

SUPERINTENDENCIA



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-086433-00000-0000

Fecha: 2011-07-11 16:54:51
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 58

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

ENTRADA EN FASE NACIONAL
11-86433

MÉTODO DE PREPARACIÓN DE ALCOHOL A PARTIR DE

54. TITULO

ÁCIDO CARBOXÍLICO MEDIANTE UN PROCESO DE UN SOLO PASO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

SK INNOVATION CO., LTD.

71. SOLICITANTE

SEÚL, COREA

DOMICILIO

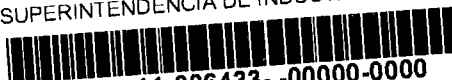
JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

74. APODERADO

22. BOGOTÁ, D.C.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-086433- -00000-0000

Fecha: 2011-07-11 16:54:51
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 58

radicación

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención.



Patente de Modelo de Utilidad.



Capítulo I.



Capítulo II.

2

SOLICITANTE

Nombre: SK INNOVATION CO., LTD.

Dirección: 99 Seorin-dong, Jongro-gu, Seúl 110-110, Corea

Nacionalidad o Domicilio: Corea

Lugar de Constitución: Corea

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

Dirección: Calle 70 A #4-41, Bogotá, Colombia.

Teléfono: 744-2200

Fax: 742-2200

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒NIT ☐C.E. ☐Otro ☐

Cual

Número 80.410.337 TP 57492

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de radicación (del poder). _____

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: LEE, Seong Ho; OH, Seung Hoon; YOON, Young Seek; CHO, In Ho; KANG, Sin Young; GOH, Gi Ho; PARK, Cher Hee; KIM, Hee Soo.

Dirección: 301, 296-8, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-810, Corea; 3-1408, Seongyeong Apt., Daechi-dong, Gangnam-gu, Seúl 135-280, Corea; 102-1703, Yongbong I-Park Apt., Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-890, Corea; 101-1206, Samho Hansup Apt., Bangbae 3-dong, Seocho-gu, Seúl 137-063, Corea; 306-1104, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-761, Corea; 204-1503, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-761, Corea; 111-1504, Poonglim 2-cha Apt., Geomam-dong, Seo-gu, Incheon 404-798, Corea; 309, SK R Center's dormitory, 140-1, Wonchon-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712, Corea, respectivamente.

Nacionalidad o Domicilio: Corea, respectivamente.

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No.

PCT/KR2009/007408

Fecha

10.12.2009

Publicación Internacional No

WO 2010/068052

A3

Fecha

17.06.2010

6 Título (54):

MÉTODO DE PREPARACIÓN DE ALCOHOL A PARTIR DE ÁCIDO CARBOXÍLICO
MEDIANTE UN PROCESO DE UN SOLO PASO

7 Clasificación Internacional (51):

C07C 29/147 - C07C 29/149 - C12P 7/26

8 Prioridad

(33) País de Origen

(32) Fecha

(31) Número de Solicitud

SI ☒NO ☐

KR

12.12.2008

10-2008-0126542

KR

09.12.2009

10-2009-0121930

9 Comprobante de pago No. 11-58781; 11-33049; 11-7525.

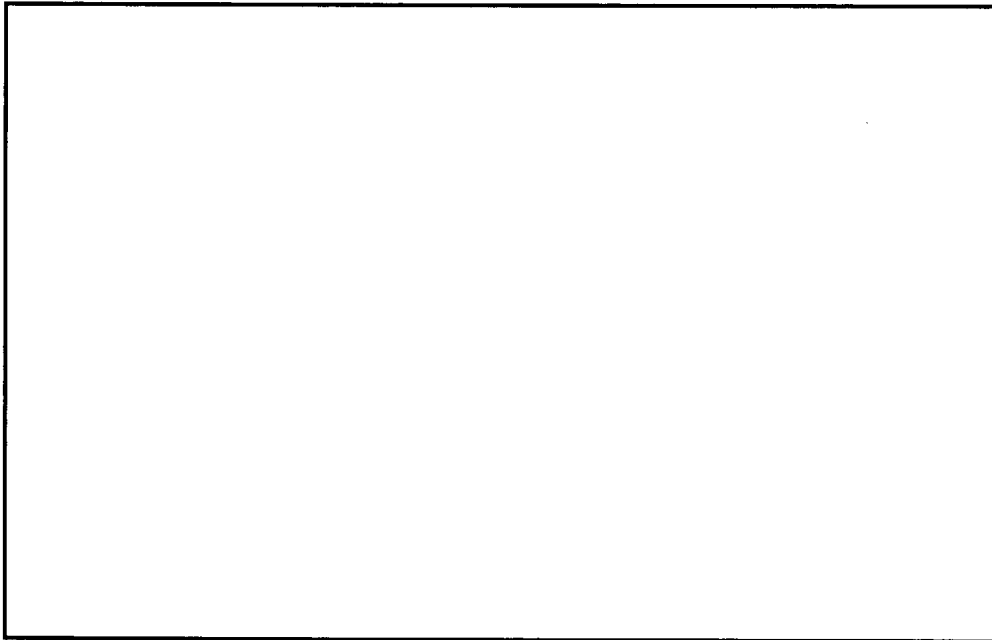
Fecha 11-07-2011

10

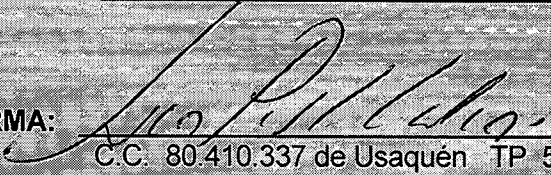
ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$ 571.000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de la persona jurídica peticionaria, en cuanto no esté inscrita en alguna Cámara de Comercio Colombiana.
- ☐ Poderes, si fuere el caso. Fotocopia autenticada.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante. Fotocopia autenticada.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al español (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción de examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional bajo el Art. 34.
- ☒ Otros: Comprobante(s) de pago de la tasa por concepto de reivindicaciones adicionales \$ 297.000 (11*\$27.000).

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTOFIRMA: 

C.C. 80.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

117454 3

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0058781

Bogotá D.C., Junio 17 de 2011 - 16:42:49

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	456015324	17/06/2011	25.888.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	110 PTC.SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
				\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

*****_

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-086433- -00000-0000

Fecha: 2011-07-11 16:54:51 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 58

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

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

Junio 17 de 2011 - 16:42:53

117434⁴

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0033049

Bogotá D.C., Abril 11 de 2011 - 07:12:31

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	391765975	08/04/2011	43.684.700.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	270.000.00	270.000.00
				\$270.000.00

SON: **DOSCIENTOS SETENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-086433- -00000-0000

Fecha: 2011-07-11 16:54:51
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 58

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

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

Abril 11 de 2011 - 07:12:41

117459

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 007525

Bogotá D.C., Enero 27 de 2011 - 08:21:51

RECIBIDO DE : BRIGARD & CASTRO S.A.

NI 860.047.372

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411745924	26/01/2011	51.520.000.00

*** Conceptos Pagados ***

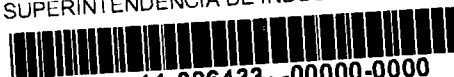
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-086433- -00000-0000

Fecha: 2011-07-11 16:54:51

Tra. 11 PATENTEIYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 58

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

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

Enero 27 de 2011 - 08:22:27

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/KR2009/007408

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

LEE & PARK
6nd Fl., Changsang Bldg., 1543-12
Seocho 3-dong, Seocho-gu
Seoul 137-872
RÉPUBLIQUE DE CORÉE

Date of mailing (day/month/year) 09 March 2011 (09.03.2011)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference PCT-E9402K	
International application No. PCT/KR2009/007408	International filing date (day/month/year) 10 December 2009 (10.12.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address SK ENERGY CO., LTD.	State of Nationality KR	State of Residence KR
	Telephone No. 82-2-2121-5792	
	Facsimile No. 82-2-2121-5797	
	E-mail address	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☒ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address SK INNOVATION CO., LTD.	State of Nationality KR	State of Residence KR
	Telephone No. 82-2-2121-5792	
	Facsimile No. 82-2-2121-5797	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned
	☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Pak Jin Woo e-mail pt12.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 12
---	---

Facsimile No. +41 22 338 70 90

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 6월 17일 (17.06.2010)

(10) 국제공개번호
WO 2010/068052 A3

PCT

- (51) 국제특허분류:
C07C 29/147 (2006.01) C12P 7/16 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/007408
- (22) 국제출원일: 2009년 12월 10일 (10.12.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0126542 2008년 12월 12일 (12.12.2008) KR
10-2009-0121930 2009년 12월 9일 (09.12.2009) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 에스케이에너지 주식회사 (SK ENERGY CO., LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 중로구 서린동 99, 110-110 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 이성호 (LEE, Seong Ho) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 296-8 301호, 305-810 Daejeon (KR). 오승훈 (OH, Seung Hoon) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 대치동 선경아파트 3동 1408호, 135-280 Seoul (KR). 윤영식 (YOON, Young Seek) [KR/KR]; 광주광역시 북구 용봉동 용봉아이파크아파트 102동 1703호, 500-890 Gwangju (KR). 조인

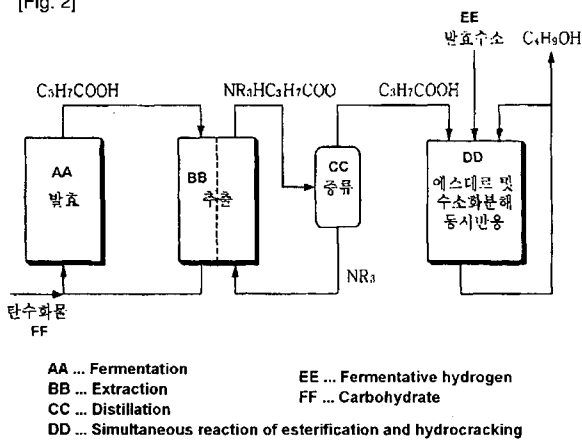
- 호 (CHO, In Ho) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 방배 3동 삼호한숲아파트 101동 1206호, 137-063 Seoul (KR). 강신영 (KANG, Sin Young) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 306동 1104호, 305-761 Daejeon (KR). 고기호 (GOH, Gi Ho) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 204동 1503호, 305-761 Daejeon (KR). 박철희 (PARK, Cher Hee) [KR/KR]; 인천광역시 서구 검암동 풍림 2차아파트 111동 1504호, 404-798 Incheon (KR). 김희수 (KIM, Hee Soo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 원촌동 140-1 (주)SK 대덕기술원기숙사 309호, 305-712 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 청운특허법인 (LEE & PARK); 서울특별시 서초구 서초 3동 1543-12 장생빌딩 6층, 137-872 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR ALCOHOL FROM CARBOXYLIC ACID BY ONE-STEP PROCESS

(54) 발명의 명칭 : 카복시산으로부터 단일 공정을 통해 알코올을 제조하는 방법

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method for alcohol by reacting carboxylic acid, alcohol, and hydrogen using hydrogenation catalysts. More specifically, the invention relates to a method for preparing alcohol by performing esterification and hydrocracking in a one-step process using hydrogenation catalysts instead of a two-step process. According to the invention, alcohol is prepared from carboxylic acid through esterification and hydrogenation in a one-step process using hydrogenation catalysts. Therefore, production costs and by-product treatment costs can be reduced in comparison to a the two-step process. In addition, the invention is effective and economical since it can produce alcohol at relatively high yield by a simple process. Further, the invention allows high yield at relatively lower pressure when compared to alcohol production from carboxylic acid through hydrogenation without esterification and solves the problems of leaching by catalysts.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2010/068052 A3

WO 2010/068052 A3

SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(88) 국제조사보고서 공개일: 2010년 9월 23일

본 발명은 수소화 촉매를 이용하여 카르복시산, 알코올 및 수소를 반응시켜 알코올을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 에스테르화 공정 및 수소화 분해 공정의 2 단계 연속 방법을 거치지 않고 수소화 촉매를 이용하여 에스테르화 및 수소화 분해를 단일 공정(one-step process)에 의해 진행시켜 알코올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 카르복시산으로부터 수소화 촉매를 이용하여 에스테르 반응 및 수소화 반응을 단일공정에서 진행시켜 알코올을 제조할 수 있으므로, 2 단계 공정에 비해 생산비용이나, 부산물 처리비용을 절감할 수 있고, 단순화된 방법으로도 상대적으로 높은 수율의 알코올을 생산할 수 있어, 효율적이고 경제적이다. 또한 카르복시산으로부터 에스테르반응 없이 직접 수소화(환원)하여 알코올로 제조하는 공정보다 상대적으로 낮은 압력에서 높은 수율을 얻을 수 있으며, 촉매의 leaching 문제를 해결할 수 있다.

