



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 13-001112- -00000-0000

Fecha: 2013-01-03 15:38:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 52

Delegatura de Propiedad Industrial  
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD DE

**PATENTE DE INVENCION  
PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL**

21. EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

54. TITULO: PROCESO PARA LA PREPARACION DE ETANOL Y  
ALCOHOLES SUPERIORES

52. CLASIFICACION INTERNACIONAL: C07C 29/32, C07C 31/08,  
C07C 31/10, C07C 31/12,  
C07C 31/125

71. SOLICITANTE: HALDOR TOPSØE A/S

DOMICILIO: Nymøllevej 55, DK-2800 Kgs. Lyngby,  
DINAMARCA

74. APODERADO: Dra. MARGARITA CASTELLANOS A.

22. BOGOTA, D.C., 03 FNE. 2013

|                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>Industria y Comercio</b><br><b>SUPERINTENDENCIA</b> | <b>SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO</b><br><br><b>No. 13-001112- -00000-0000</b><br>Fecha: 2013-01-03 15:38:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR<br>Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI<br>Act. 411 PRESENTACION Folios: 52 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

**DIRECCION DE NUEVAS CREACIONES**  
**SOLICITUD FASE NACIONAL - PCT**

|                                                                                   |                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1                                                                                 | (12) TIPO DE SOLICITUD                                                                                                   | <input checked="" type="checkbox"/> Patente de Invención<br><input checked="" type="checkbox"/> Capítulo I | <input type="checkbox"/> Patente de Modelo de Utilidad<br><input type="checkbox"/> Capítulo II |
| 2                                                                                 | DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)                                                                                   |                                                                                                            |                                                                                                |
| Solicitud Internacional No.                                                       |                                                                                                                          | PCT/EP2011/002447                                                                                          | Fecha 17/05/2011                                                                               |
| Publicación Internacional No.                                                     |                                                                                                                          | WO 2012/003901 A1                                                                                          | Fecha 12/01/2012                                                                               |
| 3                                                                                 | (54) TITULO DE LA INVENCION (200 caracteres o espacios máximos)                                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
| PROCESO PARA LA PREPARACION DE ETANOL Y ALCOHOLES SUPERIORES                      |                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
| 4                                                                                 | CLASIFICACION INTERNACIONAL (51) CIP                                                                                     |                                                                                                            |                                                                                                |
| C07C 29/32, C07C 31/08, C07C 31/10, C07C 31/12, C07C 31/125                       |                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
| 5                                                                                 | (71) SOLICITANTE(S) _____ Esta persona también es inventor Para datos adicionales utilizar hoja de información adicional |                                                                                                            |                                                                                                |
| APELLIDOS O RAZON SOCIAL<br>HALDOR TOPSØE A/S                                     |                                                                                                                          | NOMBRE                                                                                                     | IDENTIFICACION TIPO                                                                            |
| 6                                                                                 | DATOS DEL SOLICITANTE                                                                                                    |                                                                                                            |                                                                                                |
| DIRECCION<br>CIUDAD<br>DEPARTAMENTO/ESTADO<br>PAIS DE RESIDENCIA                  |                                                                                                                          | Nymøllevej 55<br>DK-2800 Kgs. Lyngby<br><br>DINAMARCA                                                      | No. TELEFONO<br>E-MAIL<br>NACIONALIDAD O<br>LUGAR DE<br>CONSTITUCION<br><br>DANESA             |
| 7                                                                                 | (72) INVENTOR(ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información adicional                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
| APELLIDOS<br>1. NIELSEN<br>2. TEMEL<br>3. BEATO<br>4.<br>5.                       |                                                                                                                          | NOMBRES<br>POUL ERIK HØJLUND<br>BURCIN<br>PABLO                                                            | NACIONALIDAD<br>DANESA<br>TURCO<br>ALEMAN                                                      |
| DIRECCION DE CORREO ELECTRONICO:                                                  |                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
| 8                                                                                 | DATOS INVENTOR(ES)                                                                                                       |                                                                                                            |                                                                                                |
| PAIS RESIDENCIA<br>1. DINAMARCA<br>2. DINAMARCA<br>3. DINAMARCA<br>4.<br>5.       |                                                                                                                          | DEPARTAMENTO/ESTADO                                                                                        | CIUDAD<br>DK-3480 Fredensborg<br>DK-2900 Hellerup<br>DK-2300 Copenhagen S                      |
|                                                                                   |                                                                                                                          |                                                                                                            | DIRECCION<br>Rolandsvej 3<br>Aurehøjvej 26C, 2<br>Under Elmene 1, 3.th.                        |
| OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/U OTRO(S) INVENTOR(ES)                                   |                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
| Los demás solicitantes y/o demás inventores se indican en una hoja a continuación |                                                                                                                          |                                                                                                            |                                                                                                |
| 9                                                                                 | (74) _____ REPRESENTANTE <input checked="" type="checkbox"/> APODERADO                                                   |                                                                                                            |                                                                                                |
| APELLIDOS<br>CASTELLANOS ABONDANO                                                 |                                                                                                                          | NOMBRES<br>MARGARITA                                                                                       | IDENTIFICACION<br>C.C. 39.779.654 T.P. 70.819                                                  |
| DIRECCION<br>Calle 94A No. 7A-09                                                  |                                                                                                                          | No. TELEFONO 7560770                                                                                       |                                                                                                |
| CIUDAD BOGOTA                                                                     |                                                                                                                          | E-MAIL info@castellanosyco.co                                                                              |                                                                                                |
| PAIS COLOMBIA                                                                     |                                                                                                                          | No. DE PROTOCOLO<br>EN LA OFICINA                                                                          |                                                                                                |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | (30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD <input checked="" type="checkbox"/> SI <input type="checkbox"/> NO       |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 1.<br>2.<br>3.<br>4.<br>5.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | (33) PAIS DE ORIGEN<br>DINAMARCA                                                                         | CODIGO PAIS<br>DK                                                                                                                                          | (31) NUMERO<br>PA 2010 00595 | (32) FECHA (AAA/MM/DD)<br>2010/07/05                                                                                                                                                      |
| 11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | DECLARACION SOBRE USO DE RECURSOS GENETICOS O BIOLOGICOS                                                 |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.<br><br><input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO<br><br>NOTA: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro expedido por la Autoridad competente. |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | DECLARACION SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES                                                     |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.<br><br><input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO<br><br>NOTA: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.        |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 13                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | REDUCCION DE TASAS                                                                                       |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente<br><br><input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO<br><br>NOTA: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.                                                                              |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Micro, pequeñas y medianas empresas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                          | Universidades públicas o privadas                                                                                                                          |                              | Entidades sin animo de lucro                                                                                                                                                              |
| <input type="checkbox"/> Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.<br><input type="checkbox"/> Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                          | <input type="checkbox"/> Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación. Acreditación Colciencias.                      |                              | <input type="checkbox"/> Copia de registro vigente en Cámara de Comercio.<br><input type="checkbox"/> Hoja de información complementaria.<br><input type="checkbox"/> Otros, especificar. |
| 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | AUTORIZACION DE NOTIFICACION EN LINEA <input type="checkbox"/> SI <input checked="" type="checkbox"/> NO |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deber ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.                                                                                                      |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 14                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRONICO                                                                   | N° 13- 000467                                                                                                                                              | Fecha: Enero 3, 2013         |                                                                                                                                                                                           |
| 15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL                                           |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| <div>Margarita Castellanos Abondano</div> <div>MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO APODERADO</div> <div>03 ENE. 2013</div>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 16                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | ORDEN Y RELACION DE DOCUMENTOS QUE ACOMPAÑAN LA SOLICITUD                                                |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Documentación Técnica                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                          | Documentación Jurídica                                                                                                                                     |                              |                                                                                                                                                                                           |
| Solicitud Internacional en Castellano                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                          |                                                                                                                                                            |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 1. <input checked="" type="checkbox"/> Descripción N° de folios: 21                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                          | 9. <input checked="" type="checkbox"/> Poderes, si fuera el caso.                                                                                          |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 2. <input checked="" type="checkbox"/> Reivindicaciones N° de reivindicaciones: 10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                          | 10. <input type="checkbox"/> Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.                                        |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 3. <input type="checkbox"/> Dibujos y/o figuras N° de folios:                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                          | 11. <input type="checkbox"/> Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso. |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 4. <input checked="" type="checkbox"/> Resumen                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          | 12. <input type="checkbox"/> Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.       |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 5. <input type="checkbox"/> Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                          | 13. <input type="checkbox"/> Documento que acredita la existencia y representación legal, cuando el solicitante es persona jurídica.                       |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 6. <input type="checkbox"/> Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                          | 14. <input checked="" type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.                                                    |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 7. <input type="checkbox"/> Arte final 12 x 12                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                          | 15. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago por reivindicación de prioridad                                                                           |                              |                                                                                                                                                                                           |
| 8. <input type="checkbox"/> Anexo formato digital.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                          | 16. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.                                       |                              |                                                                                                                                                                                           |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                          | 17. <input type="checkbox"/> Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.                                                                        |                              |                                                                                                                                                                                           |

