró selectividad similar para etanol. En adición, sorprendente e inesperadamente, la productividad del catalizador ácido en conversiones altas de ácido acético mostró mejora significativa.

Ejemplo 3

[0100] El catalizador ácido que contiene SiO₂-Al₂O₃(7 % en peso)-Pt(1.6 % en peso)-Sn(1.0% en peso) del ejemplo 2 también se usó para hidrogenar ácido acético en algunas corridas con las siguientes condiciones de reacción diferentes que aparecen en la Tabla 8.

Tabla 8						
Corrida	Presión	Temperatura	GHSV	Conversión de HOAc	Selectividad (% en mol)	
					EtOH	EtOAc
1	200 psig	250°C	4500 hr ⁻¹	87.5	65.8	33.4
2	200 psig	250°C	2200 hr ⁻¹	93.4	81.4	18.0
3	250 psig	300°C	4500 hr ⁻¹	94.3	75.4	20.8
4	250 psig	300°C	1300 hr ⁻¹	97.3	89.2	7.2

000052

[0101] Mientras que la invención se ha descrito con detalle, las modificaciones dentro del espíritu y alcance de la invención serán fácilmente claras para aquellos versados en el arte. En vista de la discusión anterior, el conocimiento relevante en el arte y las referencias discutidas anteriormente conectadas con los antecedentes y la Descripción Detallada, las Divulgaciones, de las cuales se incorporan aquí todas por referencia. Además, se debe entender que los aspectos de la invención y las partes de varias implementaciones y varias características dichas más adelante y/o en las reivindicaciones adjuntas, se pueden combinar o intercambiar bien sea en su totalidad o en parte. En las descripciones anteriores de las diversas implementaciones, aquellas implementaciones que se refieren a otra implementación pueden combinarse apropiadamente con otras implementaciones como lo apreciará alguien versado en el arte. Además, aquellos de ordinario versados en el arte apreciarán que la descripción anterior es solamente a manera de ejemplo y no pretende limitar la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir etanol, que comprende hidrogenar ácido acético en presencia de un catalizador para formar etanol, en donde la hidrogenación tiene una selectividad para etanol de por lo menos 65%, donde el catalizador contiene un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de:

Un material soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia y mezclas de éstos, y

Un material soporte modificado con un modificador ácido.

2. El proceso de la reivindicación 1, donde el material soporte se selecciona del grupo que consiste de sílica, sílica/alúmina, metasilicato de calcio, sílica pirogénica, sílica de alta pureza, carbono, óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia, y mezclas de éstos.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el modificador ácido se selecciona del grupo que consiste de óxidos de los metales del grupo IVB, óxidos de los metales del grupo VB, óxidos de los metales del grupo VIB, óxidos de los metales del grupo VIIB, óxidos de los metales del grupo VIIIB, óxidos de aluminio, y mezclas de éstos.

4. El proceso de la reivindicación 1, en donde el modificador ácido se selecciona del grupo que consiste de TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , B_2O_3 , P_2O_5 , y Sb_2O_3 .

5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el modificador ácido se selecciona del grupo que consiste de WO_3 , MoO_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MnO_2 , CuO , Co_2O_3 , Bi_2O_3 .
6. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende de 0.1 % en peso a 50 % en peso del modificador ácido.
7. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende de 25 en peso a 99 % en peso del material de soporte.
8. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende de 25% en peso a 99 % en peso del material de soporte ácido.
9. El proceso de la reivindicación 1, en donde el primer metal se selecciona del grupo que consiste de los Grupo IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, o VIIIB de los metales de transición, un metal lantánido, un metal actínido, o un metal de cualquiera de los Grupos IIIA, IVA, VA, o VIA.
10. El proceso de la reivindicación 1, en 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.
11. El proceso de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende de 0.1 a 25 % en peso del primer metal.
12. El proceso de la reivindicación 11, en donde el catalizador además comprende un segundo metal diferente del primer metal.

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde el primer metal es platino y el segundo metal es estaño.
14. El proceso de la reivindicación 13, en 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, en donde el primer metal es paladio y el segundo metal es renio.
16. El proceso de la reivindicación 15, en 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, en 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, en donde el catalizador comprende de 0.1 a 10 % en peso del segundo metal.
19. El proceso de la reivindicación 1, en donde por lo menos se convierte 70% de ácido acético.
20. El proceso de la reivindicación 1, en donde la hidrogenación tiene una selectividad para acetato d etilo de menos de 35%.

21. El proceso de la reivindicación 1, en donde la hidrogenación se realiza en fase de vapor a una temperatura de 125°C a 350°C, una presión de 10 KPa a 3000 KPa, y la relación molar de hidrógeno a ácido acético es mayor de 4:1.