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA BAJO EL TRATADO DE COOPERACIÓN DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad
Intellectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación Internacional
17 de junio de 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2010/068052 A3

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 29/147 (2006.01) C12P 7/16 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
- (21) Numero de Solicitud Internacional:
PCT/KR2009/007408
- (22) Fecha de Presentación Internacional:
10 de diciembre de 2009 (10.12.2009)
- (25) Lenguaje de entrega: Coreano
- (26) Lenguaje de Publicación: Coreano
- (30) Datos de la Prioridad:
10-2008-0126542 12 de diciembre de 2008 (12.12.2008) KR
10-2009-0121930 09 de diciembre de 2009 (09.12.2009) KR
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados menos los Estados Unidos): SK ENERGY CO., LTD. [KR/KR]; 99 Seorin-dong, Jongro-gu Seúl 110-110 (KR).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (solo para los Estados Unidos):
LEE, Seong Ho [KR/KR]; 301, 296-8, Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-810 (KR). OH, Seung Hoon [KR/KR]; 3-1408, Seongyeong Apt., Daechi-dong, Gangnam-gu, Seúl 135-280 (KR). YOON, Young Seek [KR/KR]; 102-1703, Yongbong I-Park Apt., Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-890 (KR). CHO, In Ho [KR/KR]; 101-1206, Samho Hansup Apt., Bangbae 3-dong, Seocho-gu, Seúl 137-063 (KR).

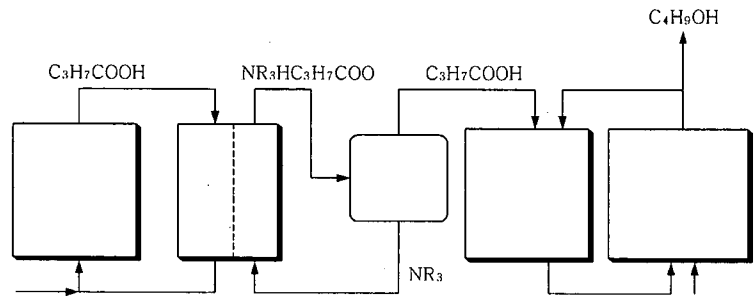
KANG, Sin Young [KR/KR]; 306-1104, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-761, (KR). GOH, Gi Ho [KR/KR]; 204-1503, Expo Apt., Jeonmin-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-761 (KR). PARK, Cher Hee [KR/KR]; 111-1504, Poonglim 2-cha Apt., Geomam-dong, Seo-gu, Incheon 404-798 (KR). KIM, Hee Soo [KR/KR]; 309, SK R Center's dormitory, 140-1, Wonchon-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-712 (KR).

(74) Agente: LEE & PARK; 6nd Fl., Changsang Bldg., 1543-12 Seocho 3-dong, Seocho-gu Seoul 137-872 (KR)

(81) Estados Designados (a menos que se indique lo contrario, para todo tipo de protección nacional disponible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(Continúa en la siguiente página)

(54) Título: MÉTODO DE PREPARACIÓN DE ALCOHOL A PARTIR DE ÁCIDO CARBOXÍLICO MEDIANTE UN PROCESO DE UN SOLO PASO



(57) Resumen: La presente invención se refiere a un método de preparación para alcohol haciendo reaccionar ácido carboxílico, alcohol, e hidrógeno empleando catalizadores de hidrogenación. Más específicamente, la invención se refiere a un método para preparar alcohol realizando esterificación e hidrocrqueo en un proceso de un solo paso, empleando catalizadores de hidrogenación, en lugar de un proceso de dos pasos. De acuerdo con la invención, se prepara alcohol a partir de ácido carboxílico mediante la esterificación e hidrogenación en un proceso de un solo paso empleando catalizadores de hidrogenación. Por consiguiente, pueden reducirse los costos de producción y los costos de tratamiento de los subproductos, en comparación con un proceso de dos pasos. Además, la invención es efectiva y económica puesto que puede producir alcohol con un rendimiento relativamente alto mediante un proceso sencillo. Más aún, la invención permite un rendimiento elevado con una presión relativamente más baja, cuando se compara con la producción de alcohol a partir de ácido carboxílico mediante hidrogenación sin esterificación, y resuelve los problemas de lixiviación por los catalizadores.

WO 2010/068052 A3



- (84) **Estados Designados** (a menos que se indique lo contrario, para todo tipo de protección regional disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

- con el informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes del vencimiento de la fecha límite para modificar las reivindicaciones y ser publicado nuevamente en el evento de recibir modificaciones (Regla 48.2(h))

- (88) **Fecha de publicación del informe de búsqueda internacional:**

23 de septiembre de 2010

DESCRIPCIÓN

MÉTODO DE PREPARACIÓN DE ALCOHOL A PARTIR DE ÁCIDO CARBOXÍLICO MEDIANTE UN PROCESO DE UN SOLO PASO

Campo Técnico

La presente invención se refiere a un método de preparar un alcohol haciendo reaccionar ácido carboxílico, un alcohol e hidrógeno, empleando un catalizador de hidrogenación y, más particularmente, a un método de preparar un alcohol mediante esterificación e hidrocrqueo en un proceso de un solo paso, empleando un catalizador de hidrogenación, en lugar de un proceso de dos pasos.

Arte Previo

Por lo general, los métodos de preparar alcohol a partir ácido carboxílico incluyen un proceso de dos pasos, el cual comprende agregar un alcohol a un ácido carboxílico, de manera que el ácido carboxílico se esterifique, y luego agregar hidrógeno a éste, de modo que ocurra hidrocrqueo, obteniendo así un alcohol, y reducción directa que comprende agregar hidrógeno a un ácido carboxílico obteniendo así un alcohol.

La preparación de un alcohol agregando hidrógeno a un ácido carboxílico requiere condiciones de alta presión y alta temperatura y un catalizador de metal noble, de manera que el alcohol se prepare eficientemente del ácido carboxílico mediante esterificación e hidrocrqueo.

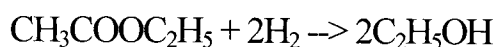
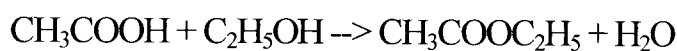
La Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2008/0248540 divulga un método de sintetizar butanol haciendo reaccionar directamente ácido butírico e hidrógeno.

La preparación típica de alcohol a partir de ácido carboxílico mediante hidrogenación directa bajo condiciones de alta presión sin esterificación es problemática debido a la lixiviación del catalizador usado para la reacción, así como la reacción bajo alta presión. Por ejemplo, en el caso en el que el ácido butírico no se esterifica sino se hidrogena directamente para preparar butanol, incluso cuando se emplean hidrógeno bajo alta presión y un catalizador óptimo de metal noble, es difícil obtener un rendimiento alto de 90% o más y, adicionalmente, el componente metálico del catalizador se expone directamente al ácido butírico, facilitando de manera no deseable la lixiviación del metal. Tal lixiviación exige un reemplazo frecuente del catalizador, incrementando en forma no deseada el costo de preparación del butanol.

Un éster es un compuesto en la forma de RCOOR' elaborado eliminando agua mediante una reacción entre un ácido carboxílico orgánico (RCOOH) y un alcohol ($\text{R}'\text{OH}$). En el caso en el que el ácido es ácido acético, éste se provee en la forma de $\text{CH}_3\text{COOC}_n\text{H}_{2n-1}$ empleando metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, etc., tal como acetato de metilo ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$) o acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$). En el caso en el que el alcohol es un compuesto aromático u otro tipo de compuesto, la fórmula molecular depende de la regla del tipo correspondiente. Incluso cuando se emplean varios ácidos tales como ácido butírico, ácido benzoico, y ácido salicílico, que tienen un número mayor de carbonos o una estructura modificada, en lugar de

ácido acético, sus estructuras son también dependientes de la regla anterior. Luego de tal esterificación, se lleva a cabo el hidrocraqueo, obteniendo así el correspondiente alcohol.

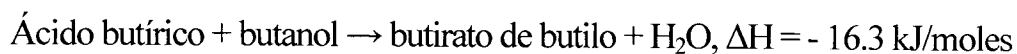
Por ejemplo, ácido acético se hace reaccionar con etanol, formando así éster de acetato de etilo, el cual se hidrocraquea luego para proporcionar etanol. Estas reacciones se representan a continuación.



En las reacciones anteriores, la esterificación se lleva a cabo empleando un catalizador que contiene ácido sulfúrico y una resina ácida en un reactor en lotes y, a continuación, se emplea un catalizador de hidrogenación, de manera que, finalmente, se sintetiza etanol.

Un método típico de preparar butanol de ácido butírico incluye las siguientes reacciones.

(1) Esterificación



(2) Hidrocraqueo



Al momento de la esterificación, debe usarse como catalizador una resina ácida de intercambio iónico como. Con el fin de aumentar la eficiencia del método,

cuando no se emplea un reactor en lotes sino un reactor continuo, es difícil cargar la resina de intercambio iónico en el lecho empaquetado del reactor, debido a las propiedades fangosas de la resina de intercambio iónico. Más aún, puede ocurrir lixiviación del componente intercambiado iónicamente de la resina de intercambio iónico.

Debido a que la esterificación tiene una conversión de equilibrio que depende de las condiciones de reacción, es importante que se impartan condiciones de reacción adaptadas para conversión de alto equilibrio, con el fin de aumentar el rendimiento del butanol. A este fin, un componente específico (v.g. butanol) en una carga se hace reaccionar típicamente en una cantidad excesiva. En el caso en el que la conversión de la carga no sea alta, el producto contiene ácido butírico sin reaccionar, y el ácido butírico debe separarse en forma no deseada y recuperarse del producto final, a saber, butanol.

Luego de la esterificación, el hidrocrqueo se vuelve favorable en proporción a los incrementos en el caudal y presión de hidrógeno.

Un proceso típico de dos pasos para producir alcohol a partir de ácido carboxílico requiere catalizadores respectivos para esterificación e hidrocrqueo, y hay muchos casos en los que el compuesto intermedio esterificado debe separarse adicionalmente, y el método se vuelve complicado.

Por otro lado, la producción de ácido butírico empleando fermentación con microorganismos incluye usar cepas tales como *Clostridium tyrobutiricum* o *Clostridium acetobutyricum*, y es constante una gran cantidad de esfuerzo para

desarrollar cepas en forma más productiva. Además, se emplean varias fuentes de carbono como la fuente de suministro de carbono de las cepas.

Más aún, se están realizando una variedad de intentos para extraer eficientemente ácido butírico de un caldo de fermentación y para llevar a cabo la extracción líquido-líquido empleando un disolvente orgánico insoluble. Por consiguiente, se han propuesto métodos de obtener butanol, recuperando butanol de un caldo de fermentación utilizando un disolvente específico, que tenga un coeficiente elevado de extracción de butanol, recuperando butanol empleando una diferencia en el punto de ebullición entre el disolvente y el butanol, y regenerando el disolvente.

La Patente de los Estados Unidos No. 4,260,836 divulga un método de extracción líquido-líquido de un caldo de fermentación empleando un fluorocarbono que tiene un alto coeficiente de extracción de butanol, y la Patente de los Estados Unidos No. 4,628,116 divulga un método de extraer líquido-líquido butanol y ácido butírico de un caldo de fermentación empleando una solución de bromuro de vinilo.

Divulgación

Problema Técnico

Con la meta de resolver los problemas ya mencionados, un objeto de la presente invención es proporcionar un método de preparar un alcohol mediante, en lugar de un proceso de dos pasos, un proceso de un solo paso de esterificación e hidrocrackeo, o reducción directa de ácido carboxílico en alcohol.

Otro objeto de la presente invención es proveer un método de preparar eficientemente un alcohol a partir de un ácido carboxílico extrayendo el ácido carboxílico de un caldo de fermentación por microorganismos.