## COLOMBIA

## PODER

El (los)

HALDOR TOPSØE A/S

Domiciliados en

Nymøllevej 55 DK-2800 Kgs. Lyngby, DK

Nombran por el presente a **XIMENA CASTELLANOS A. y/o MARGARITA CASTELLANOS A.** abogadas con oficinas en la Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia para

obtener la protección de mi (nuestra) propiedad Industrial e intelectual y con este fin autorizamos a dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera autoridades o personas de los órdenes administrativo, contencioso – administrativo y judicial en todo lo relacionado con los siguientes actos y gestiones:

- a) Obtención de patentes de invención, modelos y dibujos industriales; registro de marcas de fabrica, de servicio, colectivas o defensivas y de denominaciones de origen, depósito de nombres y enseñas comerciales; su renovación, prórroga, inscripción de traspaso y cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria y el registro de licencias de uso de esos derechos;
- b) Para la obtención de registros sanitarios;
- c) Para la obtención de registros de derechos de autor.
- d) Acciones de oposición, observación, cancelación, nulidad, medidas cautelares y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso – administrativos que promovamos o se nos promuevan.

Pudiendo en todos los actos y gestiones arriba mencionados sustituir éste mandato entre los apoderados, transigir, desistir, recibir, cancelar, renunciar, aceptar notificaciones y nombrar apoderados judiciales y extra-judiciales.

Finalmente, este poder ratifica la validez de todos los actos y solicitudes que, a nombre de la poderdante hubieren realizado los apoderados en relación con las facultades anteriormente enumeradas, antes de la suscripción del presente poder

Dado y firmado hoy 4 de Septiembre de 2012

en Kgs. Lyngby

por **HALDOR TOPSØE A/S**  
**Lene Ramm (firmado)**  
 Vice Presidente del Consejo General

## POWER OF ATTORNEY

I (we) the undersigned

HALDOR TOPSØE A/S

Of

Nymøllevej 55 DK-2800 Kgs. Lyngby, DK

hereby grant(s) Power of Attorney to **XIMENA CASTELLANOS A. and for MARGARITA CASTELLANOS A.** attorneys residing at Calle 94A No. 7A-09, Bogotá-Colombia,

obtain the protection of my (our) Intellectual Property, for

which purpose we authorize the said attorneys to represent us before any authorities, or persons, specially those, administrative, contentious and judicial, in all matters concerning the following:

- a) - Obtainment of patents, models and designs, registration of trademarks, service, collective and defensive marks, and of designations of origin; the deposit of trade names and ensigns; its renewal, extension, recordal of assignments, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights;
- b) For the obtainment of Sanitary registrations;
- c) For the obtainment of copyright registrations
- d) Actions of opposition, cancellation, nullity, infringement, granting of licenses; and in general the civil, criminal and administrative suits related to those rights; actions and suits instituted by us or against us;

In all the above matters they may substitute this power of attorney within the appointed attorneys, compromise, cancel, receive, withdraw, renounce, accept notifications and appoint attorneys in fact in or out of court.

Finally, this power of attorney ratifies the validity of all acts and applications made by the representatives in the name of the signatory of this power of attorney, with regard to the faculties above given, before the execution of the present power of attorney.

Given and signed this 4 September 2012

in Kgs. Lyngby

by **Lene RAMM, Vice President**  
**General Counsel**

*Lene R*

**CASTELLANOS & Co.**  
 INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM

CALLE 94 A No. 7 A – 09 / P.O. BOX 6349  
 PHONE (57 1) 756 07 70 / FAX (57 1) 755 01 58  
 BOGOTÁ D.C. COLOMBIA  
 info@castellanosyco.co

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2011/002447

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION OF THE RECORDING  
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and  
Administrative Instructions, Section 422)

To:

HALDOR TOPSØE A/S  
Nymøllevej 55  
DK-2800 Kgs. Lyngby  
DANEMARK

Date of mailing (day/month/year)

10 December 2012 (10.12.2012)

Applicant's or agent's file reference

WO609-7437003

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/EP2011/002447

International filing date (day/month/year)

17 May 2011 (17.05.2011)

1. The following indications appeared on record concerning:

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

Name and Address

BEATO, Pablo  
Under Elmene 1, 3.th.  
DK-2300 Copenhagen S  
Denmark

State of Nationality

ES

State of Residence

DK

Telephone No.

Facsimile No.

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

BEATO, Pablo  
Under Elmene 1, 3.th.  
DK-2300 Copenhagen S  
Denmark

State of Nationality

DE

State of Residence

DK

Telephone No.

Facsimile No.

