



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0822281-9 B1



(22) Data do Depósito: 23/09/2008

(45) Data de Concessão: 13/07/2021

(54) Título: PROCESSO PARA CONVERTER METANOL EM ETANOL

(51) Int.Cl.: C07C 29/00; C01B 3/00; C07C 31/08; C10J 3/00.

(30) Prioridade Unionista: 28/02/2008 US 61/067,403.

(73) Titular(es): ENERKEN, INC..

(72) Inventor(es): CHORNET, ESTEBAN; AVILA, YASMIN; NGUYEN, BETTY; LAVOIE, JEAN MICHEL; VALSECCHI, BORIS.

(86) Pedido PCT: PCT CA2008001676 de 23/09/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/105860 de 03/09/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/08/2010

(57) Resumo: PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE METANOL Um processo para converter metanol em etanol que compreende a reação de metanol e monóxido de carbono na presença de um catalisador para produzir um produto compreendendo pelo menos 25 moles % de acetato de metila e, em alguns casos, ácido acético. O ácido acético é então reagido com pelo menos um álcool para produzir pelo menos um acetato selecionado de acetato de metila, acetato de etila, e acetato de butila. Pelo menos um acetato (se produzido) e o acetato de metila produzido como resultado da reação de metanol e monóxido de carbono são então hidrogenados para produzir etanol. Gás de síntese pode ser produzido de biomassa para produzir o total ou uma parte dos requisitos de metanol, hidrogênio e monóxido de carbono para o processo.

“PROCESSO PARA CONVERTER METANOL EM ETANOL”

[001] Este pedido é uma continuação em parte do pedido provisório número 61/067.403, depositado em 28 de fevereiro de 2008, e reivindicada prioridade baseada no mesmo, cujo conteúdo é incorporado por referência na sua integridade.

[002] Esta invenção se refere à produção de etanol. Mais particularmente, esta invenção refere-se à produção de etanol a partir do metanol.

[003] Esta invenção também se relaciona à produção de etanol a partir de gás de síntese. O gás de síntese pode ser produzido pela gaseificação da biomassa. Uma parte do monóxido de carbono e uma parte do hidrogênio contido no gás de síntese reagem para produzir metanol. O metanol é reagido com o monóxido de carbono do gás de síntese para produzir acetato de metila, que reage com o hidrogênio, também proveniente do gás de síntese, para produzir etanol.

[004] O etanol é um combustível usado principalmente como aditivo à gasolina. Misturas de etanol e gasolina, contendo entre 5% e 85% de etanol tem sido comercializadas. O etanol tem um número de octanas superior ao da gasolina e é consumido completamente nos motores de combustão interna com ignição por centelha. Como o etanol pode ser derivado de biomassa renovável, seu uso em misturas de etanol e gasolina contribui para a redução das emissões de gases estufa no setor de transportes.

[005] De acordo com um aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para converter metanol em etanol. O processo compreende a reação de metanol e monóxido de carbono (tal como, por exemplo, um gás rico em monóxido de carbono derivado de gás de síntese) sob condições para produzir um produto compreendendo pelo menos 25% molar de acetato de metila. O acetato de metila é então hidrogenolizado e hidrogenado usando hidrogênio (como, por exemplo, hidrogênio que foi separado do gás de síntese) para produzir etanol.

[006] De acordo com uma concretização não limitativa, o gás de síntese é produzido a fim de fornecer o total ou uma parte do metanol, hidrogênio e requisitos de CO para o processo.

[007] A reação de metanol e monóxido de carbono é uma reação de carbonilação, que cria uma ligação carbono-carbono (C — C), e que pode ser efetuada na presença de um catalisador, que sob condições apropriadas, fornece ácido acético e / ou acetato de metila. Se a reação de metanol e monóxido de carbono for conduzida sob condições tendo uma razão molar suficiente de metanol para monóxido de carbono, ou seja, um excesso molar suficiente de metanol vis-à-vis monóxido de carbono e uma acidez suficiente, pelo menos uma porção do ácido acético formado, via carbonilação catalítica, pode ser esterificado rapidamente em acetato de metila, produzindo assim um produto de reação que inclui pelo menos 25% molar de acetato de metila. A razão molar de acetato de metila para ácido acético no produto de reação é o resultado da velocidade cinética da catálise ácida após a reação de carbonilação e é limitada pelo equilíbrio entre os reagentes e produtos. O equilíbrio entre reagentes e produtos pode ser alterado mudando as condições de reação, tais como temperatura, pressão e composição dos reagentes.

[008] Em uma concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono são reagidos a uma razão molar de metanol para monóxido de carbono de cerca de 2 a cerca de 10. Em outra concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono são reagidos a uma razão molar de cerca de 2 a cerca de 5.

[009] Em uma concretização não limitativa, o produto da reação inclui acetato de metila em uma quantidade de pelo menos 50% molar. Em outra concretização não limitativa, o produto da reação inclui acetato de metila em uma quantidade superior a 75% molar. Em ainda outra concretização não limitativa, o componente restante do produto de reação é essencialmente ácido acético.

[0010] Em outra concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono são reagidos a uma temperatura de cerca de 100 °C a cerca de 350 °C.

[0011] Em outra concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono são reagidos a uma temperatura de cerca de 120 °C a cerca de 280 °C. Em outra concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono são reagidos a uma temperatura de cerca de 150 °C a cerca de 250 °C. Em outra concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono são reagidos a uma temperatura de cerca de 150 °C a cerca de 200 °C.

[0012] Em outra concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono reagem a uma pressão de cerca de 15 atm a cerca de 100 atm. Em outra concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono reagem a uma pressão de cerca de 15 atm a cerca de 50 atm.

[0013] Em uma concretização não limitativa, a reação de metanol com monóxido de carbono é efetuada por meio da reação de metanol com um gás de síntese, como um gás de síntese rico em CO.

[0014] O metanol e o monóxido de carbono são reagidos na presença de um catalisador adequado para converter o metanol e o monóxido de carbono em ácido acético e acetato de metila. A reação de metanol com monóxido de carbono pode ser efetuada na fase líquida ou na fase gasosa.

