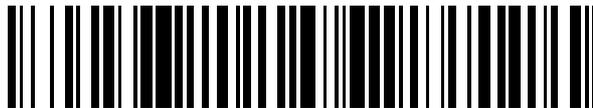


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 888**

21 Número de solicitud: 201490109

51 Int. Cl.:

**C07C 29/151** (2006.01)

**C07C 29/32** (2006.01)

**C07C 31/08** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**31.05.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**01.04.2015**

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

**01.07.2015**

Fecha de la concesión:

**14.04.2016**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**21.04.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARJONA ANTOLÍN, Ricardo;  
SANZ YAGÜE, Juan Luis;  
VICENTE GARCÍA, Ana Isabel;  
PEÑA GÓMEZ, Yolanda;  
OLLERO DE CASTRO, Pedro;  
VIDAL BARRERO, Fernando;  
VILLANUEVA PERALES, Ángel;  
PORTILLO CRESPO, M<sup>a</sup> Ángeles y  
LADRÓN DE GUEVARA VIDAL, Francisco**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO CATALÍTICO DE OBTENCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS**

57 Resumen:

Procedimiento catalítico de obtención de etanol a partir de gas de síntesis.

La presente invención describe un procedimiento de obtención de etanol en una sola etapa a partir de gas de síntesis, que comprende el uso de un catalizador multimetálico azufrado y más específicamente, algunos de los catalizadores descritos en las solicitudes de patente WO2011/029973 y WO2011/029974.

ES 2 532 888 B1

## **PROCEDIMIENTO CATALÍTICO DE OBTENCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE GAS DE SÍNTESIS**

### **DESCRIPCIÓN**

5

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de etanol a partir de gas de síntesis en el que se emplea un catalizador multimetálico azufrado. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la ingeniería química.

### **10 ESTADO DE LA TÉCNICA**

15

El uso del etanol y las mezclas de etanol con gasolina como combustible se está incrementando en la actualidad, especialmente en países como Brasil o Estados Unidos. Dicho uso supone una menor dependencia de los países productores de petróleo así como un menor impacto medioambiental, especialmente cuando el etanol se ha obtenido de una fuente de biomasa. El etanol para su uso como combustible procede de fermentación de azúcares, a partir de diferentes materias primas vegetales como cereales o caña de azúcar. Para su uso como químico se obtiene mediante la hidrogenación catalítica de etileno con ácido sulfúrico como catalizador. También puede ser obtenido a partir de acetileno. Las principales plantas productoras de etanol derivado del petróleo se encuentran en Estados Unidos, Europa y Sudáfrica.

20

25

Otra fuente de obtención de etanol es la conversión catalítica de gas de síntesis. Este gas es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono tales como hulla, carbón, naftas o biomasa, que contiene cantidades variables de monóxido de carbono e hidrógeno. En la solicitud de patente US2009/0018371 se describe un proceso catalítico de obtención de alcoholes de cadena corta a partir de gas de síntesis, en el que en una primera etapa se obtiene metanol y en una segunda etapa etanol. En el documento WO2010/068318 se describe un método de obtención de etanol en varias etapas a partir de biomasa en el que se utiliza un catalizador metálico de Mo/Co/S.

30

35

El desarrollo de catalizadores ha sido de gran importancia para la mejora de procesos de síntesis de etanol, permitiendo incrementar los rendimientos y disminuir los tiempos de reacción, y como consecuencia reducir los costes de estos procesos industriales. En las solicitudes de patente WO2011/029973 y WO2011/029974 se describe un procedimiento de

obtención de un catalizador multimetálico de Co/Mo azufrado cuyo uso en un proceso de conversión de gas de síntesis incrementa la selectividad de la reacción a alcoholes superiores y la productividad de etanol.

5 Teniendo en cuenta el probable incremento en el uso de etanol como combustible o como aditivo en gasolinas, es importante desarrollar procedimientos de obtención de etanol cada vez más eficientes.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

10

La presente invención describe un procedimiento de obtención de etanol en una sola etapa a partir de gas de síntesis y en el que se emplea un catalizador multimetálico azufrado. Este catalizador se selecciona de entre los descritos en las solicitudes de patente internacional WO2011/029973 y WO2011/029974 y permite la síntesis de etanol en una sola etapa.

15

Sorprendentemente, los inventores han conseguido obtener buenos rendimientos de obtención de etanol a partir de gas de síntesis mediante un proceso de una sola etapa, respecto a los procesos descritos en el estado de la técnica en los que se realizan varias etapas. Esta simplificación del proceso supone una clara ventaja a la hora de ponerlo en práctica a escala industrial, puesto que requiere un menor número de componentes y, por tanto, instalaciones más sencillas.

20

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento catalítico de síntesis de etanol a partir de gas de síntesis que comprende los siguientes pasos:

25

a) suministrar una corriente inicial de gas de síntesis a un reactor que comprende un catalizador multimetálico azufrado;

b) separar los productos líquidos obtenidos en el paso (a) en al menos una corriente que comprende el gas de síntesis no reaccionado, metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas y otra corriente que comprende los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y

30

c) recircular la corriente que comprende el gas de síntesis no reaccionado, el metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas, donde la cantidad de gas de síntesis no reaccionado que se recircula es entre el 70 y el 95% en peso del gas de síntesis no reaccionado separado en el paso (b);

caracterizado porque se lleva a cabo en una sola etapa.

35

El recirculado de la corriente que comprende el gas de síntesis no reaccionado, el metano, CO<sub>2</sub> olefinas y parafinas establece unas nuevas condiciones de operación que mejoran el comportamiento intrínseco del catalizador aumentando la producción de alcoholes por kilogramo de CO alimentado.