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 Searching Authority  
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search☐ the International Preliminary Examining Authority  
☒ the designated Offices concerned  
☐ the elected Offices concerned  
☐ other:The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Poupel Sylvie

Facsimile No. +41 22 338 89 75

e-mail pt05.pct@wipo.int

Telephone No. +41 22 338 74 05

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
12 January 2012 (12.01.2012)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 2012/003901 A1**

(51) International Patent Classification:

C07C 29/32 (2006.01) C07C 31/12 (2006.01)  
C07C 31/08 (2006.01) C07C 31/125 (2006.01)  
C07C 31/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2011/002447

(22) International Filing Date:

17 May 2011 (17.05.2011)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

PA 2010 00595 5 July 2010 (05.07.2010) DK

(71) Applicant (for all designated States except US): **HALDOR TOPSØE A/S** [DK/DK]; Nymøllevej 55, DK-2800 Kgs. Lyngby (DK).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **NIELSEN, Poul Erik Højlund** [DK/DK]; Rolandsvej 3, DK-3480 Fredensborg (DK). **TEMEL, Burcin** [TR/DK]; Aurehøjvej 26C, 2, DK-2900 Hellerup (DK). **BEATO, Pablo** [ES/DK]; Under Elmene 1, 3.th., DK-2300 Copenhagen S (DK).

(74) Common Representative: **HALDOR TOPSØE A/S**; Nymøllevej 55, DK-2800 Kgs. Lyngby (DK).

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

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

Declarations under Rule 4.17:

— of inventorship (Rule 4.17(iv))

Published:

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

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF ETHANOL AND HIGHER ALCOHOLS

(57) Abstract: Process for the preparation of ethanol and/or higher alcohols comprising the steps of: (a) providing an alcohol synthesis gas comprising carbon monoxide and hydrogen in a molar ratio of higher than 0.5; (c) adding an amount of methanol and/or higher alcohols to the synthesis gas to obtain a synthesis gas mixture. (d) converting the synthesis gas mixture from step (c) in presence of one or more catalysts catalysing the conversion of the synthesis gas mixture into a ethanol and/or higher alcohols containing product; and (e) withdrawing the product from step (d), wherein the synthesis gas is purified by removing iron and nickel carbonyl compounds prior or after the addition methanol and/or higher alcohols to the synthesis gas and optionally (f) cooling the withdrawn product in step (e); and (g) contacting the cooled product with a hydrogenation catalyst.

WO 2012/003901 A1

**Title: Process for the preparation of ethanol and higher alcohols**

The present invention relates to the production of ethanol  
5 or higher alcohols. In particular the invention is a  
process for the preparation of these alcohols by conversion  
of carbon monoxide and hydrogen containing synthesis gas  
admixed with ethanol in presence of a catalyst containing  
oxides of copper, zinc and aluminium.

10

It is known that higher alcohols and other oxygenates are  
formed as by-product in the catalytic methanol synthesis  
from synthesis gas.

15 It is also known that higher alcohol products can be  
produced directly from synthesis gas.

US patent application no. 2009/0018371 discloses a method  
for the producing alcohols from synthesis gas. The  
20 synthesis gas is in a first step partially converted to  
methanol in presence of a first catalyst and in a second  
step methanol is converted with a second amount of  
synthesis gas to a product comprising C2-C4 alcohols in  
presence of a second catalyst. The second amount of  
25 synthesis gas can include unreacted synthesis gas from the  
first step.

The alcohol synthesis requires a high concentration of  
carbon monoxide in the synthesis gas. A useful synthesis  
30 gas has a CO/H<sub>2</sub> ratio of at least 0.5. The synthesis gas  
for the higher alcohol synthesis is prepared by the well  
known steam reforming of liquid or gaseous hydrocarbons or

**CONFIRMATION COPY**

by means of gasification carbonaceous material, like coal, heavy oil or bio mass.

When using an oxidic alcohol formation catalyst together  
5 with a synthesis gas having a high content of carbon monoxide, the catalyst has a relatively short operation time. The catalyst bed will after a time on stream be clogged with waxy material and has to be removed.

10 We have found that this problem arises during preparation of the synthesis gas under conditions to provide a relatively high content of carbon monoxide. Carbon monoxide reacts with the steel equipment used in the synthesis gas preparation and forms inter alia iron carbonyl compounds.  
15 When transferred to the alcohol synthesis catalyst, these compounds catalyse the Fischer-Tropsch reaction and the waxy material is formed on the catalyst.

By removing the carbonyl compounds from the synthesis gas  
20 upstream of the alcohol synthesis, the operation time of the catalyst can be much improved.

It has further been found that addition of methanol and in particular alcohols higher than methanol to the synthesis  
25 gas results in a drastic increase in the yield of higher alcohols when compared to the known methanol synthesis gas mixture.

Pursuant to the above findings, this invention is a process  
30 for the preparation of ethanol and/or higher alcohols comprising the steps of:

- (a) providing an alcohol synthesis gas comprising carbon monoxide and hydrogen in a molar ratio of higher than 0.5;
- (c) adding an amount of methanol and/or higher alcohols to the synthesis gas
- 5 (d) converting the synthesis gas mixture from step (c) in presence of one or more catalysts catalysing the conversion of the synthesis gas mixture into a ethanol and/or higher alcohols containing product; and
- 10 (e) withdrawing the product from step (d), wherein the synthesis gas is purified by removing metal carbonyl compounds prior or after the addition methanol and/or higher alcohols to the synthesis gas.

15 As used hereinbefore and in the following description and the claims, the term "higher alcohols" refers to ethanol and alcohols having more than 2 carbon atoms.

Catalysts being active in the conversion of synthesis gas to higher alcohols are per se known in the art. For use in

20 the present invention a preferred catalyst consists of copper, zinc oxide and aluminium oxide and optionally promoted with one or more metals selected from alkali metals, basic oxides of earth alkali metals and lanthanides being commercially available from Haldor Topsøe A/S,

25 Denmark.

As already discussed above, an essential feature of this invention is the removal of metal carbonyl compounds, in particular iron and nickel carbonyl, from the synthesis gas

30 in order to prevent formation of waxy material on the alcohol preparation catalyst due to the Fischer-Tropsch

reaction catalysed by metal carbonyl compounds being otherwise present in the synthesis gas.

5 A particular useful metal carbonyl sorbent for use in the inventive process comprises copper aluminium spinel being modified by calcination at elevated temperature in an oxidizing atmosphere followed by a reduction in a reducing atmosphere, such as synthesis gas or synthesis gas diluted with an inert gas, prior to being contacted with metal  
10 carbonyl contaminated synthesis gas.

Copper aluminum spinels are per se known compounds and the preparation of copper aluminum spinel is described in the art e.g. Z.Phys.Chem., 141 (1984), 101-103.

15

Preferably, the particulate sorbent further comprises copper oxide in excess to the amount being present in the copper aluminum spinel prior to modification.

20 A typical preparation method comprises co-precipitation of copper and aluminum salts and calcination in air at a temperature of between 700°C and 900°C to form crystals with the spinel structure.

25 These sorbents remove carbonyl compounds from the synthesis gas to the low ppb range, preferably below 1 ppb.

The sorbent may be arranged as an isothermal guard reactor in front of the alcohol synthesis reactor or as top layer  
30 on a fixed catalyst with the one or more catalysts catalysing the conversion of the synthesis gas.

The absorber is effective at inlet temperature of the alcohol synthesis gas mixture of between 200 to 250°C. Therefore it is preferred to place the absorbent directly on top of the alcohol preparation catalyst bed instead of  
5 having a separate absorber reactor, which would also imply a cooling and/or heating step of the synthesis gas prior to introduction into the alcohol reactor.