Los problemas técnicos que se pretende resolver en la presente invención no se limitan a los objetos ya mencionados, y otros técnicos se podrán entender por una persona de habilidad ordinaria en el arte a partir de la siguiente descripción.

Solución Técnica

Con el fin de realizar los objetos ya mencionados, un aspecto de la presente invención provee un método de preparar un alcohol en un proceso de un solo paso haciendo reaccionar un ácido carboxílico, un alcohol, e hidrógeno, empleando un catalizador de hidrogenación.

En este aspecto, un ácido C2~10 alquilcarboxílico, un ácido C3~10 cicloalquilcarboxílico, un ácido C6~10 carboxílico aromático, o mezclas de los anteriores, pueden aplicarse al proceso de un solo paso.

En este aspecto, el ácido carboxílico tal como ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, o mezclas de los anteriores, pueden aplicarse al proceso de un solo paso.

En este aspecto, el alcohol que incluye un alcohol C2~10, un alcohol C3~10 cicloalquílico, un alcohol C6~10 aromático, o mezclas de los anteriores, pueden

aplicarse al proceso de un solo paso.

En este aspecto, el alcohol tal como etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, o sus mezclas de alcoholes, pueden aplicarse al proceso de un solo paso.

En este aspecto, un alcohol C₂~10 que incluye etanol o butanol, o mezclas de los anteriores, puede producirse del ácido carboxílico contenido en un caldo de fermentación por microorganismos.

En este aspecto, el alcohol que se agrega al ácido carboxílico puede obtenerse recirculando el alcohol preparado a partir de ácido carboxílico.

En este aspecto, en el proceso de un solo paso para preparar alcohol de ácido carboxílico, la relación molar de alcohol a ácido carboxílico puede ser 1.0 o más.

En este aspecto, puede suministrarse hidrógeno en una relación molar de 1 ~ 50 al ácido carboxílico, y la presión de hidrógeno puede caer en un rango de presión atmosférica ~ 100 bares.

En este aspecto, el catalizador usado en el proceso de un solo paso para preparar alcohol de ácido carboxílico puede ser un catalizador de hidrogenación.

En este aspecto, el catalizador de hidrogenación puede ser un metal o un óxido de metal, y específicamente puede incluir uno o más seleccionados entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Mo, W, Pt, Pd, Ru, Re, Rh, Ag, Ir, y Au.

Otro aspecto de la presente invención provee un método de preparar butanol, método que comprende suministrar un carbohidrato, de manera que se fermente ácido butírico a partir de un microorganismo, extraer ácido butírico de un caldo de fermentación, y hacer reaccionar el ácido butírico extraído con ácido butírico, butanol, e hidrógeno, empleando un catalizador de hidrogenación.

En este aspecto, el método puede incluir esterificación e hidrocrqueo, los cuales se llevan a cabo en un proceso de un solo paso.

En este aspecto, extraer el ácido butírico del caldo de fermentación puede incluir extraer el ácido butírico empleando extracción líquido-líquido.

En este aspecto, extraer el ácido butírico puede comprender además destilar un disolvente de extracción del ácido butírico extraído.

En este aspecto, la relación molar de butanol a ácido butírico puede ser 1.0 ~ 50.

En este aspecto, puede suministrarse hidrógeno en una relación molar de 1 ~ 50 a ácido butírico, y la presión de hidrógeno puede caer en un rango de presión atmosférica ~ 100 bares.

En este aspecto, el catalizador de hidrogenación puede ser un metal o un óxido de metal.

En este aspecto, el catalizador de hidrogenación puede ser uno o más

seleccionados entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Mo, W, Pt, Pd, Ru, Re, Rh, Ag, Ir, Au, y sus óxidos de metal.

Los contenidos específicos de otros aspectos o incorporaciones de la presente invención se incluyen en la siguiente especificación detallada.

Efectos Ventajosos

De acuerdo con la presente invención, un alcohol puede prepararse de un ácido carboxílico mediante esterificación e hidrogenación en un proceso de un solo paso empleando un catalizador de hidrogenación, reduciendo en esa forma el costo de producción o el costo de tratamiento de los subproductos, comparado cuando se emplea un proceso de dos pasos. Además, puede producirse un alcohol en un rendimiento comparativamente alto empleando un proceso sencillo, incrementando así la eficiencia de la preparación y generando beneficios económicos. Aún más, puede obtenerse un alcohol en un rendimiento elevado a partir un ácido carboxílico con una presión comparativamente más baja que en reducción directa de ácido carboxílico en alcohol sin esterificación, y pueden resolverse problemas de lixiviación del catalizador.

Descripción de los Dibujos

FIG. 1 muestra la esterificación e hidrocraqueo de ácido butírico de acuerdo con una técnica convencional;

FIG. 2 muestra un proceso de preparar butanol empleando un proceso de un solo paso de acuerdo con la presente invención;

FIG. 3 muestra esquemáticamente un dispositivo de evaluación de catalizador a escala micro;

FIG. 4 muestra los resultados de esterificación de ácido butírico y butanol empleando un catalizador de hidrogenación.

FIG. 5 muestra resultados de reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrackeo de ácido butírico empleando un catalizador de hidrogenación;

FIG. 6 muestra resultados de reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrackeo en función de la temperatura;

FIG. 7 muestra los efectos de la clase de gas de reacción y presión sobre reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrackeo;

FIGS. 8 muestra un producto de hidrocrackeo empleando un catalizador de hidrogenación, y productos de reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrackeo, los cuales son (a) un producto de hidrocrackeo butirato de butilo (FIG. 1), (b) un producto de reacciones simultáneas de esterificación-hidrocrackeo (hidrógeno a 10 bares) (FIG. 7), (c) un producto de reacciones simultáneas de esterificación-hidrocrackeo (hidrógeno a 30 bares) (FIG. 7), y (d) un producto de reacciones simultáneas de esterificación-hidrocrackeo (nitrógeno a 30 bares) (FIG. 7);

FIG. 9 muestra los resultados de hidrogenación directa (reducción) de ácido butírico; y

FIG. 10 muestra los resultados de reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrackeo de una mezcla de carga que contiene ácido butírico y ácido acético.

Mejor Modo

A partir de ahora se dará una descripción detallada de la presente invención.

La presente invención concierne a un método de preparar un alcohol agregando un alcohol, hidrógeno, y un catalizador de hidrogenación a un ácido carboxílico.

En el método de acuerdo con la presente invención, puede prepararse un alcohol a partir de un ácido carboxílico mediante esterificación e hidrocrackeo en un proceso de un solo paso, en lugar de un proceso de dos pasos. En tal proceso de un solo paso, la esterificación y el hidrocrackeo se llevan a cabo simultáneamente, de manera que puede obtenerse un alcohol.

El proceso de un solo paso de acuerdo con la presente invención se describe esquemáticamente a continuación.

En el proceso de un solo paso de acuerdo con la presente invención, se elimina continuamente butirato de butilo, y se provee abundantemente butanol, de manera que el equilibrio se desplaza hacia la reacción primaria de esterificación de acuerdo con el principio de Le Châtelier, maximizando en esa forma la conversión de equilibrio de la esterificación. Cuando se maximiza la conversión de equilibrio en esta forma, puede hacerse reaccionar 100% de ácido butírico, y un producto resultante contiene ácido butírico sin reaccionar, obviando ventajosamente la

necesidad de separar ácido butírico del butanol producido.

Generalmente, el metal se disuelve bien en un ácido. Por consiguiente, cuando una carga es un ácido, es difícil usar un catalizador de metal. Así pues, no puede usarse un catalizador de hidrogenación a pesar de tener reactividad de esterificación.

No obstante, en el proceso de un solo paso de acuerdo con la presente invención, puesto que la esterificación y el hidrocrqueo se llevan a cabo simultáneamente, se minimiza la lixiviación del metal. Específicamente, butanol, que es una de las cargas para esterificación, se produce continuamente mediante reacciones simultáneas y, por lo tanto, participa como una carga para esterificación, y en consecuencia se acelera la tasa de reacción en proporción a un aumento en la concentración de la carga. Cuando se acelera la tasa de reacción del éster en reacciones simultáneas de este modo, puede eliminarse rápidamente ácido butírico, suprimiendo así la lixiviación del catalizador.

Asimismo, en el proceso de un solo paso de acuerdo con la presente invención, se combinan una reacción exotérmica de esterificación y una reacción exotérmica de hidrogenación, aumentando así los efectos de concentración de calor, de modo que pueda reducirse el suministro de calor externo, reduciendo con ello el costo de preparación.

Además, el proceso de un solo paso de acuerdo con la presente invención puede aplicarse no sólo a la reacción en lotes sino también a una reacción continua.

En la presente invención, el ácido carboxílico incluye un ácido C2~10 alquilcarboxílico, un ácido C3~10 cicloalquilcarboxílico, un ácido C6~10 carboxílico aromático, o mezclas de los anteriores. En este proceso de un solo paso, puede prepararse un alcohol empleando una mezcla de ácidos carboxílicos, en lugar de un solo ácido carboxílico. Por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico o mezclas de los anteriores, pueden hacerse reaccionar con los alcoholes respectivos correspondientes a ellos, o mezclas de alcoholes, y con hidrógeno empleando un catalizador de hidrogenación, preparando alcohol en esta forma.

De acuerdo con la presente invención, dependiendo de la clase, cantidades y relación de mezclado de ácido carboxílico y alcohol usados como cargas, pueden ajustarse el rendimiento y la relación de la composición de un producto alcohol. Por lo tanto, pueden ajustarse la cantidad y la clase de carga de alcohol, o la relación de mezclado de la mezcla de alcoholes, de manera que se adapten para la composición y las propiedades de un producto alcohol deseado, optimizando así las condiciones de operación.

En la reacción para producir el alcohol a partir del ácido carboxílico, el mecanismo de reacción para sintetizar alcohol mediante esterificación e hidrocrackeo es similar.

En la presente invención, la carga de alcohol usada para convertir ácido carboxílico en alcohol incluye una alcohol C2~10 alquílico, un cicloalcohol C3~10, un alcohol C6~10 aromático, o mezclas de los alcoholes anteriores.

En la presente invención, para una mezcla de ácidos de dos o más de un ácido C2~10 alquilcarboxílico, un ácido C3~10 cicloalquilcarboxílico, y un ácido C3~10 carboxílico aromático, un solo alcohol o una mezcla de alcoholes de dos o más entre un alcohol C2~10 alquílico, un cicloalcohol C3~10, y un alcohol C6~10 aromático pueden usarse como una carga, preparando así una mezcla de alcoholes de los anteriores.

En la presente invención, el ácido carboxílico puede incluir ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico (o ácido valérico), ácido hexanoico (o ácido caproico), o mezclas de los anteriores, y un solo alcohol o una mezcla de alcoholes de dos o más entre etanol, propanol, butanol, pentanol, y hexanol, correspondientes al producto de ácido carboxílico, se utiliza como una carga, preparando así etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, o mezclas de alcoholes de los anteriores.

Por ejemplo, en el caso en el que se use como carga una mezcla de ácidos de ácido acético y ácido butírico, uno seleccionado entre etanol y butanol, que son productos de los anteriores, puede reutilizarse como carga, o una mezcla de alcoholes de dos puede reutilizarse como carga, preparando en esa forma una mezcla de alcoholes de etanol y butanol.

Además, el proceso de preparación de alcohol de acuerdo con la presente invención puede aplicarse a un material que contiene ácido carboxílico, sin limitación, y particularmente un caldo de fermentación por microorganismos que contiene ácido carboxílico.

El alcohol preparado en la presente invención incluye un alcohol C₂~10, un alcohol C₃~10 cicloalquílico, un alcohol C₆~10 aromático, o mezclas de alcoholes de los anteriores.

En la presente invención, el alcohol agregado al ácido carboxílico se obtiene recirculando el alcohol preparado a partir del ácido carboxílico. Cuando se recircula el alcohol preparado, puede suprimirse la reacción inversa de la esterificación para producir butirato de butilo a partir de ácido butírico, maximizando en esa forma el rendimiento de la reacción para producir alcohol. Por lo general, la esterificación es una reacción reversible en la cual una reacción primaria y una reacción inversa tienen lugar al mismo tiempo. Como tal, cuando se suprime la reacción inversa eliminando el alcohol que se produce mediante hidrocraqueo del producto éster, la reacción primaria puede llevarse a cabo de manera predominante.