5

Este catalizador multimetalico azufrado se selecciona de entre los descritos en las solicitudes de patente WO2011/029973 y WO2011/029974 y preferiblemente los descritos en los ejemplos I, II, III y IV de WO2011/029973 y en el ejemplo I de WO2011/029974.

10

En una realización preferida, el procedimiento de la invención además comprende un paso (d) en la que se realiza un recirculado del metanol procedente de la corriente que comprende los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15

En una realización más preferida, se realiza un reformado de la corriente que comprende el gas de síntesis no reaccionado, el CO<sub>2</sub>, metano, olefinas y parafinas, previo al recirculado. El reformado catalítico se realiza mediante el empleo de procesos conocidos por un experto en la materia como pueden ser, pero sin limitarse a, SMR (reformado con vapor), ATR (reformado autotérmico) o la POX (oxidación parcial) de la corriente de gas de síntesis previo al recirculado.

20

En todas las realizaciones la corriente de gas de síntesis suministrada en el paso (a) es previamente filtrada. Con el filtrado se eliminan los carbonilos que se forman del contacto del CO con los aceros comerciales de las tuberías y equipos. Estos carbonilos desactivarían el catalizador por lo que este proceso de filtrado es recomendable para prolongar la vida útil del catalizador.

25

Los diferentes recirculados de las diferentes corrientes que se realizan en el procedimiento de la presente invención, pueden hacerse indistintamente a la zona de filtración o a la zona de reacción en función de la naturaleza de la corriente y del efecto sobre el proceso que se quiera alcanzar.

30

La separación de las distintas corrientes se puede realizar por cualquier método conocido por un experto en la material tal como condensación o destilación.

En otra realización preferida, la cantidad de gas de síntesis no reaccionado que se recircula es entre el 85 y el 93% en peso respecto del gas de síntesis no reaccionado separado en el paso (b).

5 En otra realización preferida, el ratio de H<sub>2</sub> y CO del gas de síntesis está entre 0,5 y 2. En una realización más preferida, el ratio de H<sub>2</sub> y CO del gas de síntesis está entre 0,7 y 1,2. En una realización aun más preferida el ratio de H<sub>2</sub> y CO es 1. La biomasa por lo general, una vez gasificada, presenta un ratio H<sub>2</sub>/CO de entre 0,9 y 0,5. El trabajar a ratios H<sub>2</sub>/CO cercanos a la unidad tiene la ventaja de que el catalizador tolera más concentraciones de  
10 CO sin llegar a desactivarse, aparte de que es el mejor ratio estequiométrico para la producción de etanol, siguiendo la reacción  $3\text{H}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{EtOH} + \text{CO}_2$ .

En otra realización preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 280 y 320°C y a una presión de entre 70 y 130 bares. El trabajar en estos rangos de presiones y  
15 temperaturas permite maximizar la conversión y la selectividad a etanol, es decir, la productividad de etanol empleando el catalizador descrito.

En otra realización preferida, el gas de síntesis procede de biomasa, entendiéndose como biomasa, materia biológica procedente de seres vivos que se utiliza como fuente de energía  
20 renovable. Esta materia biológica puede incluir, entre otras cosas, residuos vegetales de bosques, de explotaciones agrarias o residuos de productos agrícolas manufacturados etc.

En el proceso de la presente invención se consigue que en una sola etapa catalítica se incremente la producción de etanol desde un valor inicial de 10 Kg de etanol por 100 kg de  
25 gas de síntesis hasta un valor final de 30 kg etanol por cada 100 kg de gas de síntesis. Por tanto, aplicar el procedimiento de la presente invención a la obtención de etanol puede conducir a un incremento en la producción de etanol de entre el 150 y el 200%.

Teniendo en cuenta las mejoras en el rendimiento y la sencillez que supone que el procedimiento pueda llevarse a cabo en una sola etapa, se ven claramente las ventajas de  
30 la presente invención respecto a otros procedimientos similares conocidos que comprenden diversas etapas, con las complicaciones que ello conlleva, y que además no presentan incrementos tan grandes en la cantidad de etanol obtenido.

En la presente invención "alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" se entiende como uno o más alcoholes seleccionados de entre metanol, etanol, propanol y butanol incluyendo los posibles isómeros de dichos compuestos.

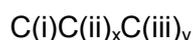
5 En la presente invención se entiende como "gas de síntesis" o "syngas" el combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón naftas, biomasa, etc.) sometidas a un proceso químico a alta temperatura. Este gas contiene principalmente CO e H<sub>2</sub> en cantidades variables dependiendo de su origen y del proceso en el que se ha originado.

10

Otra realización preferida se refiere a un catalizador obtenible por el procedimiento que se describe en las siguientes cláusulas, las cuales pretenden ser ejemplares y no limitantes:

15

1.- Un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado caracterizado porque se sulfura un sólido que comprende al menos los siguientes componentes:



Siendo,

C(i) un componente (i) seleccionado de la lista que comprende molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cualquiera de sus combinaciones,

20

C(ii) un componente (ii) seleccionado de la lista de elementos que comprende al menos un elemento de los grupos 7 a 14 del sistema periódico y cualquiera de sus combinaciones,

C(iii) un componente (iii) seleccionado de la lista de elementos que comprende los grupos 1, 2 del sistema periódico, lantánidos y cualquiera de sus combinaciones,

25

"x" e "y" las relaciones molares de C(ii) y C(iii) respecto a C(i), respectivamente, estando "x" comprendida entre 0,1-10 e "y" entre 0,2-10.

2.- El procedimiento según la cláusula 1, donde C(i) comprende al menos Mo.

30

3.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde C(ii) comprende al menos Co, Ni o cualquiera de sus combinaciones.