A further essential feature of the invention is the  
10 addition of methanol and/or higher alcohols to the synthesis gas upstream the alcohol reactor in order to increase the production yield of desired higher alcohols. Addition of only methanol, slightly improves the formation of higher alcohols. The prime reason for adding methanol is  
15 to control the temperature in the catalyst bed.

Methanol formation is an exothermic process and low methanol content in the gas will give rise to a drastic temperature increase at reactor inlet. Thus by adding  
20 methanol in an amount, which adjusts the reaction mixture to the thermodynamic equilibrium with respect to the content of methanol in the synthesis reaction, no methanol formation will take place at reactor inlet.

As synthesis gas is consumed in the reactor due to  
25 formation of higher alcohols an amount of the methanol will be decomposed. Methanol decomposition is an endothermic reaction that provides an improved temperature control in the catalyst bed. Alcohols like ethanol and propanol  
30 participate in the synthesis of higher alcohol resulting in a large increase of the rate of formation of higher alcohols.

It is therefore preferred to add a mixture of methanol and higher alcohols to the synthesis gas.

- 5 The alcohols may be admixed in the liquid phase into the synthesis gas upstream the alcohol reactor and evaporate subsequently in the synthesis gas.

- 10 The synthesis of higher alcohols is preferably carried out at a pressure of at least 2 MPa, typically between 2 and 15 MPa and a temperature above 250°C, preferably between 270 and 330°C.

- 15 The alcohol synthesis can be performed in an adiabatic operated reactor with quench cooling or preferably in a cooled boiling water reactor, producing high pressure steam. In the boiling water reactor large diameter tubes may be used due to the modest reaction rate.

- 20 In the synthesis of higher alcohols small amounts of aldehydes and ketons together with other oxygenates are formed as by-products. These by-products may form azeotropic mixtures with the higher alcohols or have boiling points close to the alcohols and leave the purification of the product difficult.
- 25

- In a specific embodiment of the invention, the alcohol product being withdrawn from the alcohol synthesis step is subjected to a hydrogenation step in presence of a
- 30 hydrogenation catalyst, wherein the oxygenate by-products are hydrogenated to their corresponding alcohols. Thereby, the final distillation of the product is much improved.

For the purpose of the product hydrogenation, the alcohol product being withdrawn from the alcohol synthesis is cooled in a feed effluent heat exchanger to a temperature between 100 and 200°C and introduced into a hydrogenation reactor containing a bed of hydrogenation catalyst. Useful hydrogenation catalysts are catalysts containing noble metals including platinum and palladium or a copper/zinc oxide/alumina catalyst being also employed in the alcohol synthesis.

The thus treated alcohol product is passed to a distillation step, wherein water and a part of the higher alcohols are separated from the remaining higher alcohols. The separated amount of is admixed into the purified synthesis gas as described hereinbefore.

#### EXAMPLES

##### Example 1

Alkali modified (1 wt. % K) alcohol preparation catalyst consisting of oxides of copper, zinc and aluminium (commercially available from Haldor Topsoe A/S under the trade name "MK-121") is activated at 1 bar, with a 4000 Nl/h/kg.cat space velocity of 3 % H<sub>2</sub>, 0.2 % CO, 4.4 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> gas mixture starting at 170°C and heating up to 225°C with a 10°C/min ramp. It is kept at 225°C for two hours. The thus activated catalyst consists of metallic copper, zinc oxide and aluminium oxide, promoted with potassium carbonate.

The catalyst evaluation experiments were carried out in a copper lined stainless steel plug-flow reactor (19 mm ID) containing catalyst pellets (20-50 g, pellet diameter 6mm and height 4mm) held in place by quartz wool.

5

The reactor effluent was analyzed by on-line gas chromatograph. The liquid composition was identified with a GC-MS.

10

The reaction temperature, gas composition, alcohol co-feeding, space velocity and pressure effects were evaluated and the results are shown in Tables 1-5 below. The synthesis gas mixture contained H<sub>2</sub> and CO (with the specified ratios in the Tables), 2-5 vol.% CO<sub>2</sub> and 3 vol.% Ar.

15

**Table 1**

Effect of temperature on the higher alcohols production:  
 $H_2/CO=1.1$ , 80 bar,  $SV=2000\text{ Nl/kg.cat/h}$ , 20 g catalyst.

| Temperature (°C)             | 280    | 300    | 320    |
|------------------------------|--------|--------|--------|
| MeOH (inlet, g/h)            | 16.461 | 9.369  | 5.121  |
| CO % conversion              | 13     | 22     | 29     |
| Exit composition (g/h/g.cat) |        |        |        |
| Methanol                     | 0.8486 | 0.4681 | 0.2671 |
| Ethanol                      | 0.0194 | 0.0191 | 0.0120 |
| 1-Propanol                   | 0.0130 | 0.0206 | 0.0163 |
| 2-Propanol                   | 0.0009 | 0.0022 | 0.0021 |
| 2-Methyl-1-propanol          | 0.0004 | 0.0219 | 0.0303 |
| Other butanols               | 0.0047 | 0.0065 | 0.0050 |
| Pentanols                    | 0.0050 | 0.0111 | 0.0110 |
| Hexanols and higher          | 0.0024 | 0.0054 | 0.0061 |
| Total (Ethanol and higher)   | 0.0458 | 0.0867 | 0.0828 |

**Table 2**

Effect of module on the higher alcohols production:

T= 320°C, 80 bar, SV=2000 Nl/kg.cat/h, 20 g catalyst.

| Module (H <sub>2</sub> /CO)  | 0.5    | 1.1    |
|------------------------------|--------|--------|
| MeOH (inlet, g/h)            | 3.2240 | 5.1210 |
| CO % conversion              | 31     | 29     |
| Exit composition (g/h/g.cat) |        |        |
| Methanol                     | 0.0879 | 0.2671 |
| Ethanol                      | 0.0038 | 0.0120 |
| 1-Propanol                   | 0.0068 | 0.0163 |
| 2-Propanol                   | 0.0021 | 0.0021 |
| 2-Methyl-1-propanol          | 0.0233 | 0.0303 |
| Other butanols               | 0.0028 | 0.0050 |
| Pentanols                    | 0.0088 | 0.0110 |
| Hexanols and higher          | 0.0074 | 0.0061 |
| Total (Ethanol and higher)   | 0.0550 | 0.0828 |

Table 3

Effect of pressure on the higher alcohols production:

T= 320°C, H<sub>2</sub>/CO=0.5, SV=2000 Nl/kg.cat/h, 20 g catalyst.

|                              |        |        |
|------------------------------|--------|--------|
| Pressure (bar)               | 80     | 100    |
| MeOH (inlet, g/h)            | 3.2240 | 4.6070 |
| CO % conversion              | 31     | 30     |
| Exit composition (g/h/g.cat) |        |        |
| Methanol                     | 0.0879 | 0.1449 |
| Ethanol                      | 0.0038 | 0.0071 |
| 1-Propanol                   | 0.0068 | 0.0123 |
| 2-Propanol                   | 0.0021 | 0.0034 |
| 2-Methyl-1-propanol          | 0.0233 | 0.0347 |
| Other butanols               | 0.0028 | 0.0041 |
| Pentanol                     | 0.0088 | 0.0122 |
| Hexanol and higher           | 0.0074 | 0.0077 |
| Total (Ethanol and higher)   | 0.0550 | 0.0815 |