En el método de preparar un alcohol mediante la reacción de ácido carboxílico, alcohol, e hidrógeno empleando un catalizador de hidrogenación de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, en la preparación de butanol agregando butanol a ácido butírico, la relación molar de butanol a ácido butírico es 1.0 ~ 50, particularmente 2.0 ~ 50. Si se aumenta el número de moles de butanol, la reacción ocurre favorablemente, pero la relación molar puede establecerse en un rango que no afecte negativamente la recuperación de butanol y recircularlo. Si la relación molar de butanol es menor que 2.0, la concentración de ácido butírico en la carga se aumenta comparativamente y, en consecuencia, el componente metálico del catalizador puede disolverse en ácido butírico, contaminando indeseablemente el producto y acortando asimismo la vida útil del catalizador. En particular, cuando se inicia la reacción, la reacción puede volverse no uniforme y, en consecuencia, el

catalizador puede disolverse en ácido butírico. Se prefiere que la relación molar de butanol a ácido butírico se fije en 2.5 o más y luego se disminuya a 2.0 después de la estabilización de la reacción.

La reacción se vuelve favorable en proporción a los incrementos en el caudal de hidrógeno agregado a ácido butírico y en la presión. Si el caudal de hidrógeno es bajo, se requiere comparativamente alta presión. La presión de hidrógeno puede variar de presión atmosférica a 100 bares, e hidrógeno se suministra en una relación molar de 1 ~ 50, en particular, 10 ~ 20, a ácido butírico. Cuando se suministra hidrógeno en una relación molar de 15 a ácido butírico, la presión de hidrógeno puede ser 30 bares.

En la presente invención, la temperatura de reacción es 100 ~ 300°C. Si la temperatura es demasiado baja, se disminuye la tasa de reacción y, por consiguiente, pueden producirse el ácido butírico sin reaccionar y butirato de butilo, disminuyendo indeseablemente el rendimiento de butanol. En contraste, si la temperatura es demasiado alta, pueden ocurrir reacciones secundarias y, por consiguiente, se disminuye la selectividad para butanol y se incrementa la cantidad de impurezas, reduciendo indeseablemente el rendimiento de butanol y afectando negativamente la purificación del producto. La temperatura de reacción se establece deseablemente en el rango de 150 ~ 250°C. Sin embargo, cuando se inicia la reacción, puede ocurrir de manera no uniforme, de manera que el componente metálico del catalizador puede disolverse en ácido butírico, lo cual puede tener lugar más fácilmente a una temperatura que es demasiado baja o demasiado alta. Por lo tanto, se prefiere que la reacción se inicie a 175°C y luego se mantenga en 200°C luego de estabilizarse.

En el caso en el que se prepara un alcohol a partir de un ácido carboxílico contenido en el caldo de fermentación por microorganismos, el hidrógeno que se agrega al ácido carboxílico del caldo de fermentación puede usarse recirculando un biogás producido del caldo de fermentación por microorganismos.

Asimismo, en el caso en el que butanol se prepara de ácido butírico contenido en el caldo de fermentación por microorganismos, el hidrógeno agregado al ácido butírico del caldo de fermentación puede usarse recirculando un biogás producido del caldo de fermentación por microorganismos, y el hidrógeno puede emplearse de tal manera que el biogás se utilice directamente, o el hidrógeno se separe adicionalmente del biogás.

El catalizador de hidrogenación usado en la presente invención se provee en la forma de uno o más metales u óxidos de metal soportados en un soporte, y el metal u óxido de metal soportado en el catalizador puede incluir uno o más seleccionados entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Mo, W, Pt, Pd, Ru, Re, Rh, Ag, Ir, Au, y óxidos de metal de los anteriores.

El soporte del catalizador empleado en la presente invención puede incluir, pero no se limita a, carbono, sílice, alúmina, etc. El soporte puede incluir además un soporte típico, dependiendo del propósito predeterminado.

En un proceso de dos pasos de esterificación e hidrocrackeo para producir butanol a partir de ácido butírico del caldo de fermentación, puede usarse un catalizador de resina al momento de la esterificación. Como tal, sin embargo, con

el fin de garantizar la estabilidad térmica del catalizador de resina, la temperatura de reacción no puede aumentarse a 160°C o más, aunque variando en función de la clase del catalizador de resina, reduciendo indeseablemente la tasa de reacción para aumentar así el volumen del catalizador de esterificación y el volumen del reactor.

En un proceso de un solo paso, puede usarse un reactor de catalizador, cuyo volumen total es comparativamente pequeño, y puede utilizarse el calor de reacción generado al momento de las dos reacciones, reduciendo ventajosamente el suministro de calor externo gracias a los efectos de concentración de calor, comparado con el proceso de dos pasos.

Además, en el caso del catalizador en el proceso de un solo paso, no se requiere adicionalmente un catalizador de resina de intercambio iónico para la esterificación como en el proceso de dos pasos, y la esterificación y el hidrocraqueo pueden lograrse simultáneamente empleando el catalizador de hidrogenación.

El método de preparar butanol empleando el proceso de un solo paso se describe más adelante, el cual incluye producir ácido butírico en el caldo de fermentación por microorganismos, extraer ácido butírico del caldo de fermentación, y someter el ácido butírico extraído a esterificación e hidrocraqueo en el proceso de un solo paso.

Como se muestra en FIG. 2, el método de acuerdo con la presente invención incluye fermentación del extracto, esterificación, y hidrocraqueo, y específicamente, fermentación, extracción, destilación, y en un proceso de un solo paso. En la presente invención, el gas hidrógeno producido en el proceso de fermentación se

utiliza para hidrocrackeo, y el butanol resultante del hidrocrackeo se emplea para esterificación, maximizando en esa forma la eficiencia de preparación.

En la presente invención, un reactor de fermentación se empaca con un portador que tiene una cepa inmovilizada para producir ácido butírico, y una solución acuosa de un carbohidrato se carga continuamente en él, fermentando así ácido butírico.

El carbohidrato utilizado para fermentar ácido butírico en la presente invención incluye glucosa, hexosa, o pentosa, así como monosacáridos obtenidos hidrolizando polisacáridos. El carbohidrato no se limita particularmente, y puede incluir además un carbohidrato típico dependiendo del propósito predeterminado.

La cepa para fermentar la solución acuosa de carbohidrato para producir ácido butírico incluye, pero no se limita a, *Clostridium tyrobutiricum* o *Clostridium butiricum*, y puede incluir además un microorganismo típico, dependiendo del propósito predeterminado.

La cepa para producir ácido butírico se provee en forma inmovilizada al portador en el reactor, y el portador para inmovilizar la cepa puede incluir un portador polimérico poroso, compuesto de poliuretano, tomando en cuenta la estabilidad de la inmovilización.

Cuando el carbohidrato se fermenta por la cepa tal como *Clostridium tyrobutiricum*, se produce ácido butírico junto con un biogás tal como anhídrido carbónico y gas hidrógeno. El biogás producido en el curso de fermentar ácido

butírico tiene una composición de hidrógeno y anhídrido carbónico en una relación de volumen de alrededor de 1:1, y contiene humedad de alrededor de 30 g/m³ correspondiente a una presión de vapor saturado de 30 °C, la cual es una temperatura de fermentación.

El biogás se introduce a una unidad de adsorción por oscilación de presión desde el reactor de fermentación, de manera que se separe en hidrógeno y anhídrido carbónico. Puede agregarse además un proceso de eliminar principalmente la humedad contenida disponiendo una columna de adsorción con pre-tratamiento de deshidratación (la cual es una trampa de agua) corriente arriba de la unidad de adsorción por oscilación de presión, según sea necesario.

Aunque tanto la adsorción como la separación de membrana pueden aplicarse para separar fácilmente hidrógeno y anhídrido carbónico de la mezcla de gas, la adsorción por oscilación de presión es rentable porque puede reducir el costo de inversión, comparado con la separación de membrana que requiere un módulo de membrana a gran escala.

En el método de acuerdo con la presente invención, la unidad de adsorción por oscilación de presión incluye una trampa de agua que emplea un adsorbente de sílice, alúmina o carbonoso, y dos o más columnas de adsorción empacadas con un adsorbente en múltiples capas, que se compone de una o una mezcla de dos o más seleccionadas de zeolita A, zeolita X, zeolita Y y adsorbentes carbonosos. La presión de adsorción se fija en el rango de 2 ~ 15 atm, particularmente 5 ~ 12 atm, y la presión de desorción es presión atmosférica, y es deseable la operación a temperatura ambiente.

En la presente invención, la unidad de adsorción por oscilación de presión para adsorción que separa la mezcla de gas de hidrógeno/anhidrido carbónico/humedad opera a una presión de alrededor de 10 bares. Como tal, el hidrógeno obtenido a 10 bares puede usarse sin modificación para el hidrocrackeo subsiguiente, sin presurización adicional.

Por otro lado, el caldo de fermentación que contiene ácido butírico obtenido mediante fermentación se carga en una columna de extracción líquido-líquido para separar ácido butírico, y trialquilamina insoluble en agua se usa como el disolvente de extracción en la columna de extracción líquido-líquido, y ácido butírico se enlaza con trialquilamina y, en esa forma, se convierte en butirato de trialquilamonio, el cual se extrae posteriormente.

Útil como el disolvente de extracción, la trialquilamina incluye tripentilamina, trihexilamina, trioctilamina, tridecilamina, etc., las cuales son insolubles en agua. El disolvente de extracción no se limita a éstas, y puede incluir además un disolvente típico de extracción, dependiendo del propósito predeterminado.

Mientras tanto, puede producirse mono-amina o diamina en amida en el curso de la extracción y recuperación y, por consiguiente, no se utiliza en el método de acuerdo con la presente invención.

El extracto que se pasa a través de la columna de extracción líquido-líquido incluye trialquilamina como el disolvente de extracción y butirato de trialquilamonio

convertido a partir de ácido butírico, los cuales se mezclan entre sí. Cuando este extracto se introduce luego en una columna de destilación, el butirato de trialquilamonio se descompone en ácido butírico y trialquilamina, obteniendo así ácido butírico de la cabeza de la columna de destilación y recuperando trialquilamina del fondo de la columna de destilación. La temperatura de operación de la columna de destilación puede variar ligeramente dependiendo de la clase de trialquilamina usada como el disolvente de extracción. En el caso de butirato de tripentilamonio producido empleando tripentilamina como el disolvente de extracción, la descomposición comienza a una temperatura de $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$. Como tal, la trialquilamina recuperada del fondo de la columna de destilación puede re-utilizarse cargándola a la columna de extracción líquido-líquido como el disolvente de extracción para extraer líquido-líquido ácido butírico, como se mencionó anteriormente.

Con el fin de aumentar la eficiencia de separación al momento de la extracción líquido-líquido de ácido butírico, puede usarse una mezcla de trialquilamina y un co-disolvente tal como diisopropilcetona como un disolvente de extracción, pero la presente invención no se limita a éste, y puede incluirse además un co-disolvente típico, dependiendo del propósito predeterminado.

Además, ácido butírico separado de la cabeza de la columna de destilación se introduce junto con butanol en un reactor en el que se llevan a cabo simultáneamente la esterificación y el hidrocrqueo, y por lo tanto se convierte en butanol. Como tal, el butanol utilizado para la reacción puede emplearse recirculando el butanol producido en el correspondiente proceso de un solo paso. El proceso de un solo paso, en el cual se llevan a cabo simultáneamente la

esterificación y el hidrocrackeo, es como se describe anteriormente.

Modo para la Invención

Los siguientes ejemplos se exponen para ilustrar la presente invención, pero no tienen que interpretarse como si limitaran la presente invención, y pueden aportar un mejor entendimiento de la presente invención.

Ejemplo Comparativo 1: Esterificación de butanol y ácido butírico

Cada uno de los dos reactores de vidrio tubulares con un diámetro de 12 mm se empacó con 80 cm³ de Amberlyst-121 húmedo, disponible como una fuerte resina ácida de intercambio iónico de ROHM & HAAS, luego de lo cual la temperatura interna del reactor se mantuvo a 110°C.

Durante 10 a 5 horas después que una carga, que contenía ácido butírico y butanol mezclados en una relación molar de 1:2, comenzara a pasar a través del reactor a una tasa de 100 g/h, se recogieron un producto de reacción y agua producidos durante la reacción, y se obtuvieron 920 g del producto de reacción y 75 g de agua.