4.- El procedimiento según la cláusula 3, donde C(ii) además comprende al menos un elemento seleccionado de la lista que comprende Re, Ru, Rh, Ir, Zn, Ga, In, Ge, Sn, La, Sm y cualquiera de sus combinaciones.

35

5.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 1 a 4, donde C(iii) comprende Li, Na, K, Rb, Cs o cualquiera de sus combinaciones.

5

6.- El procedimiento según la cláusula 5, donde C(iii) comprende K, Cs o cualquiera de sus combinaciones.

7.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque la etapa de sulfuración se lleva a cabo mediante exposición del sólido a una corriente gaseosa que comprende al menos un compuesto azufrado.

10

8.- El procedimiento según la cláusula 7, caracterizado porque el compuesto azufrado se selecciona de la lista que comprende: un compuesto de fórmula  $R^1R^2S$  donde  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo ( $C_1$ - $C_6$ ) o arilo; tiofenos; mercaptanos; sulfuro de carbonilo; y cualquiera de sus combinaciones.

15

9.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 7 y 8, donde la corriente gaseosa comprende, además, un gas seleccionado de entre  $H_2$ ,  $N_2$ , gas noble, gas de síntesis y cualquiera de sus combinaciones.

20

10.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 7 a 9, donde la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa está comprendida entre 1% y 85%.

11.- El procedimiento según la cláusula 10, donde la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa está comprendida entre 6% y 20%.

25

12.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde la temperatura de sulfuración está comprendida entre 200°C y 750°C.

30

13.- El procedimiento según la cláusula 12, donde la temperatura de sulfuración está comprendida entre 300°C y 600°C.

14.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque la relación molar "x" está comprendida entre 0,2 y 2.

- 15.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde al menos el 60% molar de C(ii) se selecciona de entre Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones.
- 5 16.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde la relación molar “y” está comprendida entre 0,1 y 4.
- 17.- El procedimiento según la cláusula 16, donde la relación molar “y” está comprendida entre 0,3 y 1,5.
- 10 18.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque el sólido que comprende  $C(i)C(ii)_xC(iii)_y$  además comprende al menos un elemento seleccionado de entre carbono, nitrógeno o combinaciones de los mismos.
- 15 19.- El procedimiento según la cláusula 18, donde la relación entre los moles de carbono y los moles de C(i) es inferior a 3.
- 20 20.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque el sólido que comprende  $C(i)C(ii)_xC(iii)_y$  se obtiene por activación, preferiblemente mediante un tratamiento térmico, de un precursor que comprende: un compuesto de C(i); un compuesto de C(ii); y un compuesto de C (iii).
- 21.- El procedimiento según la cláusula 20, caracterizado porque la activación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 200°C y 700°C.
- 25 22.- El procedimiento según la cláusula 21, caracterizado porque la activación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 550°C.
- 23.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 21 y 22, donde la etapa de activación se lleva a cabo bajo una corriente de gas libre de azufre.
- 30 24.- El procedimiento según la cláusula 23, donde la corriente de gas comprende aire, N<sub>2</sub>, gas noble, H<sub>2</sub>, gas de síntesis o cualquiera de sus combinaciones.

25.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque el proceso de obtención del sólido que comprende  $C(i)C(ii)_xC(iii)_y$  comprende al menos las siguientes etapas:

- 5
- a) Combinar y reaccionar al menos un compuesto de C(i) con al menos un compuesto de C(ii) para obtener un sólido;
  - b) incorporar al sólido de la etapa (a) un compuesto de C(iii).

26.- El procedimiento según la cláusula 25, donde la etapa (a) se realiza en medio acuoso, el sólido se obtiene por precipitación y se separa éste antes de la etapa (b).

10

27.- El procedimiento según la cláusula 26, donde la precipitación se lleva a cabo mediante el ajuste de la temperatura, del pH, del volumen de disolvente o cualquiera de sus combinaciones.

15

28.- El procedimiento según la cláusula 27, donde la precipitación se lleva a cabo mediante el ajuste de la temperatura y del pH.

29.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 27 y 28, donde en la etapa (a) se ajusta la temperatura y el pH de una disolución acuosa del compuesto de C(i) antes de su combinación con el compuesto de C(ii).

20

30.- El procedimiento según la cláusula 29, en que el pH se ajusta entre 8 y 13.

31.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 27 a 30, donde el ajuste del pH se realiza mediante la adición de al menos un compuesto seleccionado de la lista que comprende amoníaco, hidróxido amónico, aminas orgánicas, compuestos que descomponen térmicamente desprendiendo amoníaco y cualquiera de sus combinaciones.

25

32.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25 a 31, donde en la etapa (a) se ajusta la temperatura entre 50°C a 120°C.

30

33.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25 a 32, donde el compuesto de C(i) es heptamolibdato amónico, metatungstato amónico o cualquiera de sus combinaciones.

34.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25 a 33, caracterizado porque el compuesto de C(ii) es un nitrato, cloruro, carbonato, acetato o combinaciones de los mismos.

5 35.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25 a 34, caracterizado porque el compuesto de C(iii) es un carbonato, hidroxí-carbonato, acetato, acetilacetato, citrato, nitrato, cloruro o cualquiera de sus combinaciones.

10 36.- El procedimiento según la cláusula 35, caracterizado porque el compuesto de C(iii) es carbonato.

37.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25 a 36, donde además, en la etapa (a), un soporte está suspendido en el medio líquido.

15 38.- El procedimiento según la cláusula 37, donde el soporte suspendido es un carburo metálico, un óxido, carbón o cualquiera de sus combinaciones.

20 39.- El procedimiento según la cláusula 38, donde el óxido se selecciona de la lista que comprende una arcilla, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, óxido de un elemento lantánido y cualquiera de sus combinaciones.

25 40.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25 a 39, donde la incorporación del compuesto de C(iii) en la etapa (b) se lleva a cabo mediante la impregnación del sólido empleando una disolución acuosa de una o varias sales precursoras de C(iii).