**Table 4**

Effect of space velocity on the higher alcohols production:

T= 320°C, H<sub>2</sub>/CO=1.1, 80 bar, 20 g catalyst.

| SV<br>(Nl/h/kg.cat)           | 2000   | 5000    | 10000   | 15000   |
|-------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| MeOH (inlet,<br>g/h)          | 5.1210 | 12.6820 | 25.4590 | 37.6670 |
| CO % conversion               | 13     | 13      | 6       | 3       |
| Exit composition (g/h/g.cat)  |        |         |         |         |
| Methanol                      | 0.2671 | 0.4991  | 1.0196  | 1.5475  |
| Ethanol                       | 0.0120 | 0.0190  | 0.0309  | 0.0369  |
| 1-Propanol                    | 0.0163 | 0.0227  | 0.0314  | 0.0329  |
| 2-Propanol                    | 0.0021 | 0.0023  | 0.0029  | 0.0027  |
| 2-Methyl-1-<br>propanol       | 0.0303 | 0.0349  | 0.0389  | 0.0345  |
| Other butanols                | 0.0050 | 0.0063  | 0.0089  | 0.0092  |
| Pentanols                     | 0.0110 | 0.0138  | 0.0171  | 0.0159  |
| Hexanols and<br>higher        | 0.0061 | 0.0066  | 0.0079  | 0.0072  |
| Total (Ethanol<br>and higher) | 0.0828 | 0.1056  | 0.1380  | 0.1393  |

**Table 5.**

Effect of methanol addition on the higher alcohols production:

T= 320°C, H<sub>2</sub>/CO=1.1, 80 bar, SV=5000 Nl/h/kg.cat, 20 g catalyst.

5

|                              |         |        |
|------------------------------|---------|--------|
| MeOH (inlet, g/h)            | 12.6820 | -      |
| CO % conversion              | 29      | 25     |
| Exit composition (g/h/g.cat) |         |        |
| Methanol                     | 0.4991  | 0.3789 |
| Ethanol                      | 0.0190  | 0.0139 |
| 1-Propanol                   | 0.0227  | 0.0174 |
| 2-Propanol                   | 0.0023  | 0.0019 |
| 2-Methyl-1-propanol          | 0.0349  | 0.0293 |
| Other butanols               | 0.0063  | 0.0049 |
| Pentanols                    | 0.0138  | 0.0110 |
| Hexanols and higher          | 0.0066  | 0.0053 |
| Total (Ethanol and higher)   | 0.1056  | 0.0837 |

**Example 2**

Co-feeding ethanol or 1-propanol together with methanol and synthesis gas mixture. 50 grams of 1% wt. K/MK-121 were used as alcohol preparation catalyst.

5

**Table 6**

Effect of ethanol co-feeding with methanol and synthesis gas on the higher alcohols production:

T= 320°C, H<sub>2</sub>/CO=0.5, 100 bar, SV=2000 Nl/h/kg.cat, 50 g catalyst.

10

|                                        |         |         |         |          |
|----------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| EtOH (inlet, g/h)                      |         | 11.4210 | 57.7630 | 115.9640 |
| MeOH (inlet, g/h)                      | 4.6070  | 11.9150 | 12.0500 | 12.1020  |
| CO % conversion                        | 29      | 31      | 36      | 27       |
| Exit composition (g/h/g.cat)           |         |         |         |          |
| Methanol                               | 0.1449  | 0.1756  | 0.1882  | 0.0859   |
| Ethanol                                | 0.0071  | 0.0391  | 0.4776  | 1.3753   |
| 1-Propanol                             | 0.0123  | 0.0510  | 0.1533  | 0.1195   |
| 2-Propanol                             | 0.0034  | 0.0068  | 0.0061  | 0.0077   |
| 2-Methyl-1-propanol                    | 0.0347  | 0.0718  | 0.0384  | 0.0163   |
| Other butanols                         | 0.0041  | 0.0135  | 0.0707  | 0.1427   |
| Pentanol                               | 0.0122  | 0.0223  | 0.0456  | 0.0621   |
| Hexanol and higher                     | 0.0077  | 0.0198  | 0.0087  | 0.0054   |
| Total (excluding methanol and ethanol) | 0.0815* | 0.1852  | 0.3228  | 0.3536   |

**Table 7**

Effect of propanol co-feeding with methanol and synthesis gas on the higher alcohols production:

- 5 T= 320°C, H<sub>2</sub>/CO=0.5, 100 bar, SV=2000 Nl/h/kg.cat, 50 g catalyst.

|                                           |         |         |         |          |
|-------------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| 1-Propanol (inlet, g/h)                   |         | 15.2951 | 75.4682 | 151.2269 |
| MeOH (inlet, g/h)                         | 4.6070  | 12.2289 | 12.0718 | 12.0851  |
| CO % conversion                           | 29      | 23      | 20      | 14       |
| Exit composition (g/h/g.cat)              |         |         |         |          |
| Methanol                                  | 0.1449  | 0.2065  | 0.1985  | 0.1967   |
| Ethanol                                   | 0.0071  | 0.0097  | 0.0034  | 0.0000   |
| 1-Propanol                                | 0.0123  | 0.1242  | 1.0580  | 2.6481   |
| 2-Propanol                                | 0.0034  | 0.0131  | 0.0033  | 0.0097   |
| 2-Methyl-1-propanol                       | 0.0347  | 0.1651  | 0.2253  | 0.0464   |
| Other butanols                            | 0.0041  | 0.0022  | 0.0042  | 0.0041   |
| Pentanol                                  | 0.0122  | 0.0194  | 0.0913  | 0.1684   |
| Hexanol and higher                        | 0.0077  | 0.0229  | 0.0395  | 0.0493   |
| Total (excluding methanol and 1-propanol) | 0.0815* | 0.2325  | 0.3670  | 0.2780   |

\* This value excludes only methanol.

**Example 3**

Post hydrogenation of unsaturated intermediates (aldehydes and ketones) to further alcohols: The plug flow reactor was  
5 loaded with higher alcohols catalyst (20 g) at the top part and a copper based hydrogenation catalyst (MK-121, 20 g) at the bottom part. The catalysts were treated initially same as described above.