[0015] Em uma concretização não limitativa, tal reação (carbonilação mais catálise ácida) é efetuada na fase líquida. Neste caso, a reação, em uma concretização não limitativa, é efetuada cataliticamente na presença de sais de metais ativos ou na presença de metais ativos finamente divididos e ligados e forma de pó. Tais metais ativos incluem, mas não estão limitados, a metais do Grupo VIII, tais como Co, Ni, Pd, Ru, Rh, Re, Os, Ir e semelhantes. O metal ativo pode ser empregado em combinação com um promotor, tal como um halogeneto (por exemplo, brometo, cloreto, iodeto). Em uma concretização não limitativa, o halogeneto é um halogeneto

orgânico, tal como um halogeneto de metila. Alternativamente, o halogeneto é um halogeneto de metal. Em outra concretização não limitativa, o promotor é um "promotor verde", como, por exemplo, um promotor de carbonato de dimetila. Em outra concretização não limitativa, o metal ativo pode ser empregado em combinação com outros aditivos, tais como metais alcalinos (por exemplo, Li, Na, K, Rb, Cs), metais alcalino-terrosos (por exemplo, Ba, Mg, Ca, Sr, Ra) e/ou metais promotores, tais como Mo, Cu, Au, Ag, W, V, Cd, Cr, Zn, Mn ou Sn. Os metais podem ser adicionados à mistura líquida como sais inorgânicos solúveis, compostos organometálicos solúveis ou complexos de coordenação com carbonilas, por exemplo. Em uma concretização alternativa não limitativa, os metais são adicionados como pós finamente divididos que são então suspensos na mistura de reação.

[0016] Ainda em outra concretização não limitativa, a reação de metanol com monóxido de carbono é efetuada na fase gasosa. Quando a reação é efetuada na fase gasosa, a reação, em uma concretização não limitativa, é efetuada na presença de um catalisador, que pode ser um catalisador sólido. Catalisadores adequados incluem, mas não estão limitados, a metais heterogêneos suportados em matrizes, tais como carvão ativado, sílica, alumina, cromita, zircônia e outros óxidos estáveis em condições de reação, tais como óxido de ferro, óxido de molibdênio e semelhantes. Em outra concretização não limitativa, o catalisador é um catalisador sulfetado, tais como Co sulfetado ou Mo sulfetado.

[0017] Em outra concretização não limitativa, o suporte é um suporte ácido, como um suporte de alumina.

[0018] Os catalisadores de metal que podem ser empregados incluem, mas não estão limitados, aos metais que podem ser empregados na realização da reação na fase líquida.

[0019] Como notado acima na presente, dependendo das condições sob as quais o metanol é reagido com o monóxido de carbono, o ácido acético pode estar

presente no produto de reação produzido como resultado da reação do metanol e do monóxido de carbono. Assim, em outra modalidade não limitativa, metanol e monóxido de carbono são reagidos sob condições para produzir um produto compreendendo pelo menos 25% molar de acetato de metila e o restante do produto de reação é essencialmente ácido acético. O ácido acético reage com pelo menos um álcool para produzir pelo menos um acetato. Depois disso, o acetato de metila "inicial", ou seja, o acetato de metila produzido como resultado da reação de metanol com monóxido de carbono, e o pelo menos um acetato produzido pela reação de ácido acético com pelo menos um álcool, são hidrogenolizados e hidrogenados para produzir etanol. Como aqui usado, o termo "hidrogenólise" significa a ruptura da ligação éster na presença de hidrogênio, e o termo "hidrogenação" significa a adição de hidrogênio às porções produzidas pela hidrogenólise.

[0020] Em outra concretização não limitativa, o ácido acético, quando produzido pela reação de monóxido de carbono com metanol como descrito acima, é reagido com pelo menos um álcool a uma temperatura de cerca de 80 ° C a cerca de 250 ° C. Em outra concretização não limitativa, o ácido acético é reagido com o pelo menos um álcool a uma temperatura de cerca de 80 ° C a cerca de 150 ° C. Em outra concretização não limitativa, o ácido acético é reagido com o pelo menos um álcool a uma temperatura de cerca de 80 ° C a cerca de 120 ° C.

[0021] Em ainda outra concretização não limitativa, o ácido acético é reagido com o pelo menos um álcool a uma pressão de cerca de 1 atm a cerca de 20 atm. Em outra concretização não limitativa, o ácido acético é reagido com o pelo menos um álcool a uma pressão de cerca de 1 atm a cerca de 10 atm.

[0022] Em uma concretização não limitativa, o pelo menos um álcool tem de 1 a 6 átomos de carbono. Em outra concretização não limitativa, o pelo menos um álcool é etanol e o acetato de etila é produzido pela reação do ácido acético com etanol. Em outra concretização não limitativa, o pelo menos um álcool é metanol e

acetato de metila é produzido pela reação do ácido acético com metanol. Em outra concretização não limitativa, o pelo menos um álcool é butanol e o acetato de butila é produzido pela reação do ácido acético com butanol. Em ainda outra concretização não limitativa, o ácido acético é reagido com metanol e etanol para produzir acetato de metila e acetato de etila. Em ainda outra concretização não limitativa, o ácido acético é reagido com metanol e butanol para produzir acetato de metila e acetato de butila. Em uma outra concretização não limitativa, o ácido acético é reagido com metanol, etanol e butanol para produzir acetato de metila, acetato de etila e acetato de butila.

[0023] Ainda em outra concretização não limitativa, o ácido acético e o pelo menos um álcool são reagidos na fase líquida (mantida por uma escolha adequada de temperatura e pressão) na presença de um catalisador adequado. Esses catalisadores incluem, mas não estão limitados, a catalisadores de zeólita protonada, ácido sulfúrico, ácido fosfórico e resinas de troca iônica protonada.