41.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25 a 39, donde la incorporación del compuesto de C(iii) en la etapa (b) se lleva a cabo mediante la mezcla física con un compuesto sólido de C(iii).

30 Otra realización preferida se refiere a un catalizador obtenible por el procedimiento que se describe en las siguientes cláusulas, las cuales pretenden ser ejemplares y no limitantes:

35 1'.- Un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado que comprende los componentes C(i)C(ii)<sub>x</sub>C(iii)<sub>y</sub>, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

- a) Combinar y reaccionar al menos un compuesto de C(i), con al menos un compuesto de C(ii) y con al menos un compuesto de C(iii) para obtener un sólido,
- b) Activar y sulfurar el sólido obtenido,

5 siendo,

C(i) un componente (i) seleccionado de la lista que comprende molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cualquiera de sus combinaciones,

C(ii) un componente (ii) seleccionado de la lista que comprende al menos un elemento de los grupos 7 a 14 del sistema periódico y cualquiera de sus combinaciones,

10 C(iii) un componente (iii) seleccionado de la lista que comprende los grupos 1, 2 del sistema periódico, lantánidos y cualquiera de sus combinaciones,

“x” e “y” las relaciones molares de C(ii) y C(iii) respecto a C(i), respectivamente, estando “x” comprendida entre 0,1-10 e “y” entre 0,2-10.

15 2’.- El procedimiento según la cláusula 1’, donde C(i) comprende al menos Mo.

3’.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 1’ y 2’, donde C(ii) comprende al menos Co, Ni o cualquiera de sus combinaciones.

20 4’.- El procedimiento según la cláusula 3’, donde C(ii) además comprende al menos un elemento seleccionado de la lista que comprende Re, Ru, Rh, Ir, Zn, Ga, In, Ge, Sn, La, Sm y cualquiera de sus combinaciones.

25 5’.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 1’ a 4’, donde C(iii) comprende Li, Na, K, Rb, Cs o cualquiera de sus combinaciones.

6’.- El procedimiento según la cláusula 5’, donde C(iii) comprende K, Cs o cualquiera de sus combinaciones.

30 7’.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque la etapa de sulfuración se lleva a cabo mediante exposición del sólido a una corriente gaseosa que comprende al menos un compuesto azufrado.

35 8’.- El procedimiento según la cláusula 7’, caracterizado porque el compuesto azufrado se selecciona de la lista que comprende: un compuesto de fórmula  $R^1R^2S$  donde  $R^1$  y  $R^2$

pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o arilo; tiofenos; mercaptanos; sulfuro de carbonilo; y cualquiera de sus combinaciones.

5 9'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 7' y 8', donde la corriente gaseosa comprende un gas seleccionado de entre H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, gas noble, gas de síntesis y cualquiera de sus combinaciones.

10 10'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 7' a 9', donde la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa es de entre 1% y 85% molar.

11'.- El procedimiento según la cláusula 10', donde la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa está comprendida entre 6% y 20%.

15 12'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde la temperatura de sulfuración está comprendida entre 200°C y 750°C.

13'.- El procedimiento según la cláusula 12', donde la temperatura de sulfuración está comprendida entre 300°C y 600°C.

20 14'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque la relación molar "x" está comprendida entre 0,2 y 2.

15'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde al menos el 60% molar de C(ii) se selecciona de entre Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones.

25 16'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde la relación molar "y" está comprendida entre 0,1 y 4.

30 17'.- El procedimiento según la cláusula 16, donde la relación molar "y" está comprendida entre 0,3 y 1,5.

18'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque el catalizador además comprende al menos un elemento seleccionado de entre carbono, nitrógeno y combinaciones de los mismos.

35

19'.- El procedimiento según la cláusula 18', donde la relación entre los moles de carbono y los moles de C(i) es inferior a 3.

5 20'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque la activación del sólido en la etapa (b) se realiza mediante un tratamiento térmico.

21'.- El procedimiento según la cláusula 20', caracterizado porque la activación se lleva a cabo a una temperatura de entre 200°C y 700°C.

10 22'.- El procedimiento según la cláusula 21', caracterizado porque la activación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 550°C.

23'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 20' a 22', donde la etapa de activación se lleva a cabo bajo una corriente de gas libre de azufre.

15

24'.- El procedimiento según la cláusula 23', donde la corriente de gas comprende aire, N<sub>2</sub>, gas noble, H<sub>2</sub>, gas de síntesis o cualquiera de sus combinaciones.

20 25'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde la etapa (a) se realiza en medio acuoso, el sólido se obtiene por precipitación y se separa éste antes de la etapa (b).

25 26'.- El procedimiento según la cláusula 25', donde la precipitación se lleva a cabo mediante el ajuste de la temperatura, del pH, del volumen de disolvente o cualquiera de sus combinaciones.

30 27'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25' y 26', donde en la etapa (a), la precipitación del sólido se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y la retirada de disolvente por evaporación de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i), el compuesto de C(ii) y el compuesto de C(iii).

35 28'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25' y 26', donde en la etapa (a), la precipitación se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y el pH de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i) antes de su combinación con el compuesto de C(ii) y el compuesto de C(iii).