22. Un proceso para producir etanol que comprende

La hidrogenación del ácido acético en presencia de un primer catalizador para formar un producto intermedio que consiste de etanol y ácido acético que no reacciona; y

La hidrogenación del ácido acético que no reaccionó en presencia de un segundo catalizador para formar etanol, donde el segundo catalizador comprende un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de

Un material soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia y mezclas de éstos, y

Un material soporte modificado con un modificador ácido.

23. El proceso de la reivindicación 22, en donde la hidrogenación del ácido acético se realiza en un primer reactor y la hidrogenación del ácido acético que no reacciona se hace en un segundo reactor.

24. El proceso de la reivindicación 23, en donde por lo menos 10% del ácido acético se convierte en el primer reactor, y por lo menos 70% del ácido acético que no reacciona se convierte en el segundo reactor.

25. Un proceso para producir etanol, que comprende

La hidrogenación del ácido acético en presencia de un primer catalizador y un segundo catalizador en un reactor para producir etanol, en donde el segundo catalizador comprende un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de:

000057

Un material de soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia y mezclas de éstos, y

Un material soporte modificado con un modificador ácido.

26. El proceso de la reivindicación 25, en donde el primer catalizador está en la primera región del reactor y el segundo catalizador está en la segunda región del reactor, en donde la primera zona y la segunda zona están separadas.

27. El proceso de las reivindicaciones 22 o 25, en donde el primer catalizador comprende un catalizador que comprende uno o más metales, un soporte silíceo, y por lo menos un modificador de soporte básico.

28. El proceso de la reivindicación 26, en donde por lo menos el modificador de soporte básico se selecciona del grupo que consiste de (i) óxidos de metales alcalino-térreos, (ii) óxidos de metales alcalinos, (iii) metasilicatos de metales alcalino-térreos, (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.

29. El proceso de la reivindicación 26, en donde el soporte silíceo se selecciona del grupo que consiste de sílica, sílica/alúmina, metasilicato de calcio, sílica pirogénica, sílica de alta pureza y mezclas de éstos..

30. Un proceso para recuperar etanol, que comprende

La hidrogenación de una corriente de alimentación del ácido acético en un reactor que comprende un catalizador para formar un producto crudo de etanol, en donde el catalizador comprende un primer metal sobre un soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de

000058

Un material de soporte ácido seleccionado del grupo que consiste de óxido de hierro, alúmina, sílica/alúminas, titania, zirconia y mezclas de éstos, y

Un material de soporte modificado con un modificador ácido;

Separar por lo menos una parte del producto crudo de etanol en una primera columna en un primer destilado que comprende etanol, agua y acetato de etilo, y un primer residuo que comprende ácido acético;

Separar por lo menos una parte del primer destilado en una segunda columna en un segundo destilado que comprende acetato de etilo y un segundo residuo que comprende etanol y agua;

Retornar por lo menos una parte del segundo destilado al reactor; y

Separar por lo menos una parte del segundo residuo en una tercera columna en un tercer destilado que comprende etanol y un tercer residuo que comprende agua.

31. El proceso de la reivindicación 33, en donde la corriente de alimentación del ácido acético comprende uno o más de los compuestos seleccionados del grupo que consiste de ácido acético, anhídrido acético, acetaldehído, acetato de etilo y mezclas de éstos.

32. El proceso de la reivindicación 33, en donde por lo menos una parte del producto crudo de etanol comprende ácido acético.

33. El proceso de la reivindicación 33, que además comprende retornar directa o indirectamente por lo menos una parte del primer residuo al reactor, donde el primer residuo comprende de 60 a 100 % en peso de ácido acético, con base en el peso total del primer residuo.

000059

34. El proceso de la reivindicación 33, en donde el segundo destilado comprende de 10 a 90 % en peso de acetato de etilo.