**Table 8**

Effect of hydrogenation of the unsaturated intermediates on the higher alcohols production:

- 5 T= 300°C, H<sub>2</sub>/CO=0.5, 80 bar, SV=2000 Nl/h/kg.cat, 20 g higher alcohols+20 g hydrogenation catalyst.

| Hydrogenation                | yes    | No     |
|------------------------------|--------|--------|
| MeOH (inlet, g/h)            | 4.616  | 8.8090 |
| CO % conversion              | 35     | 31     |
| Exit composition (g/h/g.cat) |        |        |
| Methanol                     | 0.3231 | 0.3196 |
| Ethanol                      | 0.0093 | 0.0151 |
| 1-Propanol                   | 0.0138 | 0.0202 |
| 2-Propanol                   | 0.0034 | 0.0037 |
| 2-Methyl-1-propanol          | 0.0265 | 0.0281 |
| Other butanols               | 0.0042 | 0.0064 |
| Pentanols                    | 0.0100 | 0.0116 |
| Hexanols and higher          | 0.0086 | 0.0066 |
| Total (Ethanol and higher)   | 0.0758 | 0.0918 |

**Table 9**

Effect of Space Velocity (SV) with post hydrogenation on the higher alcohols production:

- 5 T= 300°C, H<sub>2</sub>/CO=0.5, 100 bar, 20 g higher alcohols+20 g hydrogenation catalyst.

| SV<br>(Nl/h/kg.cat)           | 2000   | 5000    | 10000   | 15000   | 20000   |
|-------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| MeOH (inlet,<br>g/h)          | 4.616  | 11.6220 | 22.8490 | 34.0940 | 45.7280 |
| CO %<br>conversion            | 27     | 24      | 17      | 15      | 12      |
| Exit composition (g/h/g.cat)  |        |         |         |         |         |
| Methanol                      | 0.3231 | 0.8962  | 1.7466  | 2.1461  | 2.6456  |
| Ethanol                       | 0.0093 | 0.0227  | 0.0454  | 0.0801  | 0.0976  |
| 1-Propanol                    | 0.0138 | 0.0248  | 0.0364  | 0.0539  | 0.0595  |
| 2-Propanol                    | 0.0034 | 0.0056  | 0.0058  | 0.0095  | 0.0090  |
| 2-Methyl-1-<br>propanol       | 0.0265 | 0.0003  | 0.0005  | 0.0012  | 0.0014  |
| Other butanols                | 0.0042 | 0.0087  | 0.0136  | 0.0240  | 0.0273  |
| Pentanol                      | 0.0100 | 0.0157  | 0.0214  | 0.0298  | 0.0516  |
| Hexanol and<br>higher         | 0.0086 | 0.0150  | 0.0166  | 0.0283  | 0.0143  |
| Total (Ethanol<br>and higher) | 0.0758 | 0.0928  | 0.1395  | 0.2267  | 0.2608  |

**CLAIMS:**

1. Process for the preparation of ethanol and/or higher alcohols comprising the steps of:

5

(a) providing an alcohol synthesis gas comprising carbon monoxide and hydrogen in a molar ratio of higher than 0.5;

10

(c) adding an amount of methanol and/or higher alcohols to the synthesis gas to obtain a synthesis gas mixture.

15

(d) converting the synthesis gas mixture from step (c) in presence of one or more catalysts catalysing the conversion of the synthesis gas mixture into a ethanol and/or higher alcohols containing product; and

20

(e) withdrawing the product from step (d), wherein the synthesis gas is purified by removing metal carbonyl compounds prior or after the addition of methanol and/or higher alcohols to the synthesis gas, wherein the metal carbonyl compounds are removed from the synthesis gas by contacting the gas with a sorbent comprising copper aluminium spinel being modified by reduction in a reducing atmosphere at a temperature of between 250°C and 500°C prior to being contacted with the synthesis gas.

25

2. Process of claim 1, wherein the one or more catalysts in step (d) comprise copper, zinc oxide and aluminium oxide and are optionally promoted with one or more metals selected from alkali metals, basic oxides of earth alkali metals and lanthanides.

30

3. Process of claim 1 or 2, wherein the sorbent comprises copper in excess to the amount of copper contained in the copper aluminum spinel.
- 5 4. Process of anyone of claims 1 to 3, wherein the sorbent is arranged on top of a fixed bed of the one or more catalysts catalysing the conversion of the synthesis gas mixture.
- 10 5. Process of anyone of claim 1 to 4, wherein the reducing atmosphere is synthesis gas diluted with an inert gas.
- 15 6. Process of anyone of claims 1 to 5, wherein the conversion of the synthesis gas mixture is performed at a pressure of between 2 and 15 MPa and a temperature of between 270°C and 330°C.
- 20 7. Process of anyone of claims 1 to 6, comprising the further steps of
- (f) cooling the withdrawn product in step (e); and
- (g) contacting the cooled product with a hydrogenation catalyst.
- 25
8. Process of claim 7, wherein the product in step (f) is cooled to a temperature of between 20°C and 200°C.
- 30 9. Process of claims 7 or 8, wherein the hydrogenation catalyst comprises copper, zinc oxide and aluminium oxide.

10. Process of claims 7 or 8, wherein the hydrogenation catalyst comprises platinum and/or palladium.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/002447

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/32 C07C31/08 C07C31/10 C07C31/12 C07C31/125  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C10K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                   | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 4 825 013 A (QUARDERER GEORGE J [US] ET AL) 25 April 1989 (1989-04-25)<br>claim 1<br>examples 1-5                                                                 | 1                     |
| A         | -----<br>US 2009/018371 A1 (KLEPPER ROBERT E [US] ET AL) 15 January 2009 (2009-01-15)<br>cited in the application<br>claim 1<br>paragraph [0046]<br>paragraph [0062] | 1                     |
| A         | -----<br>EP 0 499 095 A1 (BAYER AG [DE])<br>19 August 1992 (1992-08-19)<br>claims 1-3<br>page 2, line 1 - line 7<br>-----                                            | 1                     |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 June 2011

Date of mailing of the international search report

06/07/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

van Bergen, Marc

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2011/002447

| Patent document<br>cited in search report |    | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 4825013                                | A  | 25-04-1989          | NONE                       |                     |
| US 2009018371                             | A1 | 15-01-2009          | ZA 201000870 A             | 27-10-2010          |
| EP 0499095                                | A1 | 19-08-1992          | BR 9200468 A               | 20-10-1992          |
|                                           |    |                     | CA 2060948 A1              | 13-08-1992          |
|                                           |    |                     | DE 4104202 A1              | 13-08-1992          |
|                                           |    |                     | ES 2167314 T3              | 16-05-2002          |
|                                           |    |                     | JP 2923711 B2              | 26-07-1999          |
|                                           |    |                     | JP 5068884 A               | 23-03-1993          |
|                                           |    |                     | US 5763350 A               | 09-06-1998          |
|                                           |    |                     | ZA 9200975 A               | 06-10-1994          |

**PROCESO PARA LA PREPARACIÓN DE ETANOL Y ALCOHOL**  
**ES SUPERIORES**

**Campo de la Invención**

5

La presente invención se refiere a la producción de etanol o alcoholes superiores. En particular, la invención es un proceso para la preparación de esos alcoholes por medio de la conversión de gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno mezclado con etanol en presencia de un catalizador que contiene óxidos de cobre, zinc y aluminio.

10

**Antecedentes de la Invención**

Se sabe que los alcoholes superiores y otros compuestos oxigenados se forman como un subproducto en la síntesis catalítica de metanol a partir del gas de síntesis.

15

También se sabe que los productos de alcoholes superiores se pueden producir directamente del gas de síntesis.