Los resultados de analizar la composición del producto recolectado y agua mostraron que una conversión de ácido butírico fue de 98% o más, y el agua producida por la esterificación contenía 3.3% de butanol y 0.2% de ácido butírico.

Ejemplo Comparativo 2: Hidrocrackeo de butirato de butilo

En la presente invención, Katalco 83-3M, disponible en el comercio de Jonson Mathey, se utilizó como un catalizador de hidrogenación. Un catalizador disponible en el comercio (CuZnOx/gamma-alúmina, CuO: 51% en peso, ZnO: 31% en peso, alúmina: el resto) para convertir gas acuoso se molieron, y el catalizador, el cual se pasó a través de un tamaño de malla 16 y se filtró en un tamaño de malla 40, se recolectó en un volumen de 12.0 cm³ y luego se cargó en un reactor continuo tubular, que tenía un diámetro interior de 10 mm. Con el fin de pre-tratar el catalizador, el catalizador se redujo con 5% en volumen de una mezcla de gases de hidrógeno y nitrógeno a 200°C durante 3 horas. Posteriormente, se suministraron butirato de butilo e hidrógeno a 1.8 cm³/h and 10 L/h respectivamente, la temperatura del lecho del catalizador fue 150°C, la presión corriente abajo del reactor se mantuvo en 10 bares, y la carga se introdujo flujo arriba.

Una vez que la temperatura del lecho del catalizador alcanzó el nivel normal, se recogió el producto tres veces en intervalos de 6 horas, y el producto se analizó empleando una unidad de cromatografía de gases (GC) [Hewlett Packard Co., serie HP5890], equipada con una columna de polietilen glicol (columna HP-INNOWax, 50 m×0.2 mm, 0.4 mm) y un detector de ionización de llama (FID - *flame ionization detector*). Los valores promedio de los resultados analizados se muestran en la siguiente Tabla 1. Asimismo, se cambió la temperatura del catalizador a 175°C o 200°C, y se realizó la misma prueba de más arriba. Los resultados se resumen en la siguiente Tabla 1.

TABLA 1

Temperatura del Lecho del Catalizador (°C)	150	175	200
Conversión de Butirato de Butilo (%)	85	93	95
Selectividad para Butanol (%)	99.9	99.8	99.7

Ejemplo Comparativo 3: Reactividad de la hidrogenación directa de ácido butírico empleando un catalizador de hidrogenación

La reacción se realizó bajo condiciones en las cuales el catalizador usado, la reducción *in situ* del catalizador justo antes de la reacción, y el método de análisis fueron los mismos que en el Ejemplo Comparativo 2, con la excepción de que el ácido butírico se suministró a 0.2 cm³/min, y la relación molar de hidrógeno a ácido butírico fue 15.

Como se ilustra en FIG. 9, el rendimiento del producto se disminuyó notablemente por la hidrogenación directa de ácido butírico, y el producto se componía principalmente de butirato de butilo. Con el fin de aumentar el rendimiento, se requieren una presión considerablemente alta y un catalizador de metal noble con un alto desempeño.

Ejemplo 1: Preparación de butirato de butilo a partir de ácido butírico y butanol

Se preparó butirato de butilo a partir de ácido butírico y butanol empleando un catalizador de hidrogenación.

La reacción se realizó bajo condiciones en las cuales el catalizador usado, la

presión de reacción, la reducción *in situ* del catalizador justo antes de la reacción, y el método de análisis fueron los mismos que en el Ejemplo Comparativo 2, con la excepción de que se utilizó como carga una mezcla de ácido butírico y butanol, la relación molar de butanol a ácido butírico fue $0.5 \sim 1.0$, el caudal de la mezcla fue $0.1 \sim 0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$, la relación molar de hidrógeno a butirato de butilo fue 15, y la temperatura de reacción fue 175°C .

Los resultados de la prueba se muestran en FIG. 4, y las conversiones en diferentes tiempos de reacción son los siguientes.

(1) Iniciación de la reacción ~ 56 horas: butanol/ácido butírico (relación molar) = 0.5, caudal de $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Considerando la conversión, el butanol y el ácido butírico reaccionaron en una relación molar de alrededor de 1:1, a partir de la cual únicamente pudo observarse que ocurría esterificación.

(2) 62 $\sim$ 72 horas: butanol/ácido butírico (relación molar) = 1.0, caudal de $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$.

La carga se componía de butanol y ácido butírico que tenía el mismo número de moles. Si únicamente ocurría esterificación, el butanol y el ácido butírico tenían que tener la misma conversión, pero la conversión de ácido butírico fue relativamente más alta que la conversión de butanol después de 60 horas, a partir de las cuales puede observarse que no ocurre únicamente esterificación.

(3) 78 ~ 114 horas: butanol/ácido butírico (relación molar) = 1.0, caudal de $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$.

La conversión de ácido butírico fue comparativamente más alta que la conversión de butanol. Además, la conversión de ácido butírico fue cercana al 100%, mientras que la conversión de butanol fue más de alrededor del 20%, a partir de la cual parecieron ocurrir simultáneamente esterificación normal así como hidrocrqueo. Específicamente, se considera que el ácido butírico se convierte en butirato de butilo mediante esterificación y se convierte simultáneamente en butanol mediante hidrocrqueo. Debido a que el ácido butírico se convierte en butanol en esta forma, como se observa en FIG. 4, a medida que aumentan la relación molar de ácido butírico y el tiempo de residencia, la conversión de ácido butírico crece desde 40% a 100%, pero disminuye la conversión de butanol de 70% a 20%, atribuida al butanol convertido a partir de ácido butírico.

Ejemplo 2: Preparación de butanol a partir de ácido butírico

El butanol se preparó a partir de ácido butírico mediante reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrqueo empleando un catalizador de hidrogenación.

La reacción se realizó bajo condiciones en las cuales el catalizador usado, la reducción *in situ* del catalizador justo antes de la reacción, y el método de análisis fueron los mismos que en el Ejemplo Comparativo 2, con la excepción de que se utilizó una mezcla de ácido butírico y butanol, la relación molar de butanol a ácido butírico fue 2.0, el caudal de la mezcla fue $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$, la relación molar de H_2 a

ácido butírico fue 15, la presión de reacción fue 10 ~ 40 bares, y la temperatura de reacción fue 175 °C.

Los resultados de la prueba se muestran en FIG. 5, y las conversiones en diferentes tiempos de reacción se indican a continuación.

(1) Iniciación de la reacción~ 88 horas: 10 bares

El rendimiento del butanol fue alrededor de 58%, y el rendimiento del butirato de butilo fue alrededor de 42%. Aunque se observó un pico desconocido mediante GC, fue desdeñable porque el área porcentual fue menor que 0.2%.

(2) 94 ~ 118 horas: 20 bares

Una vez que la presión del reactor se aumentó a 20 bares, el rendimiento del butanol se incrementó a alrededor de 88%, mientras que el rendimiento del butirato de butilo cayó a alrededor de 12%. Se considera que esto se debe a que el rendimiento del butanol se incrementa mediante la reacción de hidrocraqueo. Específicamente, aunque se lleva a cabo una esterificación del 100% tanto a 10 bares como a 20 bares, se considera que la conversión de butirato de butilo así producido en butanol mediante hidrocraqueo se acelera a una alta presión de 20 bares.

(3) 124 ~ 144 horas: 30 bares

Una vez aumentada la presión del reactor a 30 bares, el rendimiento del butanol se incrementó a alrededor de 95%, mientras que el rendimiento del butirato de butilo se disminuyó aún más a 5%. La razón es como se describe más arriba.

(4) 150 ~ 180 horas: 40 bares

Cuando la presión del reactor se incrementó aún más a 40 bares, los resultados fueron similares a los de a 30 bar. Se considera que las reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrqueo alcanzan un nivel de equilibrio termodinámico en función de la presión.

(5) 186 ~ 328 horas: 30 bares

A una presión de reacción de 30 bares, que es efectiva, se observó estabilidad a largo plazo. El rendimiento del butanol fue estable en la magnitud de alrededor de 93% durante un tiempo dado, y el rendimiento del butirato de butilo representó un número estable de alrededor de 7%.

Como se muestra en FIG. 5, no se detectó ácido butírico en el producto durante todo el rango de prueba. En el caso en el que ácido butírico sin reaccionar se mezcla en el producto, tiene un punto de ebullición muy similar al del butirato de butilo, haciendo difícil separarlo y purificarlo empleando destilación sencilla. En la presente invención, no hay necesidad de purificar adicionalmente el ácido butírico del producto, debido a que no se detectó ácido butírico.

Como se muestra en el anterior Ejemplo, la esterificación y el hidrocrqueo pueden llevarse eficientemente a cabo al mismo tiempo en el proceso de un solo paso de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 3: Preparación de butanol a partir de ácido butírico a diferentes temperaturas

Se preparó butanol a partir de ácido butírico a diferentes temperaturas.

La reacción se realizó bajo condiciones en las cuales el catalizador empleado, la reducción *in situ* del catalizador justo antes de la reacción, y el método de análisis fueron los mismos que en Ejemplo Comparativo 2, con la excepción de que se utilizó una mezcla de ácido butírico y butanol, la relación molar de butanol a ácido butírico fue 2.0, el caudal fue 0.1 cm³/min, la relación molar de hidrógeno a ácido butírico fue 15, la presión de reacción fue 30 bares, y la temperatura de reacción fue 175 ~ 250°C.

Como se muestra en FIG. 6, pudo obtenerse un alto rendimiento de 99.7% a 200°C. A 175°C, el butirato de butilo, que es un producto de esterificación, no se había hidrocraqueado aún y estaba mezclado en el producto, y, en consecuencia, el rendimiento se redujo ligeramente. A 225°C o más, aparte de butirato de butilo, se encontraban mezcladas además impurezas debidas a otras reacciones secundarias. Específicamente, a una temperatura de menos de 200°C, no ocurrieron suficientemente reacciones simultáneas y, así, el rendimiento fue bajo, mientras que a una temperatura por encima de 200°C, ocurrieron otras reacciones secundarias además de la reacción deseada, y se redujo la selectividad de la reacción, bajando indeseablemente el rendimiento. Por esta razón, 200°C se considera como la temperatura de reacción más ideal.

Cuando el butanol se usa como combustible para vehículos, el desempeño del combustible no se degrada en gran medida, incluso en la presencia de impurezas

tales como butirato de butilo. Sin embargo, cuando el butanol se emplea con fines industriales, debe tener una pureza de 99.5% o más. Como se muestra en FIG. 8, el rendimiento de 99.7% se obtiene a 200°C y, por consiguiente, cuando únicamente se elimina la humedad del producto, no hay necesidad de retirar adicionalmente impurezas y, en consecuencia, puede producirse un butanol que tiene una alta pureza adaptada para grado industrial.

Ejemplo 4: Preparación de butanol a partir de ácido butírico bajo condiciones de varios gases de reacción y diferentes presiones

Se preparó butanol a partir de ácido butírico bajo condiciones de varios gases de reacción y diferentes presiones.

Los resultados de Ejemplo 2 se resumen nuevamente en FIG. 7, junto con los resultados de únicamente la esterificación cuando el hidrógeno se reemplaza con nitrógeno bajo las condiciones de Ejemplo 2.

Como se muestra en FIG. 7, en el caso en el que el hidrógeno se reemplazó con nitrógeno en la carga bajo las condiciones fijadas de presión y temperatura, no ocurrió hidrocraqueo y tan sólo tuvo lugar la esterificación. Como se observa en FIG. 7, la conversión de ácido butírico fue de alrededor de 85%, el rendimiento del butirato de butilo fue 84%, y no se produjo butanol.

De tales resultados, en el caso en el que ácido butírico, butanol, e hidrógeno se hicieron reaccionar empleando un catalizador de hidrogenación bajo condiciones dadas de reacción, pudo observarse que ocurrían simultáneamente esterificación e

hidrocraqueo. Asimismo, debido a que la esterificación tiene una conversión de equilibrio, es difícil garantizar una conversión de esterificación de 100%. No obstante, al momento de las reacciones simultáneas como en la presente invención, se retiró continuamente butirato de butilo, el cual es un producto de esterificación, y se suministró continuamente la carga de butanol, y, por consiguiente, se desplazó el equilibrio de esterificación hacia la reacción primaria, obteniendo en esa forma una conversión de ácido butírico de 100%.