[0024] Em outra concretização não limitativa, o ácido acético e o pelo menos um álcool são reagidos na fase gasosa na presença de um catalisador sólido adequado. Os catalisadores adequados incluem, mas não estão limitados a alumina, sílica-alumina, zeólitos protonados e resinas de troca iônica protonadas.

[0025] Em outra concretização não limitativa, o acetato de metila produzido pela reação de metanol e monóxido de carbono (ou seja, o "acetato de metila inicial"), e, nos casos em que o ácido acético também foi produzido pela reação de metanol e monóxido de carbono, o pelo menos um acetato produzidos pela reação de ácido acético com pelo menos um álcool, são reagidos com o hidrogênio a uma temperatura de cerca de 150 ° C a cerca de 300 ° C para produzir um produto de reação que inclui etanol. Em outra concretização não limitativa, o acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se produzido) são reagidos com o hidrogênio a uma temperatura de cerca de 170 ° C a cerca de 250 ° C.

[0026] Em ainda outra concretização não limitativa, o acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se produzido) são reagidos com hidrogênio a uma pressão de cerca de 10 atm a cerca de 100 atm. Em uma outra concretização não limitativa, o acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se produzido) são reagidos com o hidrogênio a uma pressão de cerca de 20 atm a cerca de 60 atm.

[0027] Em outra concretização não limitativa, o acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se produzido) são reagidos com hidrogênio a uma razão molar de hidrogênio para acetato de pelo menos 3.

[0028] Em uma concretização não limitativa, a reação do acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se produzido) com hidrogênio é efetuada pela reação do acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se produzido) com um gás de síntese, tal como um gás de síntese rico em H_2 .

[0029] Em outra concretização não limitativa, o acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se produzido) são reagidos com hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação. Exemplos representativos de catalisadores de hidrogenação que podem ser empregados incluem, mas não estão limitados a Cu / Cr_2O_3 , Cu / ZnO / Al_2O_3 , Cu / Al_2O_3 , Cu / carbono e combinações de Cu / Zn / Fe e Cu / Zn / Fe / Co em suportes de catalisador apropriados.

[0030] Em outra concretização não limitativa, um ou ambos do monóxido de carbono e hidrogênio que são empregados no processo da presente invenção são obtidos a partir do gás de síntese ou syngas (gás de síntese). Ainda em outra concretização não limitativa, cada um do monóxido de carbono e hidrogênio é obtido a partir de gás de síntese. Em uma outra concretização não limitativa, uma porção do monóxido de carbono e uma porção do hidrogênio obtido a partir do gás de síntese são reagidos para produzir metanol, que é empregado no processo da presente invenção.

[0031] Assim, de acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para a produção de etanol a partir do gás de síntese. O gás de síntese compreende monóxido de carbono e hidrogênio e pode ser produzido por métodos conhecidos dos versados na técnica, tais como, por exemplo, aqueles divulgados no Pedido PCT N° WO 00/69994. Uma porção do monóxido de carbono e uma porção do hidrogênio do gás de síntese reagem para produzir metanol. O metanol é então reagido com outra porção do monóxido de carbono do gás de síntese, sob as condições descritas acima, para produzir um produto que compreende pelo menos 25% molar de acetato de metila. Conforme observado acima, o produto pode ainda incluir ácido acético. Se o ácido acético estiver presente no produto, esse ácido acético é reagido com pelo menos um álcool nas condições acima descritas para produzir pelo menos um acetato. O acetato de metila produzido pela reação de metanol com monóxido de carbono (ou seja, o "acetato de metila inicial"), e o pelo menos um acetato (se presente) formado pela reação de ácido acético com pelo menos um álcool, então são hidrogenados com outra porção do hidrogênio do gás de síntese, nas condições descritas acima, para produzir etanol.

[0032] Em uma concretização não limitativa, o gás de síntese é obtido pela gaseificação de materiais carbonáceos, como resíduos de polietileno e polipropileno, resíduos de borracha e biomassa, como lama de tratamento biológico, biomassa florestal, biomassa agrícola e biomassa urbana. Exemplos da gaseificação de tais materiais carbonáceos são divulgados no Pedido PCT No. WO00/69994, cujo conteúdo é aqui incorporado por referência. Quando a biomassa urbana é empregada, essa biomassa urbana pode ser obtida a partir de resíduos sólidos urbanos após a classificação, secagem (usando biológica ou termicamente aquecimento de baixo grau do processo de gaseificação) e redução de tamanho. O gás de síntese bruto produzido pela gaseificação de biomassa é condicionado de modo que as impurezas sejam reduzidas a um nível que permite a síntese catalítica de metanol, em que o dito

catalisador pode estar em fluxo por pelo menos 5.000 horas antes da regeneração. Em uma concretização não limitativa, a síntese de metanol é efetuada em uma razão $H_2:CO$ de cerca de 1: 1 a cerca de 3: 1.

[0033] Em outra concretização não limitativa, a síntese de metanol é efetuada sob condições tais que CO é convertido em metanol a uma taxa de até 50% molar. O gás de síntese não convertido é então separado do metanol e passado através de uma membrana por meio da qual o gás de síntese é fracionado em uma porção rica em CO e uma porção rica em hidrogênio. Em uma concretização não limitativa, o gás de síntese é passado através de uma membrana de fibra oca disponível comercialmente. Exemplos de membranas de fibra oca que podem ser empregadas incluem, mas não estão limitados a PRISM[™], POLYSEP[™] VAPORSEP[™] ou outros sistemas de separação que fornecem um permeado rico em H_2 e um retentado rico em CO . Em outra concretização não limitante, o gás de síntese é passado através da membrana a uma temperatura que não excede 150 ° C, e a uma pressão que não excede 30 atm.

[0034] O hidrogênio permeia a membrana, enquanto um gás rico em CO não permeia a membrana. O gás rico em CO , que não atravessa a membrana, pode conter CO_2 em uma quantidade que não excede 15% molar e hidrogênio em uma quantidade que não excede 5% molar. Tal gás rico em CO reage com metanol sob condições para fornecer um produto compreendendo acetato de metila em uma quantidade de pelo menos 25% molar. O ácido acético também pode ser produzido.