20

La solicitud de patente de los Estados Unidos No. 2009/0018371 da a conocer un método para la producción de alcoholes a partir de gas de síntesis. El gas de síntesis se convierte parcialmente en un primer paso a metanol en presencia de un primer catalizador y en un segundo paso el metanol se convierte con una segunda cantidad de gas de síntesis a un producto que comprende alcoholes de 2 a 4 átomos de carbono en presencia de un segundo catalizador. La segunda cantidad de gas de síntesis puede incluir gas de síntesis sin reaccionar del primer paso.

25

La síntesis de alcohol requiere una alta concentración de monóxido de carbono en el gas de síntesis. Un gas de síntesis útil tiene una relación de CO/H<sub>2</sub> de por lo menos 0.5. El gas de síntesis para la síntesis de alcoholes superiores se prepara por medio del reformado con vapor bien conocido de  
5 hidrocarburos líquidos o gaseosos o por medio de un material carbonáceo de gasificación, como carbón mineral, aceite pesado o biomasa.

Cuando se utiliza un catalizador de la formación de alcohol oxídico junto con un gas de síntesis que tiene un alto contenido de monóxido de carbono, el catalizador tiene un tiempo de operación relativamente corto. Después de un  
10 tiempo la corriente, el lecho de catalizador se obstruirá con material ceroso y tendrá que ser removido.

Se ha descubierto que este problema surge durante la preparación del gas de síntesis bajo condiciones para proporcionar un contenido relativamente alto de monóxido de carbono. El monóxido de carbono reacciona con el equipo de acero utilizado en la preparación del gas de síntesis y forma inter alia compuestos  
15 de carbonilo de hierro. Cuando se transfieren al catalizador de la síntesis de alcohol, estos compuestos catalizan la reacción de Fischer-Tropsch y el material ceroso se forma en el catalizador.

Al retirar los compuestos de carbonilo del gas de síntesis corriente  
20 arriba de la síntesis de alcohol, el tiempo de operación del catalizador se puede mejorar mucho.

Se ha descubierto además que la adición de metanol y en particular alcoholes más altos que el metanol al gas de síntesis da por resultado un incremento drástico en el rendimiento de alcoholes superiores en comparación con  
25

la mezcla conocida de metanol-gas de síntesis.

### **Sumario de la Invención**

5 De conformidad con los descubrimientos anteriores, esta invención es un proceso para la preparación de etanol y/o alcoholes superiores que comprende los pasos que consisten en:

(a) proporcionar un gas de síntesis de alcohol que comprende monóxido de carbono e hidrógeno en una relación molar más alta que 0.5;

10 (b) agregar una cantidad de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis;

(c) convertir la mezcla de gas de síntesis del paso (b) en presencia de uno o más catalizadores que son activos en la conversión de la mezcla de gas de síntesis en un producto que contiene etanol y/o alcoholes superiores; y

15 (d) retirar el producto del paso (c), en donde el gas de síntesis se purifica al retirar compuestos de carbonilo de metal antes o después de la adición de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis.

### **Descripción de la Invención**

20 Como se utiliza anteriormente en este documento y en la siguiente descripción y las reivindicaciones, el término "alcoholes superiores" se refiere a etanol y alcoholes que tienen más de 2 átomos de carbono.

Los catalizadores que son activos en la conversión de gas de síntesis a alcoholes superiores son conocidos per se en el campo. Para el uso en

25

la presente invención, un catalizador preferido consiste de cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio y es promovido opcionalmente con uno o más metales seleccionados de metales alcalinos, óxidos básicos de metales alcalinotérreos y lantánidos que están disponibles comercialmente de Haldor Topsøe A/S,  
5 Dinamarca.

Como ya se planteó anteriormente, una característica esencial de esta invención es la remoción de compuestos de carbonilo de metal, en particular carbonilo de hierro y níquel, del gas de síntesis con el propósito de impedir la  
10 formación de material ceroso sobre el catalizador para la preparación de alcohol debido a la reacción de Fischer-Tropsch catalizada por los compuestos de carbonilo de metal que están presentes de otra manera en el gas de síntesis.

Un agente sorbente de carbonilo de metal particularmente útil para el uso en el proceso inventivo comprende una espinela de cobre-aluminio que es modificada mediante la calcinación a temperatura elevada en una atmósfera oxidante seguido por una reducción en una atmósfera reductora, tal como gas de  
15 síntesis o gas de síntesis diluido con un gas inerte, antes de ponerse en contacto con un gas de síntesis contaminado con carbonilo de metal.

Las espinelas de cobre-aluminio son compuestos conocidos per se y la preparación de una espinela de cobre-aluminio se describe en el campo, por  
20 ejemplo Z. Phys. Chem., 141 (1984), 101-103.

Preferiblemente, el agente sorbente particulado comprende además de óxido de cobre en exceso con respecto a la cantidad que está presente en la espinela de cobre-aluminio antes de la modificación.

Un método de preparación típico comprende la co-precipitación de  
25

sales de cobre y aluminio y la calcinación en el aire a una temperatura entre 700°C y 900°C para formar cristales con la estructura de espinela.

Estos agentes sorbentes remueven los compuestos de carbonilo del gas de síntesis al intervalo bajo de ppb, preferiblemente por debajo de 1 ppb.

5

El agente sorbente se puede disponer como un reactor protector, isotérmico al frente del reactor de síntesis de alcohol o como una capa superior sobre un catalizador fijo con uno o más de los catalizadores que son activos en la conversión del gas de síntesis.

10

El absorbedor es efectivo a la temperatura de entrada de la mezcla de gas de síntesis de alcohol entre 200 y 250°C. Por lo tanto, se prefiere colocar el absorbente directamente sobre la parte superior del lecho de catalizador para la preparación de alcohol en lugar de tener un reactor absorbedor, separado, el cual también podría implicar un paso de enfriamiento y/o calentamiento del gas de síntesis antes de la introducción en el reactor de alcohol.

15

Una característica esencial, adicional de la invención es la adición de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis corriente arriba del reactor de alcohol con el propósito de incrementar el rendimiento de producción de los alcoholes superiores deseados. La adición de solo metanol mejora ligeramente la formación de alcoholes superiores. La razón principal para la adición de metanol es controlar la temperatura en el lecho de catalizador.

20

La formación de metanol es un proceso exotérmico y el bajo contenido de metanol en el gas dará origen a un incremento drástico de temperatura en la entrada del reactor. De esta manera, al agregar metanol en una cantidad la cual ajusta la mezcla de reacción al equilibrio termodinámico con

25

respecto al contenido de metanol en la reacción de síntesis, no tendrá lugar la formación de metanol en la entrada del reactor.

Como el gas de síntesis se consume en el reactor debido a la formación de alcoholes superiores se descompondrá una cantidad del metanol. La  
5 descomposición del metanol es una reacción endotérmica que proporciona un control de temperatura mejorado en el lecho de catalizador. Los alcoholes como etanol y propanol participan en la síntesis de un alcohol superior dando por resultado un gran incremento de la tasa de formación de alcoholes superiores.