Ejemplo 5: Lixiviación de catalizadores empleados para el proceso de un solo paso, el proceso de dos pasos, hidrogenación directa (reducción)

Se compararon los productos de reacción resultantes del hidrocraqueo, las reacciones simultáneas, y la esterificación empleando catalizadores de hidrogenación, y los grados de lixiviación de los catalizadores empleados los procesos respectivos.

En FIG. 8, (a) muestra el color de un producto obtenido agregando butirato de butilo como la carga de FIG. 1 e hidrocraqueándolo, y (b) ~ (d) muestran los colores de los productos obtenidos agregando hidrógeno a 10 bares, hidrógeno a 30 bares, y nitrógeno a 30 bares respectivamente al momento de las reacciones simultáneas de FIG. 7, respectivamente.

Los productos de reacción (a) ~ (d) se sometieron a análisis ICP-AES. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2.

TABLA 2

Muestra\Elemento	Al	Cu	Zn
(a)	N/D	N/D	N/D
(b)	N/D	N/D	N/D
(c)	N/D	N/D	N/D
(d)	241.0	171.4	3971
Límite de Detección (ppm)	0.05	0.01	0.01

(a) Producto de hidrocraqueo butirato de butilo (FIG. 1),

(b) Producto de reacción simultánea (hidrógeno a 10 bares) (FIG. 7), (c) producto de reacción simultánea (hidrógeno a 30 bares) (FIG. 7), (d) producto de reacción simultánea (nitrógeno a 30 bares) (FIG. 7).

Como es evidente a partir de los resultados de ICP-AES, en el caso en el que se emplea el catalizador de hidrogenación para esterificación, el componente metálico del catalizador puede lixivarse, contaminando seriamente el producto, y disminuyendo también continuamente el desempeño del catalizador, haciendo imposible aplicarlo a un catalizador para esterificación.

Sin embargo, en el caso en el que se emplea el catalizador de hidrogenación bajo las condiciones de reacción, en las cuales la esterificación y el hidrocraqueo se llevan a cabo simultáneamente como en la presente invención, el componente del catalizador no se lixivia. Se considera que esto se debe a que el ácido butírico, que causa lixiviación, se elimina muy rápida y fácilmente mediante la esterificación al momento de las reacciones simultáneas, y, en contraste, en el caso en el que

únicamente ocurre esterificación, puede quedar ácido butírico sin reaccionar y, por consiguiente, disuelve el componente metálico del catalizador.

Ejemplo 6: Preparación de una mezcla de alcoholes de butanol y etanol a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos de ácido butírico y ácido acético

Se produjo una mezcla de alcoholes de butanol y etanol mediante reacciones simultáneas de esterificación e hidrocrqueo a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos de ácido butírico y ácido acético, empleando un catalizador de hidrogenación.

La reacción se realizó bajo condiciones en las cuales el catalizador empleado, la reducción *in situ* del catalizador justo antes de la reacción, y el método de análisis fueron los mismos que en el Ejemplo Comparativo 2, con la excepción de que se empleó una mezcla de ácido butírico, ácido acético y butanol; la relación molar de ácido butírico/ácido acético/butanol fue 1:1:4, el caudal fue 0.05 cm³/min, la presión de reacción fue 30 bares, y la temperatura de reacción fue 200°C.

FIG. 10 muestra los rendimientos de butanol y etanol producidos a partir de una mezcla de ácidos carboxílicos de ácido butírico y ácido acético. Después de 180 horas del tiempo de reacción, el rendimiento del butanol producido a partir de ácido butírico se mantuvo en 98% o más, y el rendimiento de etanol producido a partir de ácido acético se mantuvo en 96% o más. Igualmente se formaron pequeñas cantidades de butirato de butilo y acetato de butilo como subproductos.

Como se representa en el Ejemplo 6, el proceso de un solo paso de acuerdo

con la presente invención puede aplicarse a una mezcla de ácidos carboxílicos de dos o más ácidos carboxílicos. Por consiguiente, la esterificación y el hidrocrackeo se llevaron simultáneamente a cabo, de manera que pudiera prepararse una mezcla de alcoholes de butanol y etanol.

Incluso cuando se emplea etanol o una mezcla de alcoholes de butanol y etanol como la carga en lugar de butanol en Ejemplo 6, puede inferirse fácilmente por el mismo mecanismo la producción de una mezcla de alcoholes de butanol y etanol.

De manera similar, con el fin de convertir una mezcla de ácidos de dos o más entre ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, y ácido hexanoico en alcohol, en el caso en el que se emplee como carga uno o una mezcla de dos o más entre etanol, propanol, butanol, pentanol, y hexanol, la mezcla de alcohol de los anteriores puede producirse mediante el mismo mecanismo químico.

Como consecuencia, el rendimiento y la relación de mezclado del alcohol deseado puede ajustarse controlando la clase, cantidad, y relación de mezclado de ácido carboxílico y alcohol empleados como cargas.

Ejemplo 7: Producción continua de ácido butírico en un dispositivo de fermentación tipo columna, empacada con una cepa inmovilizada

Un reactor anaerobio para producir ácido butírico de *Clostridium tyrobutiricum* usando glucosa como una fuente de carbono se operó a 37 °C en un medio basal.

Con el fin de incubar *C. tyrobutiricum* en una concentración elevada, se empleó un reactor anaerobio tipo columna, empacado con un portador polimérico poroso. El volumen total del reactor era 2.5 L, y el volumen del portador empacado era 1.2 L.

Como el portador de arrastre polimérico se empleó un tamiz polimérico poroso en la forma de un hexágono regular, tipo esponja, compuesto principalmente de poliuretano, y mientras se introducía continuamente glucosa con una concentración de 20 g/L, se midió la concentración del ácido butírico producido.

5 días después se inoculó *C. tyrobutiricum* en el reactor, la concentración de ácido butírico creció a 8 ~ 9 g/L. El rendimiento del ácido butírico fue 0.43 g de ácido butírico/g glucosa, y la tasa de producción de ácido butírico fue 6.7 ~ 7.3 g/L-h.

La concentración de *C. tyrobutiricum* inmovilizado en el portador polimérico poroso fue 70 g/L o más, y no se observó la desorción del microorganismo incluso luego de la operación continua durante 20 días o más, de lo cual se consideró que el *C. tyrobutiricum* se hallaba establemente inmovilizado en el portador polimérico poroso, y se produjo establemente ácido butírico en una concentración de 8 g/L, o más.

Ejemplo 8: Extracción y destilación de ácido butírico

En un cilindro de 500 cm³, se agregaron 200 g de agua, 44 g de ácido butírico, y 150 g de tripentilamina y se agitaron suficientemente, luego de lo cual se

logró una separación completa de las capas, y entonces se analizó la cantidad de ácido butírico contenido en la capa de agua. Se determinó que la concentración de ácido butírico contenida en la capa de agua era únicamente 0.2%. Por consiguiente 99% o más del ácido butírico introducido se transfirió a la capa de tripentilamina, y la mayor parte del mismo se enlazó con tripentilamina y, por consiguiente, se convirtió en butirato de tripentilamonio.

Se recuperaron 175 g de la capa de butirato de tripentilamonio del cilindro y, como se muestra en FIG. 7, se agregaron a un reactor en lotes y se agitaron. Aunque la presión del reactor se mantuvo a 30 torr, la temperatura interna del reactor se incrementó gradualmente en intervalos de 10°C a partir de 80°C.

Desde el punto de tiempo en el cual la temperatura interna del reactor alcanzó 90°C, se observó la introducción vapor de ácido butírico al condensador, y la temperatura interna del reactor se fijó en 100°C.

Se detuvo la operación del reactor cuando ya no se observó más el vapor de ácido butírico introducido en el condensador, luego de lo cual se recuperaron 35 g de ácido butírico del recipiente.

Ejemplo 9: Recuperación de hidrógeno de la mezcla de gas de hidrógeno como subproducto de fermentación

La mezcla de gas que contenía hidrógeno y anhídrido carbónico mezclados en una relación molar de 1:1 se separó usando un dispositivo de adsorción por oscilación de presión, que constaba de dos columnas de adsorción empacadas con un

adsorbente de zeolita.

La temperatura de operación del dispositivo de adsorción por oscilación de presión fue 30°C, y la presión de operación fue 10 atm al momento de la adsorción y una presión atmosférica al momento de la desorción.

Mediante la operación del dispositivo de adsorción por oscilación de presión, de dos columnas, pudo obtenerse hidrógeno con una pureza de 99.9% o más, y la tasa total de recuperación fue 83%.

Aunque las incorporaciones de la presente invención se han divulgado con fines ilustrativos, las personas expertas en el arte reconocerán que son posibles una variedad de diferentes modificaciones, adiciones, y sustituciones, sin apartarse del ámbito y el espíritu de la invención, como se divulga en las reivindicaciones acompañantes. En consecuencia, tales modificaciones, adiciones, y sustituciones deben entenderse como si cayeran dentro del ámbito de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparar un alcohol, método que comprende hacer reaccionar un ácido carboxílico, un alcohol, e hidrógeno, empleando un catalizador de hidrogenación.

2. El método de la reivindicación 1, en donde el método incluye esterificación e hidrocrackeo, los cuales se llevan a cabo en un proceso de un solo paso.

3. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico es un ácido C₂~10 alquilcarboxílico, un ácido C₃~10 cicloalquilcarboxílico, un ácido C₆~10 carboxílico aromático, o mezclas de los anteriores.

4. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido carboxílico es ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, o mezclas de los anteriores.

5. El método de la reivindicación 1 o 3, en donde el ácido carboxílico se obtiene de un caldo de fermentación con microorganismos.

6. El método de la reivindicación 1, en donde el alcohol es un alcohol C₂~10, un alcohol C₃~10 cicloalquílico, o un alcohol C₆~10 aromático.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el alcohol es etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, o mezclas de alcoholes de los anteriores.

8. El método de la reivindicación 1, en donde el alcohol que se hace reaccionar con el ácido carboxílico se obtiene recirculando el alcohol preparado en la reivindicación 1.

9. El método de la reivindicación 1, en donde el hidrógeno que se hace reaccionar con el ácido carboxílico se genera de un caldo de fermentación con microorganismos.

10. El método de la reivindicación 1, en donde una relación molar del alcohol al ácido carboxílico es 1.0 ~ 50.

11. El método de la reivindicación 1, en donde el hidrógeno se suministra en una relación molar de 1 ~ 50 al ácido carboxílico, y la presión de hidrógeno cae en un rango de presión atmosférica ~ 100 bares.

12. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador de hidrogenación es un metal o un óxido de metal.

13. El método de la reivindicación 1 o 12, en donde el catalizador de hidrogenación es uno o más seleccionados entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Mo, W, Pt, Pd, Ru, Re, Rh, Ag, Ir, Au, y óxidos de metal de los anteriores.

14. Un método de preparar butanol, método que comprende suministrar un carbohidrato, de manera que se fermente ácido butírico a partir de un microorganismo, extraer ácido butírico de un caldo de fermentación, y hacer

reaccionar el ácido butírico extraído con ácido butírico, butanol, e hidrógeno, empleando un catalizador de hidrogenación.

15. El método de la reivindicación 14, en donde el método incluye esterificación e hidrocraqueo, los cuales se llevan a cabo en un proceso de un solo paso.

16. El método de la reivindicación 14, en donde el extraer el ácido butírico del caldo de fermentación comprende extraer el ácido butírico empleando extracción líquido-líquido.

17. El método de la reivindicación 14 o 16, en donde el extraer el ácido butírico comprende además destilar un disolvente de extracción del ácido butírico extraído.

18. El método de la reivindicación 14 o 15, en donde una relación molar del butanol al ácido butírico es 1.0 ~ 50.

19. El método de la reivindicación 14 o 15, en donde el hidrógeno se suministra en una relación molar de 1 ~ 50 al ácido butírico, y la presión de hidrógeno cae en un rango de presión atmosférica ~ 100 bares.

20. El método de la reivindicación 14 o 15, en donde el catalizador de hidrogenación es un metal o un óxido de metal.

21. El método de la reivindicación 14 o 15, en donde el catalizador de

hidrogenación es uno o más seleccionados entre Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Si, Mo, W, Pt, Pd, Ru, Re, Rh, Ag, Ir, Au, y óxidos de metal de los anteriores.