[0035] O hidrogênio puro recuperado, que permeia a membrana, pode ser usado a jusante para a hidrogenólise / hidrogenação do acetato de metila produzido como resultado da reação do metanol com monóxido de carbono. Se, além do acetato de metila, a reação do metanol com monóxido de carbono também produz ácido acético, o ácido acético é reagido com pelo menos um álcool para produzir pelo menos

um acetato. Tal pelo menos um acetato e o acetato de metila inicial são reagidos com o hidrogênio puro recuperado para produzir etanol.

[0036] Em outra concretização não limitativa, o gás de síntese, que foi condicionado para ter uma razão molar de H_2 : CO de 1: 1 a 3: 1, e inclui CO_2 em uma quantidade que não excede 15% molar, metano em uma quantidade que não exceda 5% molar, e vapor de água em uma quantidade que não exceda 5% molar, é reagido na presença de um catalisador de síntese de metanol, como, por exemplo, um catalisador Cu / ZnO / Al_2O_3 disperso em um inerte óleo para fornecer metanol, bem como monóxido de carbono residual e hidrogênio.

[0037] O metanol então reage com o monóxido de carbono residual do gás de síntese. Em uma concretização, o monóxido de carbono residual e o hidrogênio do gás de síntese são passados através de uma série de membranas seletivas, tais como aquelas descritas acima, a fim de fornecer uma porção rica em hidrogênio e uma porção rica em monóxido de carbono, como descrito acima. A porção rica em monóxido de carbono, então, reage com o metanol na presença de um catalisador, para produzir um produto compreendendo acetato de metila (isto é, o "acetato de metila inicial") em uma quantidade de pelo menos 25% molar e também pode produzir ácido acético. Em uma concretização não limitativa, o metanol e o monóxido de carbono são reagidos em um reator de fase líquida. O metanol reage com o monóxido de carbono a uma temperatura de cerca de 150 ° C a cerca de 200 ° C e a uma pressão de cerca de 15 atm a cerca de 50 atm.

[0038] O ácido acético (se produzido) é então esterificado em acetato de etila e / ou acetato de metila e/ou acetato de butila pela reação do ácido acético com metanol e / ou etanol e / ou butanol na presença de um catalisador ácido, como aqueles acima descrito. O ácido acético reage com o metanol e / ou etanol e / ou butanol a uma temperatura de cerca de 80 ° C a cerca de 250 ° C, e a uma pressão de cerca de 1 atm a cerca de 20 atm. Quando reagido com etanol, o ácido acético é

convertido em acetato de etila. Quando reagido com metanol, o ácido acético é convertido em acetato de metila. Quando reagido com butanol, o ácido acético é convertido em acetato de butila.

[0039] O pelo menos um acetato (se produzido), que pode ser acetato de etila, acetato de metila ou acetato de butila, ou uma combinação de acetato de metila e / ou acetato de etila e / ou acetato de butila, e o acetato de metila inicial, então, reagem com o hidrogênio residual, recuperado da separação do monóxido de carbono e do hidrogênio do gás de síntese, na presença de um catalisador de hidrogenação para produzir etanol, bem como metanol. Quando pelo menos um acetato (quando produzido) é acetato de butila, ou uma combinação de acetato de metila e acetato de butila, o butanol também é produzido. O acetato de metila inicial e o pelo menos um acetato (se presente) são reagidos com hidrogênio a uma temperatura de cerca de 150 ° C a cerca de 300 ° C e a uma pressão de cerca de 10 atm a cerca de 100 atm.

[0040] O metanol que é produzido como resultado da reação do acetato de metila com hidrogênio, em uma concretização não limitativa, é reciclado de modo que reaja com o monóxido de carbono obtido a partir do gás de síntese para fornecer um produto de reação compreendendo pelo menos 25% molar de metila acetato. Em outra concretização não limitativa, quando o ácido acético é incluído em tal produto de reação, uma porção do metanol também é reciclada de modo que reaja com o ácido acético para produzir acetato de metila. Da mesma forma, em concretizações não limitativas, uma porção do etanol e / ou butanol (quando produzido), pode ser reciclado de modo que eles reajam com ácido acético para produzir acetato de etila e / ou acetato de butila.

[0041] Como observado acima, o metanol que é produzido como resultado da reação de acetato de metila com hidrogênio pode ser reciclado de modo que ele reaja com o monóxido de carbono obtido a partir do gás de síntese para fornecer acetato de metila, e com ácido acético quando ácido acético também é produzido, também

para fornecer acetato de metila. Assim, em uma concretização não limitativa do processo da presente invenção, a conversão de ácido acético em acetato de metila pode ser efetuada pelo uso de uma quantidade inicial de "start-up" de metanol que é produzida pela reação de uma porção do hidrogênio no gás de síntese para produzir metanol. Uma porção do metanol é feita reagir como descrito acima para converter ácido acético em acetato de metila, que é hidrogenado para produzir metanol e etanol. O metanol assim produzido é então reciclado e fornece a porção dos requisitos de metanol para converter ácido acético em acetato de metila durante a reação entre metanol e CO ou em uma etapa separada para converter ácido acético em acetato de metila.

[0042] Assim, em uma concretização não limitativa, a presente invenção fornece um método de produção de etanol a partir de biomassa. Tal método é realizado pela gaseificação da biomassa para a produção de gás de síntese, que inclui monóxido de carbono e hidrogênio. O monóxido de carbono e o hidrogênio no gás de síntese reagem para produzir metanol. O gás de síntese não convertido é então separado do metanol e fracionado em uma porção rica em CO e uma porção rica em hidrogênio. A porção rica em CO então reage com o metanol para produzir um produto compreendendo pelo menos 25% molar de acetato de metila e, em alguns casos, ácido acético. O acetato de metila então reage com a porção rica em hidrogênio do gás de síntese para produzir etanol e metanol. O metanol produzido nesta reação é reciclado para ser reagido com a porção rica em CO do gás de síntese para produzir acetato de metila, ou, quando qualquer ácido acético é produzido, pode ser reagido com tal ácido acético para produzir acetato de metila adicional, que então é reagido com a porção rica em hidrogênio do gás de síntese para produzir etanol e metanol.