000060

000061

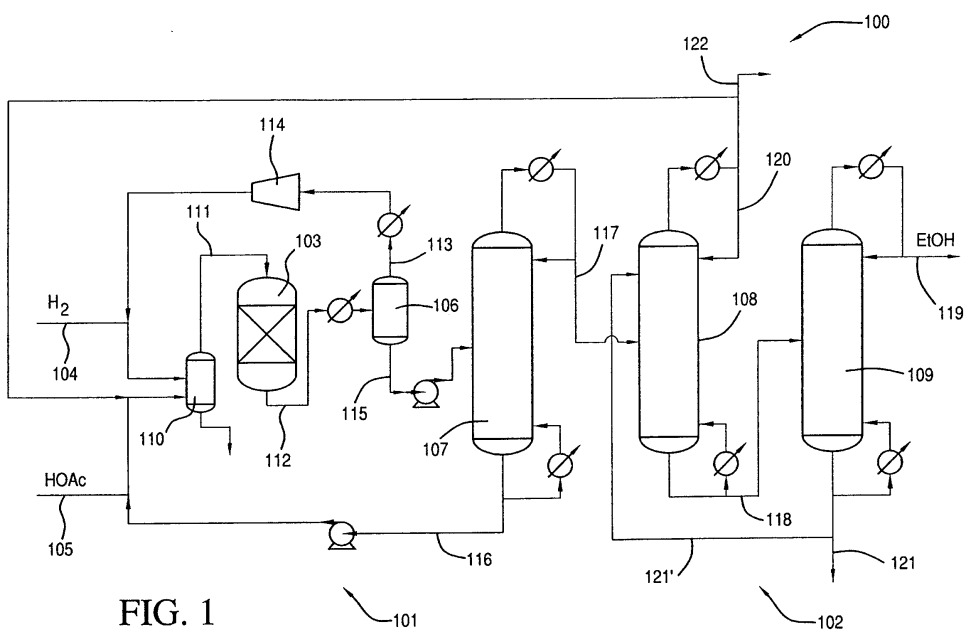
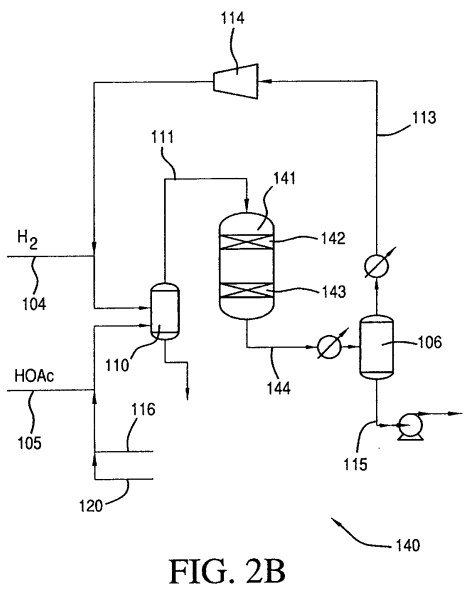
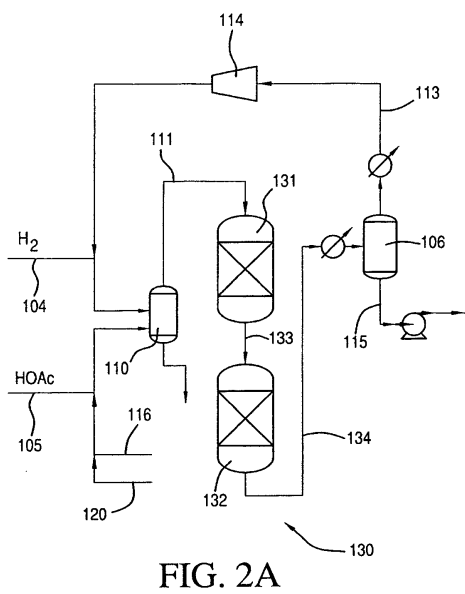