EXTRACTO

La presente invención se refiere a un método de preparación para alcohol haciendo reaccionar ácido carboxílico, alcohol, e hidrógeno empleando catalizadores de hidrogenación. Más específicamente, la invención se refiere a un método para preparar alcohol realizando esterificación e hidrocrackeo en un proceso de un solo paso, empleando catalizadores de hidrogenación, en lugar de un proceso de dos pasos. De acuerdo con la invención, se prepara alcohol a partir de ácido carboxílico mediante la esterificación e hidrogenación en un proceso de un solo paso empleando catalizadores de hidrogenación. Por consiguiente, pueden reducirse los costos de producción y los costos de tratamiento de los subproductos, en comparación con un proceso de dos pasos. Además, la invención es efectiva y económica puesto que puede producir alcohol con un rendimiento relativamente alto mediante un proceso sencillo. Más aún, la invención permite un rendimiento elevado con una presión relativamente más baja, cuando se compara con la producción de alcohol a partir de ácido carboxílico mediante hidrogenación sin esterificación, y resuelve los problemas de lixiviación por los catalizadores.

FIGURA

FIG. 1

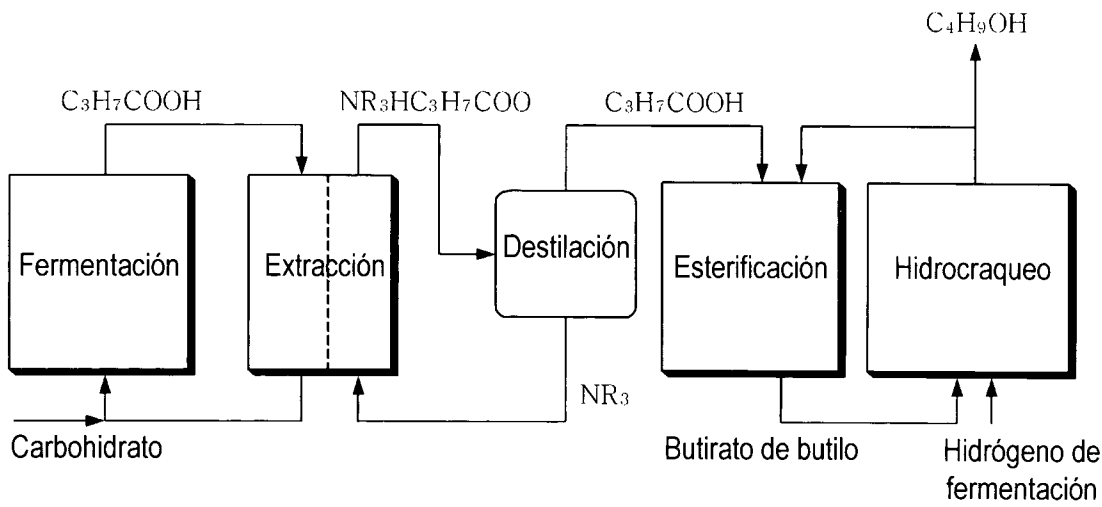


FIG. 2