[0043] A invenção será agora descrita com respeito aos seguintes exemplos; deve ser entendido, no entanto, que o escopo da presente invenção não se destina a ser limitado por ela.

EXEMPLO 1

[0044] A carbonilação do metanol com monóxido de carbono é efetuada na fase líquida em autoclave SS 316 feita sob medida (250 mL de volume interno). A autoclave é aquecida com banho de sal (mistura eutética de nitratos e nitritos) cuja temperatura é controlada por sistema de aquecimento elétrico. A temperatura uniforme é mantida nas paredes da autoclave pelo banho de sal. A agitação do líquido na autoclave é feita por um dispersor pulverizador através do qual misturas de gás (N₂, CO puro ou gás de síntese rico em CO) e vapores (dos orgânicos voláteis) são soprados na autoclave e borbulham através do líquido. O dispersor produz bolhas finas que mantêm a agitação homogênea dentro da fase líquida. O conjunto atua como um mini reator de coluna borbulhante. A autoclave possui uma porta de saída que envia a mistura gás / vapor para um condensador de refluxo operando na mesma pressão da autoclave. O condensador de refluxo é termostatizado por um fluido que circula por uma camisa e uma bobina interna. Após o condensador de refluxo, há um sistema regulador de contrapressão que permite que a pressão caia para um nível desejado (1-40 atm). Um sistema de condensação final acoplado a um fluido resfriado (<15 ° C) permite que os vapores condensados sejam recuperados. O gás não condensado é coletado em um saco de Teflon (inicialmente purgado) e analisado. A carga inicial, que ocupa $\frac{2}{3}$ do volume interno da autoclave é composta por RfCl₃.3H₂O ou RhI₃ (em ambos os casos, a concentração de Rh está na faixa de 3 a 5 × 10⁻³ M), sal iodeto (LiI e NaI são usados a 0,5-0,75 M), água (1,0-5,0 M) e ácido acético (sua concentração molar é responsável pela diferença). A autoclave é acionada repetidamente com N₂ antes e depois de introduzir a carga. Assim, no tempo zero, a autoclave tem a carga mais o N₂ inerte a uma pressão ligeiramente acima da atmosférica. A autoclave é então aquecida à temperatura de reação que varia de 170 a 200 ° C. Metanol, iodeto de metila e acetato de metila são bombeados por meio de sistemas de bombeamento independentes (com cabeçotes refrigerados) em um

sistema de mistura estática termostatizado ($<15^{\circ}\text{C}$). O acetato de metila é adicionado em razões molares em relação ao metanol que não excedem 1:10. O iodeto de metila é adicionado para manter uma concentração de iodeto na fase líquida variando de 0,1 a 2,0 M. Do sistema de mistura estática, a mistura líquida uniforme é enviada para um pequeno reservatório de onde é bombeada sob pressão através de um trocador de calor. A mistura vaporizada é direcionada a um segundo misturador estático onde se mistura com o gás reativo (gás rico em CO variando de CO puro a uma mistura de CO como o gás principal com CO_2 , até 10% vol., Hidrocarbonetos leves até 10 vol.% e hidrogênio, até 2 vol. %). A pressão pode ser controlada de forma que a pressão na autoclave fique entre 20 e 50 atm. A temperatura varia de 170 a 200 $^{\circ}\text{C}$. A mistura gás / vapor se move para a autoclave por meio de um sistema de válvula apropriado e borbulha através do líquido. A taxa de fluxo controlada dita as velocidades espaciais de hora em hora que variam entre 10 e 100 mol de MeOH litro $- 1\text{ h} - 1$. O CO usado nessas experiências está presente em uma razão molar em relação ao MeOH que varia de 0,1 a 0,5 porque o produto desejado é o acetato e não o ácido acético. CO é convertido em uma mistura de acetato de metila e ácido acético (razão molar de 3: 1, acetato de metila para ácido acético). O ácido acético pode ser convertido em acetato em um reator separado.

EXEMPLO 2

[0045] A carbonilação de metanol com monóxido de carbono é efetuada na fase líquida usando a autoclave SS 316 feita sob medida (volume interno de 250 mL) descrita no exemplo anterior. A autoclave é aquecida com banho de sal (mistura eutética de nitratos e nitritos) cuja temperatura é controlada por sistema de aquecimento elétrico. A temperatura uniforme é mantida nas paredes da autoclave pelo banho de sal. A agitação do líquido na autoclave é feita por um dispersor pulverizador através do qual misturas de gás (N_2 , CO puro ou gás de síntese rico em CO) e vapores (dos orgânicos voláteis) são soprados na autoclave e borbulham

através do líquido. O dispersor produz bolhas finas que mantêm a agitação homogênea dentro da fase líquida. O conjunto atua como um mini reator de coluna borbulhante. A autoclave possui uma porta de saída que envia a mistura gás / vapor para um condensador de refluxo operando na mesma pressão da autoclave. O condensador de refluxo é termostatizado por um fluido que circula por uma camisa e uma bobina interna. Após o condensador de refluxo, há um sistema regulador de contrapressão que permite que a pressão caia para um nível desejado (1-40 atm). Um sistema de condensação final acoplado a um fluido resfriado ($<15^{\circ}\text{C}$) permite que os vapores condensados sejam recuperados. O gás não condensado é coletado em um saco de Teflon (inicialmente purgado) e analisado. A carga inicial, que ocupa $\frac{2}{3}$ do volume interno da autoclave, é composta de sais de Rh não-halogenados solúveis (a concentração de Rh está na faixa de 3 a $5 \times 10^{-3}\text{ M}$), sais de carbonato (Li e Na são usados a $0,5$ - $0,75\text{ M}$), água ($1,0$ - $5,0\text{ M}$) e ácido acético (sua concentração molar é responsável pela diferença). A autoclave é acionada repetidamente com N_2 antes e depois de introduzir a carga. Assim, no tempo zero, a autoclave tem a carga mais o N_2 inerte a uma pressão ligeiramente acima da atmosférica. A autoclave é então aquecida à temperatura de reação que varia de 170°C a 200°C . Metanol, carbonato de dimetila (que pode ser obtido pela reação de metanol produzido e dióxido de carbono separado em um reator separado) e acetato de metila são bombeados por meio de bombeamento independente sistemas (com cabeças refrigeradas) em um sistema de mistura estática termostatizado ($<15^{\circ}\text{C}$). O acetato de metila é adicionado em razões molares em relação ao metanol que não excedem 1:10. Carbonato de dimetila é adicionado para manter uma concentração de carbonato na fase líquida variando de $0,1$ a $2,0\text{ M}$. Do sistema de mistura estática, a mistura líquida uniforme é enviada para um pequeno reservatório de onde é bombeada sob pressão através de um trocador de calor. A mistura vaporizada é direcionada a um segundo misturador estático onde se mistura com o gás reativo (gás rico em CO variando de CO puro a