FIG. 1

1/4

000062



000063

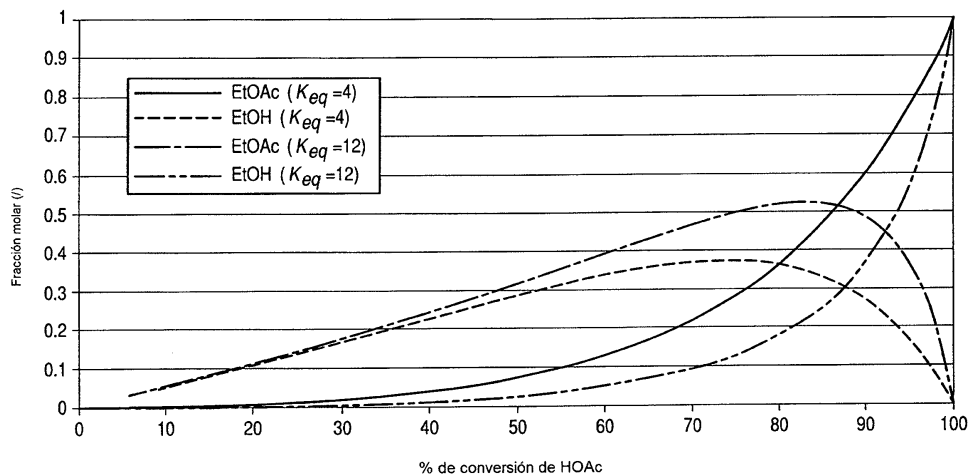


FIG. 3

000000

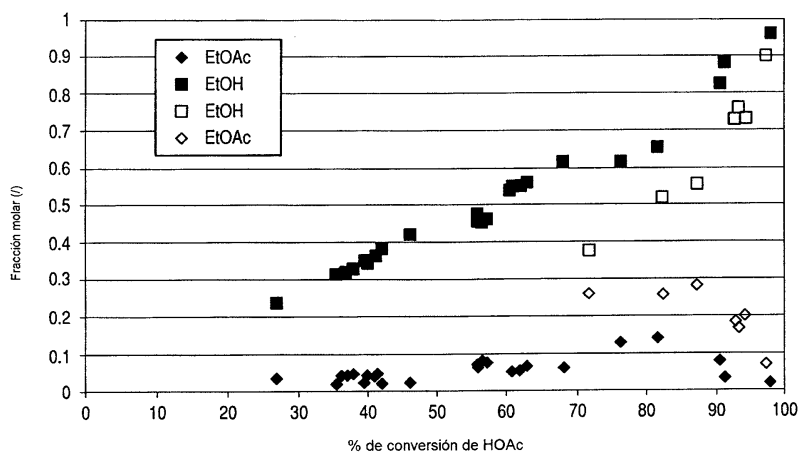


FIG. 4

WO 2011/056597 A2

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)
(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
12 May 2011 (12.05.2011)



(10) International Publication Number
WO 2011/056597 A2

- (51) International Patent Classification:
B01J 23/00 (2006.01)
- (21) International Application Number:
PCT/US2010/054136
- (22) International Filing Date:
26 October 2010 (26.10.2010)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
12/588,727 26 October 2009 (26.10.2009) US
12/698,947 2 February 2010 (02.02.2010) US
12/699,024 2 February 2010 (02.02.2010) US
61/300,815 2 February 2010 (02.02.2010) US
61/332,696 7 May 2010 (07.05.2010) US
61/332,699 7 May 2010 (07.05.2010) US
12/852,227 6 August 2010 (06.08.2010) US
12/852,269 6 August 2010 (06.08.2010) 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): JEVTIC, Radmila [RS/US]; 4300 Bay Area Blvd., Apt. #1324, Houston, Texas 77058 (US). JOHNSTON, Victor J. [US/US]; 3234 Pleasant Cove Court, Houston, Texas 77059 (US). WARNER, R. Jay [US/US]; 3507 East Pine Brook Way, Houston, Texas 77062 (US). WEINER, Heiko [DE/US]; 4827 Baywood Drive, Pasadena, Texas 77059 (US).
- (74) Agents: FREDLAKE, Keith 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report (Rule 48.2(g))

(54) Title: PROCESS FOR MAKING ETHANOL FROM ACETIC ACID USING ACIDIC CATALYSTS

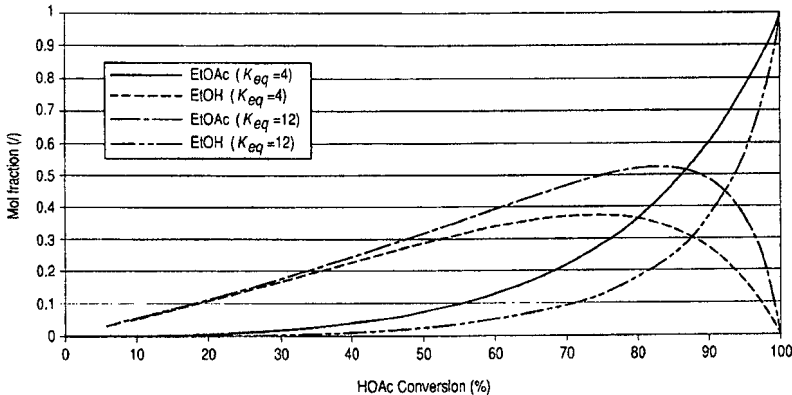


FIG. 3

(57) Abstract: A process for selective formation of ethanol from acetic acid by hydrogenating acetic acid in the presence of a catalyst comprises a first metal on an acidic support. The acidic support may comprise an acidic support material or may comprise an support having an acidic support modifier. The catalyst may be used alone to produced ethanol via hydrogenation or in combination with another catalyst. In addition, the crude ethanol product is separated to obtain ethanol.

000065



No. 12-067988-00000-0000

Fecha: 2012-04-25 14:44:21

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 379 FASENACIONALII

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 65

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	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 ☐