- 5 29'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25' y 26', donde en la etapa (a), la precipitación se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y el pH de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i) y el compuesto de C(iii) antes de su combinación con el compuesto de C(ii).
- 10 30'.- El procedimiento según las cláusulas 25' y 26', donde en la etapa (a), se ajusta el pH de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i) mediante la adición del compuesto de C(iii), antes de su combinación con el compuesto de C(ii).
- 31'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 26' a 30', donde el pH se ajusta entre 8 y 13.
- 15 32'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 26' a 31', donde el ajuste del pH se realiza mediante la adición de al menos un compuesto seleccionado de la lista que comprende amoníaco, hidróxido amónico, aminas orgánicas, compuestos que descomponen térmicamente desprendiendo amoníaco y cualquiera de sus combinaciones.
- 20 33'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas 25' a 32', donde en la etapa (a) se ajusta la temperatura entre 50°C y 120°C.
- 25 34'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde el compuesto de C(i) es heptamolibdato amónico, metatungstato amónico o cualquiera de sus combinaciones.
- 30 35'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque el compuesto de C(ii) es un nitrato, cloruro, carbonato, acetato o combinaciones de los mismos.
- 36'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, caracterizado porque el compuesto de C(iii) es un nitrato, cloruro, carbonato, hidroxí-carbonato, acetilacetato, carboxilato, o cualquiera de sus combinaciones.
- 35 37'.- El procedimiento según cualquiera de las cláusulas anteriores, donde además, en la etapa (a), un soporte está suspendido en el medio líquido.

38'.- El procedimiento según la cláusula 37', donde el soporte suspendido es un carburo metálico, un óxido, carbón o cualquiera de sus combinaciones.

5 39'.- El procedimiento según la cláusula 38', donde el óxido se selecciona de la lista que comprende una arcilla, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, óxido de un elemento lantánido o cualquiera de sus combinaciones.

10 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

15

#### **BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS**

FIG. 1. Muestra el esquema de un procedimiento lineal de obtención de etanol a partir de gas de síntesis.

20

FIG. 2. Muestra el esquema del procedimiento de la invención en el que se realiza un reciclo de parte del gas de síntesis que no se ha convertido en la reacción catalítica, mas subproductos gaseosos de la reacción, metano y CO<sub>2</sub> principalmente, olefinas y parafinas minoritariamente.

25

FIG. 3. Muestra el esquema del procedimiento de la figura 2 en el que además se recircula el metanol producido en la reacción catalítica.

30

FIG. 4. Muestra el esquema del procedimiento de la invención en el que se realiza, la recirculación de parte del gas de síntesis, metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas sometido a una etapa de reformado y el metanol.

35

FIG. 5. Muestra la comparativa de la distribución de productos y conversión en las diferentes posibilidades del procedimiento de la invención.

**EJEMPLOS**

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la invención y no están concebidos como limitaciones sobre el alcance de la misma.

Los siguientes ejemplos muestran los diferentes modos de operación para el procedimiento de síntesis de alcoholes de la invención, cuando se emplea el catalizador del ejemplo I de la patente WO2011/029973. Se ha empleado como comparativa de dichos modos de operación un proceso lineal. Los diferentes modos de operación del proceso, se denominan tal y como se indican a continuación:

- A: procedimiento lineal (FIG. 1).
- B: procedimiento con recirculado parcial del gas de síntesis no reaccionado más metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas generados en la reacción como subproductos (FIG. 2)
- C: procedimiento con recirculado parcial del gas de síntesis no reaccionado más metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas generados en la reacción y recirculado de la corriente con metanol extraído de la masa de alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> obtenidos (FIG. 3)
- D: procedimiento con recirculado parcial de gas de síntesis no reaccionado, metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas una vez ha sido sometido a una etapa de reformado, y con recirculado de la corriente con metanol (FIG. 4).

**Ejemplo 1: obtención de etanol mediante el modo de operación A y el B.**

Un total de 100 gramos de catalizador granulado se carga en un reactor de 1 pulgada de diámetro exterior. El catalizador se activa sometiendo un tratamiento de sulfuración adicional a 400°C durante 3 horas en flujo de 10% (vol.) H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> antes de uso. Una vez finalizada la activación se comienza la reacción alimentando gas de síntesis en las condiciones de operación y obteniendo los resultados que se presentan en la columna correspondiente al modo de operación A (ver FIG. 1). Los resultados se presentan en la columna correspondiente de la Tabla 1. Una vez se tienen resultados estables, se produce la retroalimentación del 90% en peso del gas de síntesis que no ha reaccionado previa separación de los líquidos por condensación, de acuerdo con el modo de operación B (ver FIG. 2), obteniéndose los datos que se presentan en la columna correspondiente de la Tabla 1.

El balance de carbono para el modo de operación A es del 98,5% y para el modo de operación B es 98,0%. Estos datos demuestran la eficiencia a alcoholes que presenta el catalizador cuando se alimenta la corriente de reciclo, y que puede trabajar con la presencia de metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas en la corriente de alimentación sin presentar el catalizador signos de desactivación.

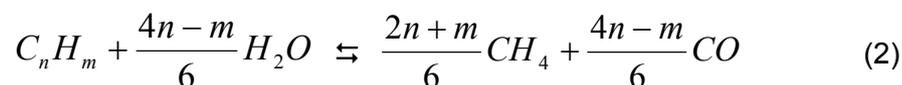
### **Ejemplo 2: obtención de etanol mediante el modo de operación C.**

En este ejemplo, el metanol obtenido en el ejemplo 1 es separado del resto de alcoholes y es recirculado al reactor catalítico (FIG. 3).

Manteniendo la mismas condiciones de operación del ejemplo 1, se puede apreciar en los resultados correspondientes al modo de operación C presentados en la Tabla 1, que el catalizador es capaz de convertir todo el metanol alimentado operando en continuo, lo cual genera un incremento del porcentaje de etanol producido por kilogramo de CO alimentado en el sistema, empleando un único reactor catalítico. El balance total de carbono para este experimento C es del 97,5%.

### **Ejemplo 3: procedimiento de obtención de etanol mediante el modo de operación D.**

El ejemplo 3 presenta una realización donde se introduce una etapa catalítica de reformado de metano con vapor de agua para transformar el metano según la reacción (1) y las olefinas y las parafinas sintetizadas por el catalizador en gas de síntesis según la reacción (2) de acuerdo con la configuración de proceso presentada en la figura 4.