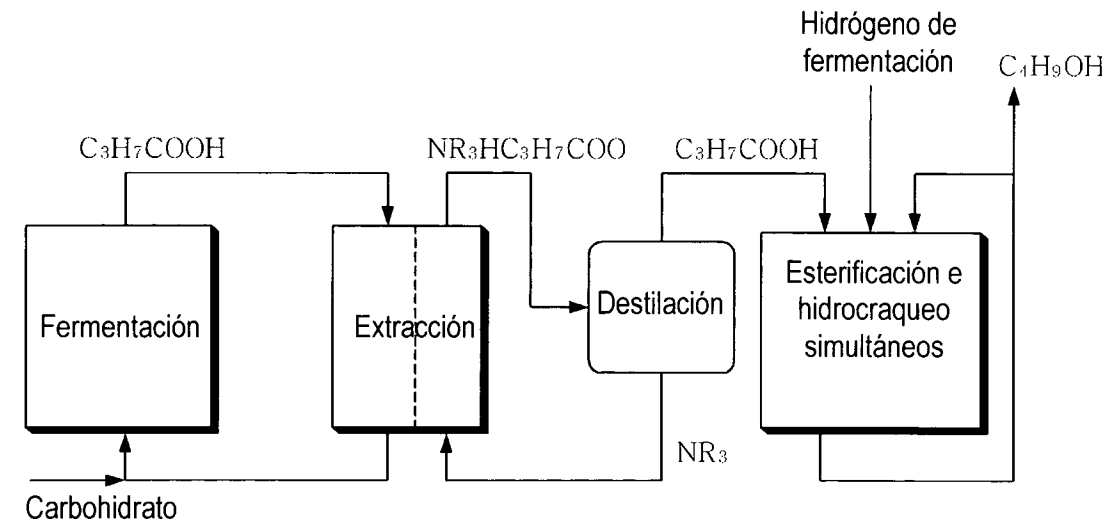


FIG. 3

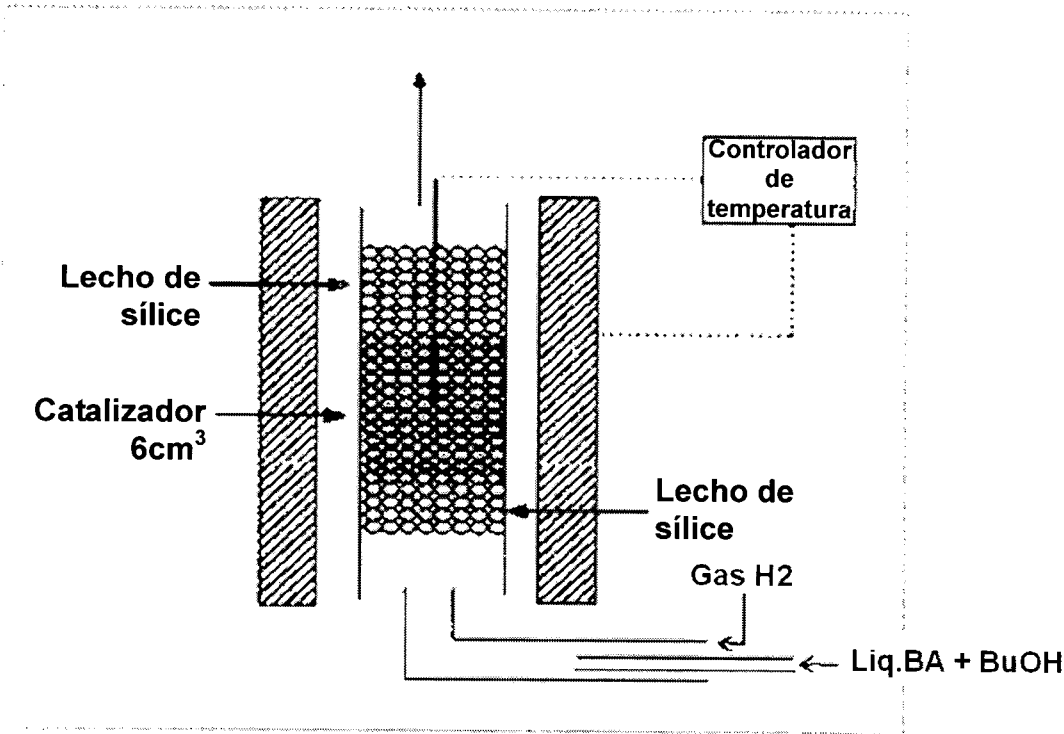


FIG. 4

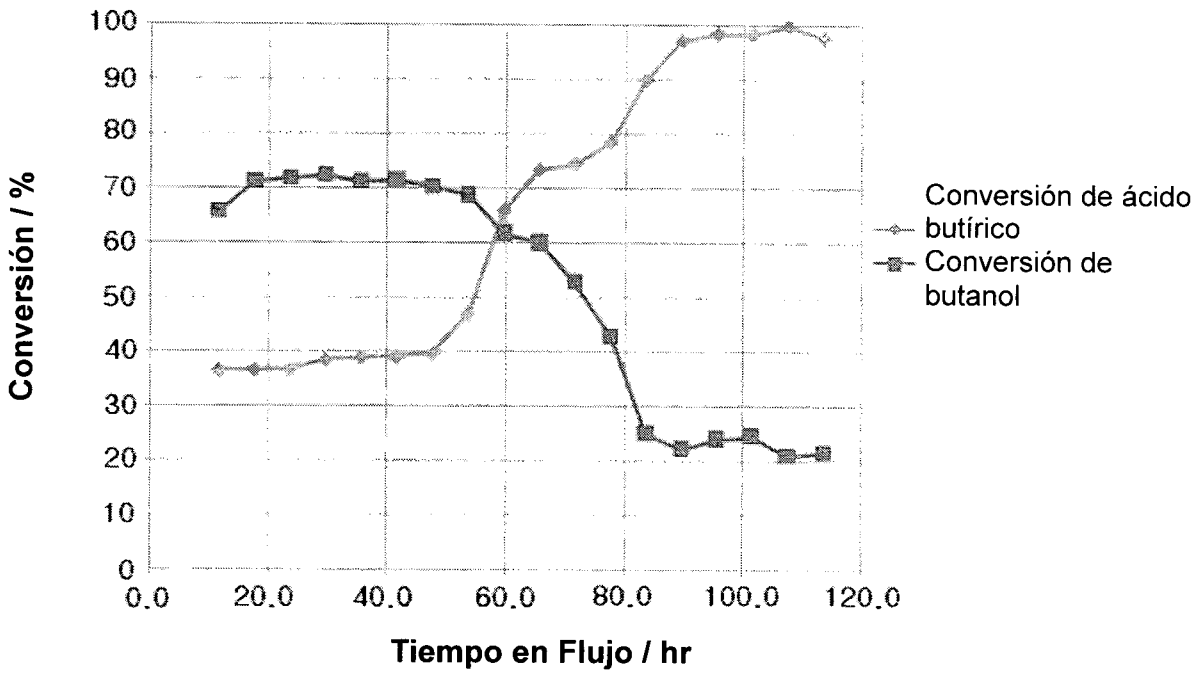


FIG. 5

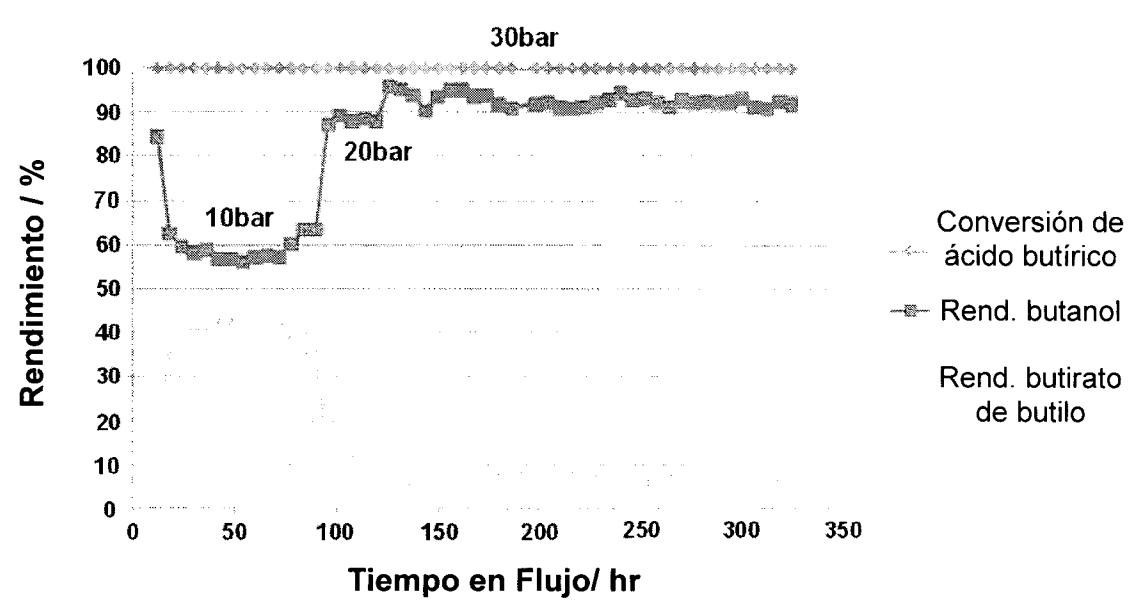


FIG. 6

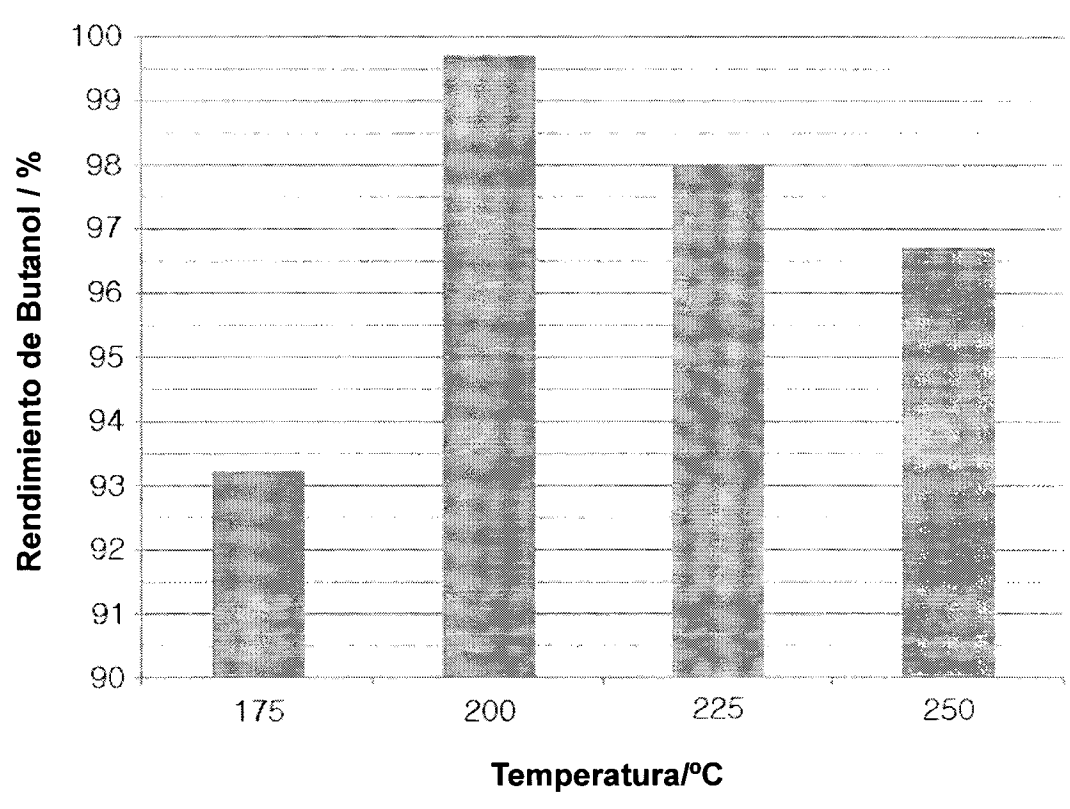


FIG. 7

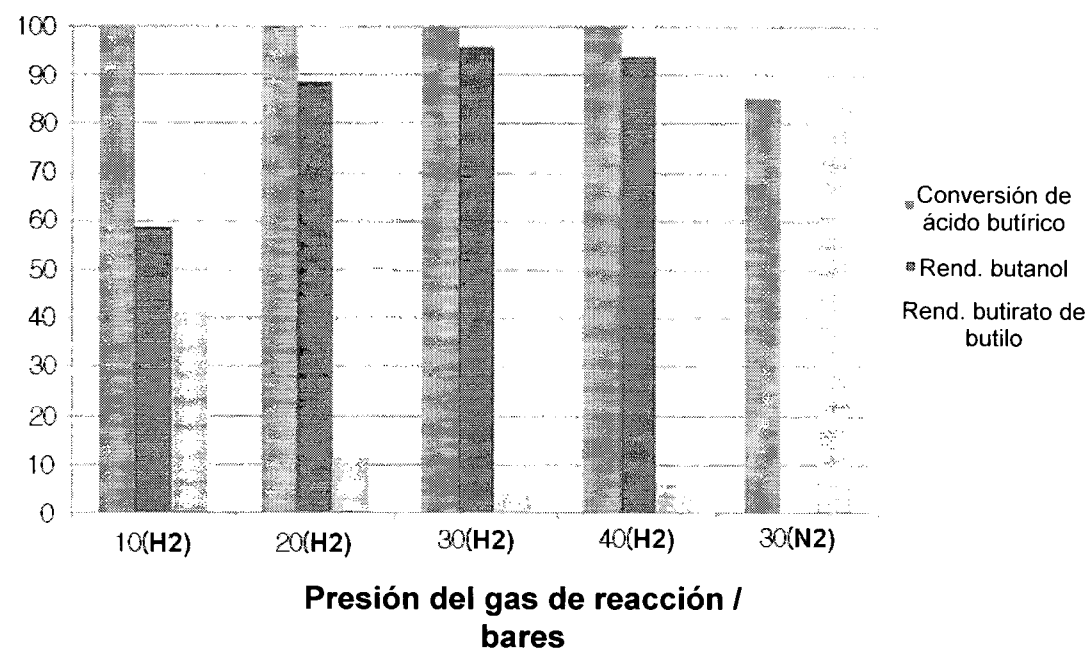


FIG. 8

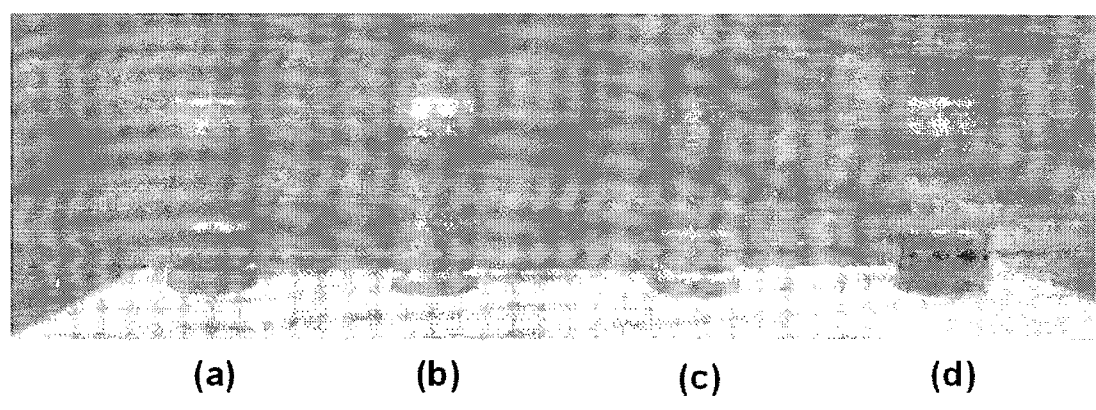


FIG. 9

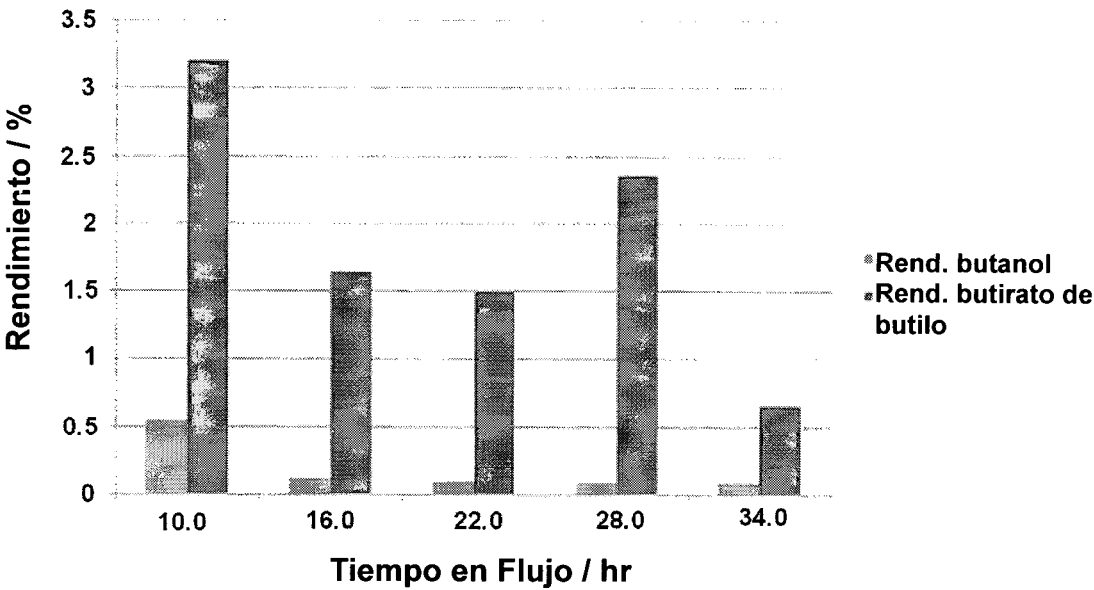
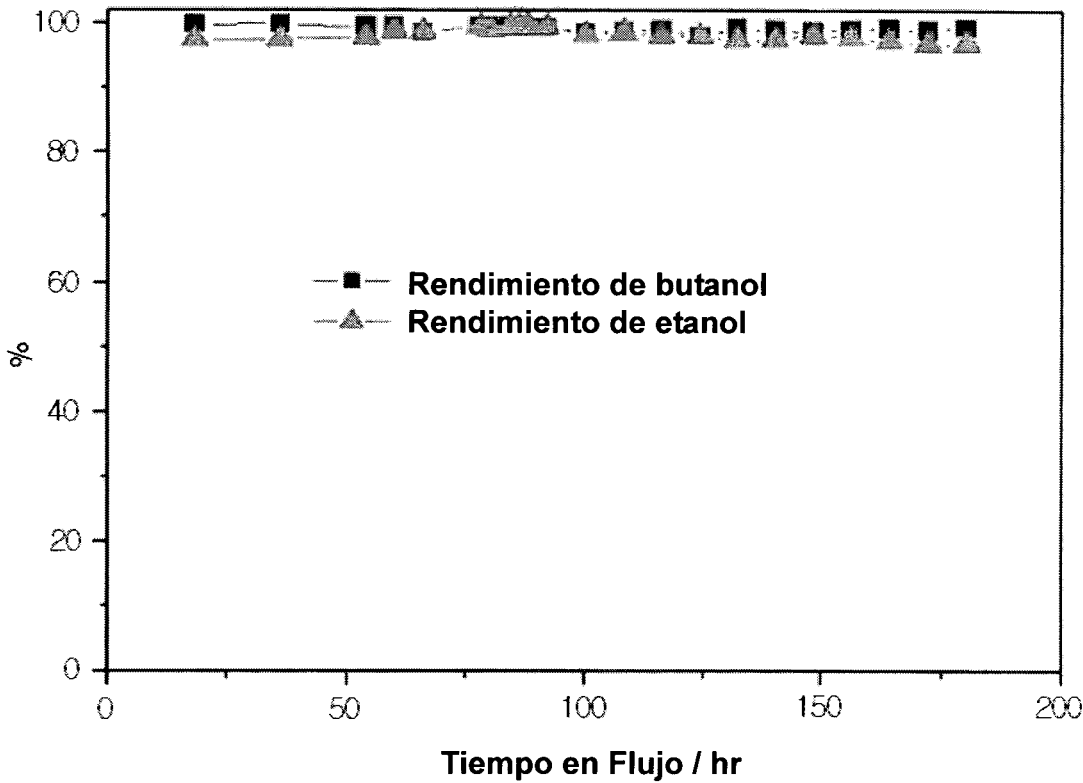
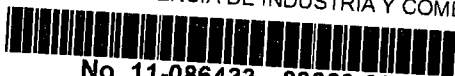


FIG. 10





No. 11-086433- -00000-0000

Fecha: 2011-07-11 16:54:51 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 58

ONES

486/00

PATENTE DE INVENCION ☐

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

PATENTE DE INVENCION PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

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

Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO
Apoderado(a) y/o Representante de
SK INNOVATION CO., LTD.

REFERENCIA	Radicación No.	11 086433
	Solicitud internacional	PCT/KR2009/007408
	Fecha inicio fase nacional	12/07/2011
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	113685

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

02 SET. 2011

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.
adpa11