uma mistura de CO como o gás principal com CO₂, até 10% vol., Hidrocarbonetos leves até 10 vol.% e hidrogênio, até 2 vol. %). A pressão pode ser controlada de forma que a pressão na autoclave fique entre 20 e 50 atm. A temperatura varia de 17 ° a 200 ° C. A mistura de gás / vapor se move para a autoclave por meio de um sistema de válvula apropriado e borbulha através do líquido. A taxa de fluxo controlada dita as velocidades espaciais de hora em hora que variam entre 10 e 100 mol de MeOH litro – 1 h – 1. O CO usado nessas experiências está presente em uma razão molar em relação ao MeOH que varia de 0,1 a 0,5 porque o produto desejado é o acetato e não o ácido acético. CO é convertido em uma mistura de acetato de metila e ácido acético (razão molar de 3: 1, acetato de metila para ácido acético). O ácido acético pode ser convertido em acetato em um reator separado.

EXEMPLO 3

[0046] Um conjunto de experimentos gás / vapor é realizado usando um reator de leito fixo no qual dois tipos de catalisadores são testados: Rh em carbono e em alumina, e Ir também em carbono e alumina. A impregnação dos suportes é feita para fornecer 0,5-1,0% em peso de metal no suporte. Os suportes também são impregnados com álcali ou iodeto de álcali em razões molares de 2 a 5 em relação ao metal impregnado anteriormente. Seguiu-se a calcinação a 350 ° C. O reator era um reator SS 316 de 15,875 mm de diâmetro interno (d.i.) revestido com uma folha fina (1 mm) de cobre puro. O catalisador é colocado entre duas zonas preenchidas com grãos de carborundum (previamente desionizados). O leito do catalisador tem um comprimento de 25 cm e o catalisador é misturado numa base de 50/50 em peso com o mesmo carborundum usado nas zonas superior e inferior contendo a zona do catalisador. Metanol e CO puro ou gás de síntese rico em CO da mesma composição mostrada no Exemplo 1 são adicionados como uma mistura de vapor / gás preparada pelo mesmo sistema também descrito no Exemplo 1. A razão molar de metanol para CO é entre 1 e 5, enquanto o iodeto de metila adicionado ao metanol é mantido em

uma razão molar entre 0,05 e 0,25, em relação ao metanol. As condições de reação são tais que o GHSV, baseado no CO passado pelo leito catalítico, varia entre 2.000 e 10.000 h⁻¹. Após ser soprado através do leito catalítico a uma temperatura de 175 a 300 ° C e uma pressão de 10 a 50 atm, verifica-se que o CO é convertido a uma taxa próxima a 100% quando a razão molar metanol: CO é > 2. A seletividade varia em função da temperatura e pressão. Verificou-se que dentro de uma ampla faixa (200-240 ° C, 15-50 atm) para a faixa GHSV especificada, obtém-se uma seletividade molar de 50-75% de acetato e 25-50% de ácido acético.

EXEMPLO 4

[0047] Um segundo conjunto de experimentos de gás / vapor é realizado usando um reator de leito fixo no qual os dois tipos de catalisadores acima descritos são testados: Rh em carbono e em alumina, e Ir também em carbono e alumina. A impregnação dos suportes é feita com sais não halogenados para fornecer 0,5-1,0% em peso de metal no suporte. Os suportes também são impregnados com álcali em razões molares de 2 a 5 em relação ao metal impregnado anteriormente. Seguiu-se a calcinação a 350 ° C. O reator era um reator SS 316 de 15,875 mm de diâmetro interno (d.i.) revestido com uma folha fina (1 mm) de cobre puro. O catalisador é colocado entre duas zonas preenchidas com grãos de carborundum (previamente desionizados). O leito do catalisador tem um comprimento de 25 cm e o catalisador é misturado numa base de 50/50 em peso com o mesmo carborundum usado nas zonas superior e inferior contendo a zona do catalisador. Metanol e CO puro ou gás de síntese rico em CO da mesma composição mostrada no Exemplo 1 são adicionados como uma mistura de vapor / gás preparada pelo mesmo sistema também descrito no Exemplo 1. A razão molar de metanol para CO está entre 1 e 5, enquanto o carbonato de dimetila (que pode ser obtido pela reação de metanol produzido e dióxido de carbono separado em um reator separado) adicionado ao metanol é mantido em uma razão molar entre 0,05 e 0,25, relativa ao metanol. As condições de reação são tais

que o GHSV, baseado no CO que passa pelo leito catalítico, varia entre 2.000 e 10.000 h⁻¹. Depois de ser soprado através do leito catalítico a uma temperatura de 175 a 300 ° C e a uma pressão de 10 a 50 atm, verifica-se que o CO é convertido a uma taxa próxima a 100% quando a razão molar metanol: CO é maior de 2. A seletividade varia em função da temperatura e pressão. Verificou-se que dentro de uma ampla faixa (200-240 ° C, 15-50 atm) para a faixa GHSV especificada, obtém-se uma seletividade molar de 50-75% de acetato e 25-50% de ácido acético.