En este experimento, el reformador es cargado con un catalizador comercial de reformado de metano. Operando a una temperatura de 900 °C, una presión de 20 bar, una relación vapor/carbón de 4 y una velocidad espacial GHSV de 50.000 h<sup>-1</sup>, se consigue convertir un 50% del metano de la corriente de alimentación y un 18% del CO<sub>2</sub>, debido al desplazamiento de la relación WGS inversa (3)



5 Este hecho, junto con las mejoras explicadas en los ejemplos anteriores, permite incrementar la producción de etanol, por kilogramo de gas de síntesis alimentado, desde un valor de 10,8 kg hasta un valor de 30 kg y la de alcoholes superiores de 14 kg a 35,7 kg, consiguiendo una selectividad a etanol en base carbono de hasta un 38% desde un valor inicial de un 33% de acuerdo a los resultados presentados en la Figura 5.

	Modos de operación			
	A	B	C	D
Tiempo en reacción acumulado (h)	300	500	600	700
Temperatura (°C)	300	300	300	300
Presión (bar)	100	100	100	100
Relación Molar H <sub>2</sub> /CO	1,0	1,0	1,5	1,0
GHSV (h <sup>-1</sup> )	1.254	1.247	1.258	1.215
Rel. de Reciclo (kg recir./ kg ali.)	0,0	4,8	6,0	2,7
% MeOH en la alimentación	0,0	0,2	3,2	5,0
% CO <sub>2</sub> en la alimentación	0,0	13,6	13,6	10,3
% CH <sub>4</sub> en la alimentación	0,0	7,4	7,0	1,5
ppm de etano	0	300	312	0
ppm de eteno	0	200	206	0
ppm de propano	0	50	51	0
ppm de propeno	0	30	32	0
XCO (%)	44,5	22,7	22,6	36,8
Selectividad CO <sub>2</sub> (%)	30,5	23,5	35,1	33,9
Selectividad CH <sub>4</sub> (%)	9,0	7,5	11,9	13,1
kg metanol/kg de gas de síntesis (%)	9,9	20,3	0,0	0,0
kg etanol/kg de gas de síntesis (%)	10,8	18,0	22,5	30,1
kg propanol/kg de gas de síntesis (%)	3,3	2,9	4,0	5,7
kg alcoholes superiores (de 2 o más carbonos)/kg de gas de síntesis (%)	14,1	20,9	26,5	35,7
Balance de carbono	98,5	98,0	97,5	97,8

**Tabla 1:** resultados para los experimentos A, B, C y D.

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento catalítico de síntesis de etanol a partir de gas de síntesis que comprende los siguientes pasos:

5 a) suministrar una corriente inicial de gas de síntesis a un reactor que comprende un catalizador multimetálico azufrado;

b) separar los productos líquidos obtenidos en el paso (a) en al menos una corriente que comprende al menos el gas de síntesis no reaccionado, metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas y otra corriente que comprende los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y

10 c) recircular la corriente que comprende el gas de síntesis no reaccionado, el metano, CO<sub>2</sub> olefinas y parafinas, donde la cantidad de gas de síntesis no reaccionado que se recircula es entre el 70 y el 95% en peso respecto del gas de síntesis no reaccionado separado en el paso (b);

caracterizado porque se realiza en una sola etapa.

15

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 que además comprende un paso (d) en el que se realiza un recirculado del metanol procedente de la corriente que comprende los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20 3.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde se realiza un reformado de la corriente que comprende gas de síntesis no reaccionado, metano, CO<sub>2</sub>, olefinas y parafinas previo al recirculado.

25 4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde las diferentes corrientes gaseosas se recirculan a la zona de filtración.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la cantidad de gas de síntesis no reaccionado que se recircula es entre 85 y 93% en peso respecto del gas de síntesis no reaccionado separado en el paso (b).

30

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el ratio de H<sub>2</sub> y CO del gas de síntesis está entre 0,5 y 2.

35 7.- Procedimiento según la reivindicación 6 donde el ratio de H<sub>2</sub> y CO del gas de síntesis está entre 0,7 y 1,2.

- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7 donde el ratio de H<sub>2</sub> y CO es 1.
- 5 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre 280 y 320 °C.
- 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la reacción se lleva a cabo a una presión de entre 70 y 130 bares.
- 10 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el gas de síntesis procede de biomasa.

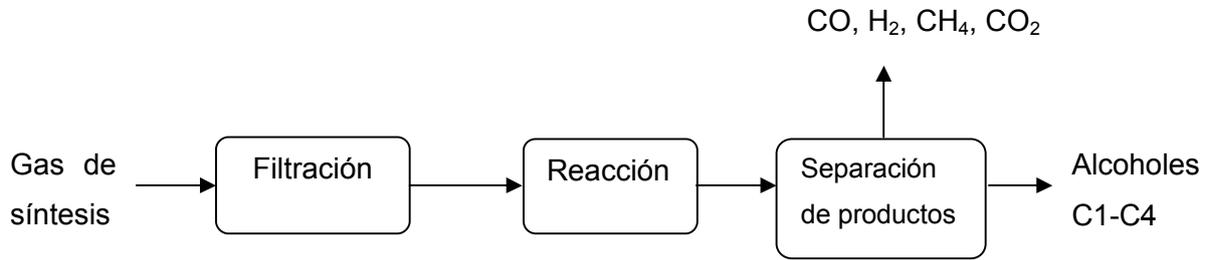


FIG.1

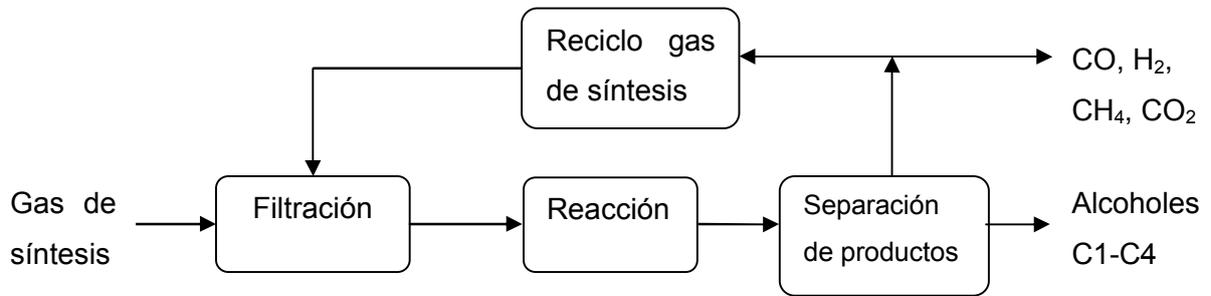


FIG.2

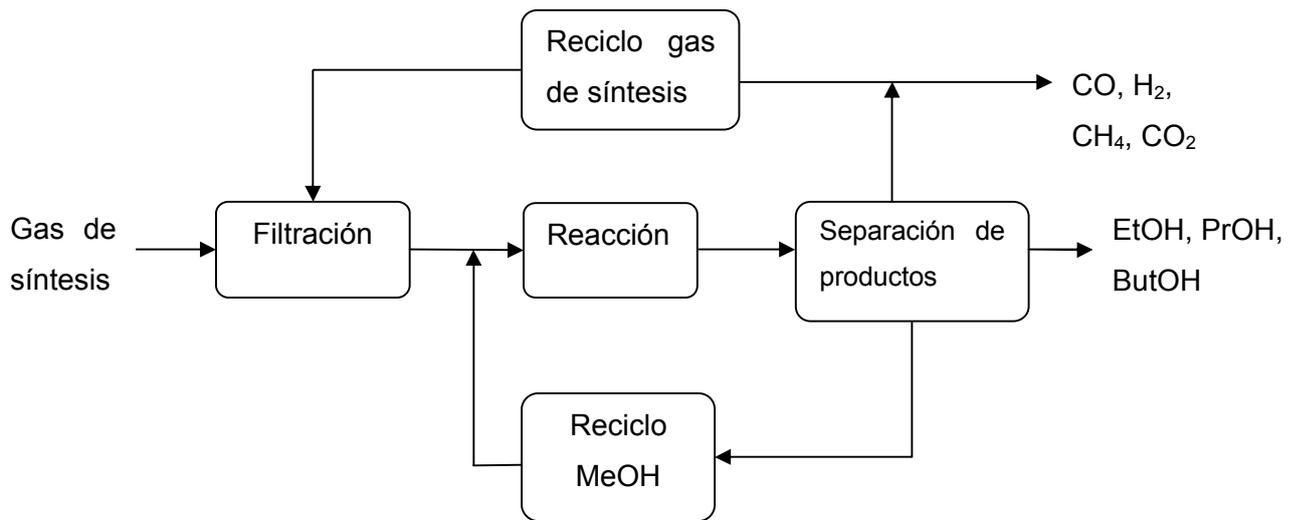


FIG.3

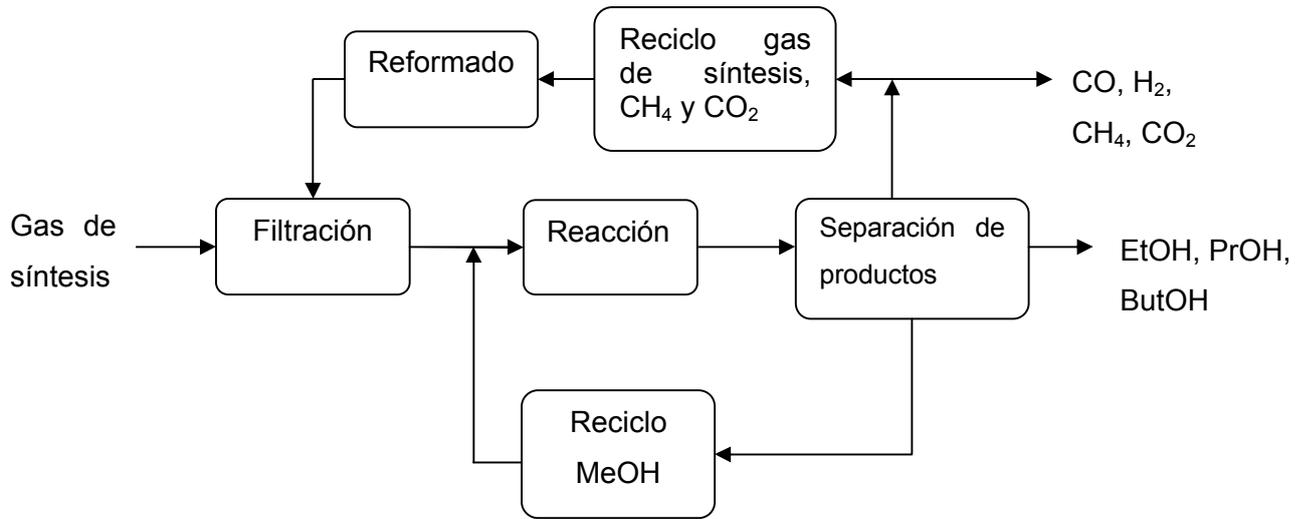


FIG. 4

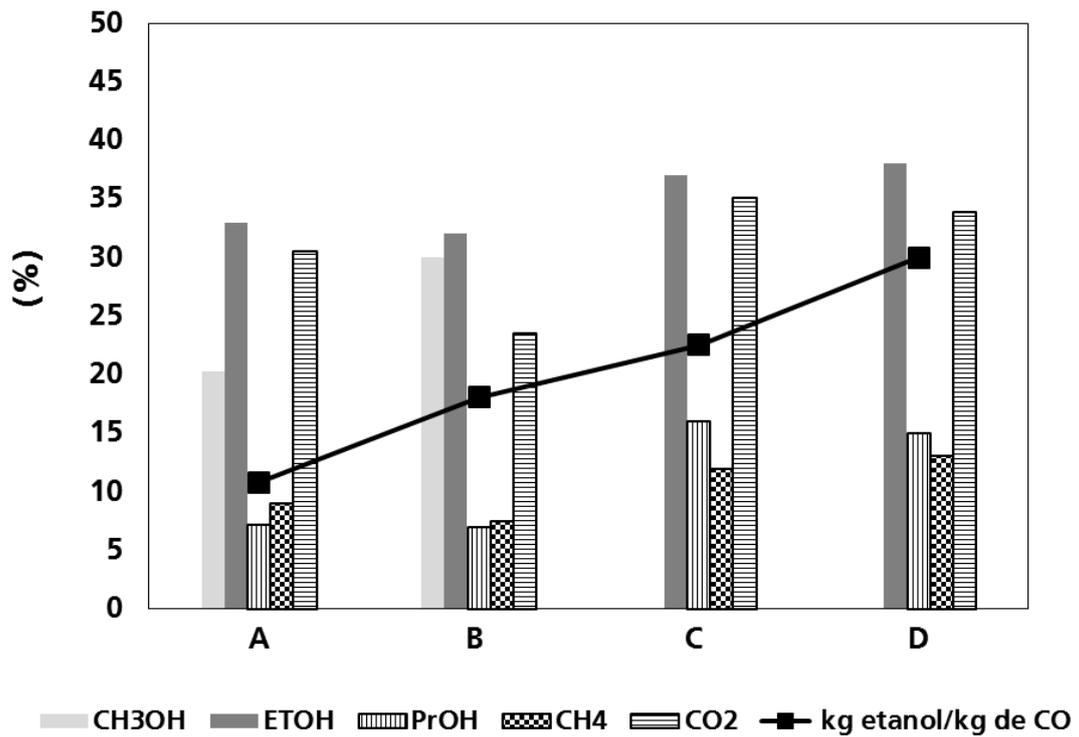


FIG. 5



②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201490109

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 31.05.2012

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2008048364 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.) 24.04.2008, página 1 líneas 5-18; páginas 10-12,15; figura 1; tablas 1-3.	1-11
A	EP 0253540 A1 (COAL INDUSTRY PATENTS LTD) 20.01.1988, figura 1; página 2, líneas 48-52; página 3, líneas 51-57.	1-11
A	ES 2355465 A1 (ABENGOA BIOENERGIA NUEVAS TECNOLOGÍAS S A) 28.03.2011, página 2, líneas 3-9,65-67; página 5, líneas 43-67.	1-11
A	US 4935547 A (LEUNG TAK W et al.) 19.06.1990, columna 2, líneas 46-65.	1-11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
24.06.2015

Examinador  
I. González Balseyro

Página  
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C29/151** (2006.01)

**C07C29/32** (2006.01)

**C07C31/08** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.06.2015

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 4, 8 y 10-11	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-3, 5-7 y 9	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-11	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2008048364 A2 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC et al.)	24.04.2008

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento catalítico de obtención de etanol a partir de gas de síntesis, donde éste último se alimenta a un reactor con catalizador multimetálico azufrado. Parte de la corriente de gas de síntesis no reaccionado junto con los subproductos obtenidos en la reacción, se recircula al reactor.