EXEMPLO 5

[0048] O ácido acético (1500 mL ou 25 g moles) produzido de acordo com os Exemplos 1 ou 3, na forma líquida é colocado em um recipiente de 5000 mL atuando como um reboiler. Acima do tanque há uma coluna de destilação empacotada isolada (atuando como uma seção de enriquecimento). O topo da coluna de destilação está ligado a um condensador de refluxo que opera a uma temperatura de cerca de 70 ° C. O vaso é aquecido externamente a uma temperatura de 95 ° C a 105 ° C a uma pressão de 1 atm. O ácido fosfórico é adicionado ao ácido acético em uma quantidade de 1% em peso a 5% em peso, do peso do ácido acético. O etanol, colocado em um vaso de 2.000 mL, é arrastado borbulhando nitrogênio através do vaso, que é mantido a uma temperatura não superior a 50 ° C. O álcool carregado com nitrogênio é borbulhado através da mistura de ácido acético / ácido fosfórico. As taxas de bolhas são ajustadas na faixa de 0,01-10 mol de álcool / min. A formação de bolhas é facilitada por um difusor. O refluxo é gerado internamente pelo líquido condensado. A altura da coluna é de empacotamento de 0,2 a 0,5 m. A operação é efetuada de tal modo que uma mistura azeotrópica (composição verificada por cromatografia) de 83% molar de acetato de etila, 9% molar de etanol e 5% molar de vapor de água deixa o condensador a 70 ° C e é submetida a resfriamento a 20 ° C. Duas fases são obtidas: uma fase orgânica superior e uma fase inferior contendo a maior parte da água e do etanol. A fase orgânica é redestilada para produzir uma pequena quantidade de

azeótropo (fase leve) e acetato de etila essencialmente puro (fase pesada). A conversão do etanol de entrada é ditada pelo limite de equilíbrio do azeótropo, essencialmente 90% dentro de uma ampla faixa de tempos de contato (correspondendo às diferentes taxas de borbulhamento). O etanol não convertido, dissolvido com água na fase inferior obtida após resfriamento a 20 ° C, é desidratado e reciclado para o sistema. A pequena quantidade de azeótropo resultante da segunda destilação é devolvida ao sistema como tal.

EXEMPLO 6

[0049] Uma mistura de metanol e ácido acético, produzida de acordo com o Exemplo 1 ou Exemplo 3, tendo uma razão molar de 1: 5 (metanol para ácido acético) é bombeada através de um trocador de calor que vaporiza a totalidade do líquido a 1 atm usando um trocador de calor de casco e tubo que traz a temperatura da mistura na faixa de 125 a 175 ° C. Uma pequena quantidade de nitrogênio também é sangrada no trocador de calor. A mistura aquecida de N₂ e vapor, contendo menos de 10 vol. % N₂, é então soprado através de um leito catalítico contendo alumina ou um zeólito protonado de um diâmetro de poro adequado. A LHSV (velocidade espacial horária do líquido, definida como litros / h de mistura líquida a 25 ° C passada por um determinado volume, em litros de catalisador empacotado) está entre 1 e 5 h⁻¹. O reator de leito fixo é mantido em condições isotérmicas na faixa de 125 a 175 ° C. Os vapores que saem do reator são condensados a 25 ° C e resfriados posteriormente a menos de 15 ° C. Amostras do líquido assim recuperado são analisadas cromatograficamente. Apenas traços de metanol são encontrados. O metanol é convertido totalmente em acetato de metila dentro da faixa de condições utilizadas.

EXEMPLO 7

[0050] A reação do Exemplo 6 é efetuada como descrito acima, exceto que a razão molar de metanol para ácido acético é 5: 1. O produto não contém ácido acético.

Metanol, acetato de metila (correspondente à conversão total do ácido acético) e água são os únicos produtos detectados em níveis mensuráveis.

EXEMPLO 8

[0051] O acetato de metila produzido de acordo com os Exemplos 6 ou 7, e mantido na forma líquida a 20 ° C, é bombeado a uma pressão de 10 a 50 atm, por meio de um trocador de calor que o vaporiza completamente a uma temperatura de 150 a 225 ° C O hidrogênio pré-aquecido na mesma faixa de temperatura é adicionado aos vapores em sua saída do trocador de calor. A razão molar de H₂ para acetato de metila é de 5 a 10. A mistura quente é soprada através de um leito catalítico onde um CuO / Cr₂O₃, um CuO / ZnO / Al₂O₃ ou um CuO / ZnO / catalisador de carvão ativado são colocados junto com um sólido inerte que atua como diluente do catalisador. O CuO é reduzido com misturas de H₂ / N₂ antes de adicionar qualquer acetato. O CuO é então reduzido a Cu, a forma ativa na reação de hidrogenólise. A redução é feita até que nenhuma água seja produzida. A exotermicidade da redução do CuO é controlada mantendo a concentração de H₂ na mistura de gases em níveis não superiores a 5 vol. %. As velocidades espaciais horárias líquidas (LHSV) são de 1 a 10 h⁻¹ em relação às taxas de fluxo de acetato de metila e ao volume real ocupado pelo catalisador (sem nenhum sólido inerte presente). A conversão de 1 mole de acetato de metila em 0,90 mole de metanol e 0,90 mole de etanol é efetuada dentro das faixas de parâmetros operacionais considerados. A quantidade de acetato de metila não convertido é 0,10 mol.

EXEMPLO 9

[0052] O acetato de etila, produzido de acordo com o Exemplo 5, e mantido na forma líquida a 20 ° C, é bombeado a uma pressão de 10 a 50 atm, por meio de um trocador de calor que o vaporiza completamente a uma temperatura de 150 a 225 ° C. O hidrogênio pré-tratado na mesma faixa de temperatura é adicionado aos vapores em sua saída do trocador de calor. A razão molar de H₂ para acetato de etila

é de 5 a 10. A mistura quente é soprada através de um reator trifásico onde um catalisador sólido em pó (0,1-0,5 mm) CuO / ZnO / Al₂O₃ ou CuO / ZnO / carvão ativado é suspenso (em 20 e 30% em peso de sólidos) em um óleo mineral inerte. O CuO é reduzido com misturas de H₂ / N₂ antes de adicionar qualquer acetato. O CuO é então reduzido a Cu, a forma ativa na reação de hidrogenólise. A redução é feita até que nenhuma água seja produzida. A exotermicidade da redução do CuO é controlada mantendo a concentração de H₂ na mistura de gases em níveis não superiores a 5 vol. %. As velocidades espaciais horárias do gás (GHSV, a 15 ° C e 1 atm) com base em H₂, estão entre 1000 e 10000 h⁻¹. A conversão de 1 mole de acetato de etila em 1,90 moles de etanol é efetuada dentro das faixas de parâmetros operacionais considerados. A quantidade de acetato de etila não convertido é de 0,05 mol.

EXEMPLO 10

[0053] O acetato de metila é convertido em metanol e etanol conforme descrito no Exemplo 8, ou o acetato de etila é convertido em etanol conforme descrito no Exemplo 9, exceto que o acetato de metila ou acetato de etila é reagido com gás de síntese contendo H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos leves, tais como metano. A razão molar de H₂: CO varia de 1 a 3. O CO₂ no gás de síntese não excede 10% molar e os hidrocarbonetos leves no gás de síntese não excedem 10% molar. A pressão total varia de 30 atm a 100 atm. São observadas conversão de 90% molar de acetato de metila em metanol e etanol e 95% molar de conversão de acetato de etila em etanol.

[0054] As divulgações de todas as patentes e publicações, incluindo pedidos de patentes publicados, são aqui incorporadas por referência, na mesma extensão como se cada patente ou publicação fosse individual e especificamente incorporada por referência.

[0055] Deve ser entendido, no entanto, que o escopo da presente invenção não deve ser limitado às concretizações específicas descritas acima. A invenção pode

ser praticada de outro modo além dos particularmente descritos e ainda estar dentro do âmbito das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para converter metanol em etanol, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

(a) reagir metanol e monóxido de carbono na fase líquida ou na fase gasosa, sob condições para produzir um produto compreendendo pelo menos 25% molar de acetato de metila; e

(b) hidrogenar o dito acetato de metila para produzir etanol.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma razão molar de metanol para monóxido de carbono de 2 a 10.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma razão molar de metanol para monóxido de carbono de 2 a 5.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma temperatura de 100 °C a 350 °C.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma temperatura de 120 °C a 280 °C.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma temperatura de 150 °C a 250 °C.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma temperatura de 150 °C a 200 °C.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma pressão de 15 atm a 100 atm.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem a uma pressão de 15 atm a 50 atm.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito metanol e o dito monóxido de carbono reagem na presença de um catalisador.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador compreende ródio.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador compreende ródio suportado em um suporte selecionado dentre o grupo que consiste em carbono e alumina.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador está disperso em um meio líquido inerte.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito meio líquido inerte é um óleo inerte.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (a), o dito metanol reage com um gás de síntese rico em CO.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito produto na etapa (a) compreende ainda ácido acético.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda:

antes da etapa (b), reagir o dito ácido acético com pelo menos um álcool para produzir pelo menos um acetato, e na etapa (b), hidrogenar (i) o dito acetato de metila

produzido na etapa (a), e (ii) o dito pelo menos um acetato produzido pela reação do dito ácido acético com o dito pelo menos um álcool, para produzir etanol.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito ácido acético reage com o dito pelo menos um álcool a uma temperatura de 80 °C a 250 °C.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito ácido acético reage com o dito pelo menos um álcool a uma temperatura de 80 °C a 150 °C.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito ácido acético reage com o dito pelo menos um álcool a uma temperatura de 80 °C a 120 °C.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito ácido acético reage com o dito pelo menos um álcool a uma pressão de 1 atm a 20 atm.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito ácido acético reage com o dito pelo menos um álcool a uma pressão de 1 atm a 10 atm.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um álcool é etanol.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um álcool é metanol.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um álcool é butanol.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito pelo menos um álcool inclui metanol e etanol.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito acetato de metila é hidrogenado a uma temperatura de 150 °C a 300 °C.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito acetato de metila é hidrogenado a uma temperatura de 170 °C a 250 °C.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito acetato de metila reage com o dito hidrogênio a uma pressão de 10 atm a 100 atm.

30. Processo, de acordo com a reivindicação 29, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito acetato de metila reage com o dito hidrogênio a uma pressão de 20 atm a 60 atm.

31. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que, na etapa (b), o dito acetato de metila é hidrogenado pela reação do dito acetato de metila com um gás de síntese rico em hidrogênio.

32. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito etanol é produzido a partir do gás de síntese, o dito gás de síntese compreendendo monóxido de carbono e hidrogênio, o dito processo compreendendo:

(a) reagir uma primeira porção do dito monóxido de carbono com uma primeira porção do dito hidrogênio para produzir metanol;

(b) reagir o dito metanol produzido na etapa (a) com uma segunda porção do dito monóxido de carbono na fase líquida e sob condições para produzir um produto compreendendo pelo menos 25% molar de acetato de metila; e

(c) hidrogenar o dito acetato de metila com uma segunda porção do dito hidrogênio para produzir etanol.

33. Processo, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito processo compreende:

(a) reagir o dito monóxido de carbono do dito gás de síntese com uma primeira porção do dito hidrogênio do dito gás de síntese para produzir um produto compreendendo metanol, em que até 50% molar do dito monóxido de carbono é convertido no dito metanol;

(b) reagir o dito metanol produzido na etapa (a) com um monóxido de carbono não reagido da etapa (a) sob condições para produzir um produto compreendendo pelo menos 25% molar de acetato de metila; e

(c) hidrogenar o dito acetato de metila com uma segunda porção do dito hidrogênio do dito gás de síntese para produzir etanol.