El documento D01 divulga un proceso de obtención de etanol y otros alcoholes a partir de gas de síntesis que a su vez se obtiene mediante reformado. En este proceso la reacción de obtención de alcoholes se lleva a cabo con un catalizador de sulfuro de cobalto molibdeno ( $\text{CoMo}_2\text{S}_x$ ) y el gas de síntesis no reaccionado, así como los subproductos ligeros obtenidos, que son separados en diferentes etapas, son recirculados en su mayoría al comienzo del proceso, bien a la etapa de reacción de obtención de alcoholes, bien a la etapa de reformado para la obtención de syngas. Asimismo este proceso también contempla la recirculación de una corriente de metanol. (Ver pág. 1 líneas 5-18; pág 10-12; pág. 15; fig. 1; tablas 1-3).

El balance de materia presentado en el documento D01 recoge las condiciones de operación y composición de las corrientes, siendo la temperatura de operación  $320^\circ\text{C}$  y la relación  $\text{H}_2/\text{CO}$  inferior a 1,2.

A la luz de lo divulgado el documento D01, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1-3, 5-7 y 9 no es nuevo según lo establecido en el Artículo 6.1 de la Ley de Patentes.

Las reivindicaciones dependientes 4, 8 y 10-11 relativas a la filtración de la recirculación, relación  $\text{H}_2/\text{CO}$ , presión de operación y materia prima para la obtención del gas de síntesis, no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de la reivindicación de la que dependen, cumplan la exigencia establecida respecto a actividad inventiva dado que tan solo reflejan alternativas de proceso de las que no deriva ningún efecto técnico mejorado, considerándose dentro del alcance del experto en la materia la variación de las condiciones de operación en el proceso para optimizarlas, buscando un equilibrio entre las condiciones de operación y el coste de los equipos.

Por lo tanto, las reivindicaciones 4, 8 y 10-11 carecen de actividad inventiva según lo establecido en el Artículo 8.1 de la Ley de Patentes.