10 Por lo tanto, se prefiere agregar una mezcla de metanol y alcoholes superiores al gas de síntesis.

Los alcoholes se pueden mezclar en la fase líquida en el gas de síntesis corriente arriba del reactor de alcohol y se pueden evaporar subsecuentemente en el gas de síntesis.

La síntesis de alcoholes superiores se lleva a cabo preferiblemente a una presión de por lo menos 2 MPa, típicamente entre 2 y 15 MPa y una  
15 temperatura superior a 250°C, preferiblemente entre 270 y 330°C.

La síntesis de alcohol se puede realizar en un reactor operado, adiabático con enfriamiento súbito o preferiblemente en un reactor de agua hirviente enfriado, que produce vapor a alta presión. En el reactor de agua  
20 hirviente se pueden utilizar tubos de diámetro grande debido a la tasa de reacción modesta.

En la síntesis de alcoholes superiores, pequeñas cantidades de aldehídos y cetonas junto con otros compuestos oxigenados se forman como subproductos. Estos subproductos pueden formar mezclas azeotrópicas con los  
25

alcoholes superiores o pueden tener puntos de ebullición cercanos a los alcoholes y hacer difícil la purificación del producto.

En una modalidad específica de la invención, el producto de alcohol que es retirado del paso de síntesis de alcohol se sujeta a un paso de  
5 hidrogenación en presencia de un catalizador de hidrogenación, en donde los subproductos oxigenados son hidrogenados a sus alcoholes correspondientes. De ese modo, la destilación final del producto se mejora mucho.

Con el propósito de la hidrogenación del producto, el producto de  
10 alcohol que es retirado de la síntesis de alcohol se enfría en un intercambiador de calor de efluente de alimentación a una temperatura entre 100 y 200°C y se introduce en un reactor de hidrogenación que contiene un lecho de catalizador de hidrogenación. Los catalizadores de hidrogenación útiles son catalizadores que contienen metales nobles que incluyen platino y paladio o un catalizador de cobre/óxido de zinc/alúmina también se emplea en la síntesis de alcohol.

El producto de alcohol tratado de esta manera se pasa a un paso de  
15 destilación, en donde el agua y una parte de los alcoholes superiores se separan de los alcoholes superiores restantes. La cantidad separada se mezcla en el gas de síntesis purificado como se describiera anteriormente en este documento.

## 20 EJEMPLOS

### Ejemplo 1

Un catalizador para la preparación de alcohol modificado con álcali  
(1% en peso de K) que consiste de óxidos de cobre, zinc y aluminio (disponible  
comercialmente de Haldor Topsøe A/S bajo el nombre comercial "MK-121") se  
25

activa a 1 bar, con una velocidad espacial de 4000 NI/h/kg.cat de 3% de H<sub>2</sub>, 0.2% de CO, 4.4% de CO<sub>2</sub> en una mezcla de gas de N<sub>2</sub> iniciando a 170°C y calentando hasta 225°C con un incremento de 10°C/minuto. Se mantiene a 225°C durante dos horas. El catalizador activado de esta manera consiste de cobre metálico, óxido de zinc y óxido de aluminio, promovidos con carbonato de potasio.

Los experimentos de evaluación del catalizador se llevaron a cabo en un reactor de flujo de tapón de acero inoxidable revestido con cobre (19 mm ID) que contenía pelotillas de catalizador (20-50 g, diámetro de las pelotillas 6 mm y altura 4 mm) mantenidas en su lugar por lana de cuarzo.

El efluente del reactor se analizó por medio de la cromatografía de gas en línea. La composición de líquido se identificó con una GC-MS.

La temperatura de reacción, composición del gas, co-alimentación de alcohol, velocidad espacial y efectos de presión se evaluaron y los resultados se muestran en las Tablas 1-5 posteriores. La mezcla del gas de síntesis contenía H<sub>2</sub> y CO (con las relaciones especificadas en las Tablas), 2-5% en volumen de CO<sub>2</sub> y 3% en volumen de Ar.

Tabla 1

Efecto de la temperatura sobre la producción de alcoholes superiores:

H<sub>2</sub>/CO=1.1, 80 bares, SV=2000 NI/kg.cat/h, 20 g de catalizador

|    |                                   |        |        |        |
|----|-----------------------------------|--------|--------|--------|
| 5  | Temperatura (°C)                  | 280    | 300    | 320    |
|    | MeOH (entrada, g/h)               | 16.461 | 9.369  | 5.121  |
|    | % de conversión de CO             | 13     | 22     | 29     |
|    | Composición de salida (g/h/g.cat) |        |        |        |
|    | Metanol                           | 0.8486 | 0.4681 | 0.2671 |
| 10 | Etanol                            | 0.0194 | 0.0191 | 0.0120 |
|    | 1-Propanol                        | 0.0130 | 0.0206 | 0.0163 |
|    | 2-Propanol                        | 0.0009 | 0.0022 | 0.0021 |
|    | 2-Metil-1-propanol                | 0.0004 | 0.0219 | 0.0303 |
|    | Otros butanoles                   | 0.0047 | 0.0065 | 0.0050 |
|    | Pentanoles                        | 0.0050 | 0.0111 | 0.0110 |
| 15 | Hexanoles y superiores            | 0.0024 | 0.0054 | 0.0061 |
|    | Total (Etanol y superiores)       | 0.0458 | 0.0867 | 0.0828 |

20

25

Tabla 2

Efecto del módulo sobre la producción de alcoholes superiores:

T= 320°C, 80 bares, SV=2000 NI/kg.cat/h, 20 g de catalizador

|    |                                   |        |        |
|----|-----------------------------------|--------|--------|
|    | Módulo (H2/CO)                    | 0.5    | 1.1    |
| 5  | MeOH (entrada, g/h)               | 3.2240 | 5.1210 |
|    | % de conversión de CO             | 31     | 29     |
|    | Composición de salida (g/h/g.cat) |        |        |
|    | Metanol                           | 0.0879 | 0.2671 |
| 10 | Etanol                            | 0.0038 | 0.0120 |
|    | 1-Propanol                        | 0.0068 | 0.0163 |
|    | 2-Propanol                        | 0.0021 | 0.0021 |
|    | 2-Metil-1-propanol                | 0.0233 | 0.0303 |
|    | Otros butanoles                   | 0.0028 | 0.0050 |
|    | Pentanoles                        | 0.0088 | 0.0110 |
| 15 | Hexanoles y superiores            | 0.0074 | 0.0061 |
|    | Total (Etanol y superiores)       | 0.0550 | 0.0828 |

Tabla 3

Efecto de la presión sobre la producción de alcoholes superiores:

T= 320°C, H2/CO=0.5, SV=2000 NI/kg.cat/h, 20 g de catalizador

5

10

15

20

25

|                                   |        |        |
|-----------------------------------|--------|--------|
| Presión (bar)                     | 80     | 100    |
| MeOH (entrada, g/h)               | 3.2240 | 4.6070 |
| % de conversión de CO             | 31     | 30     |
| Composición de salida (g/h/g.cat) |        |        |
| Metanol                           | 0.0879 | 0.1449 |
| Etanol                            | 0.0038 | 0.0071 |
| 1-Propanol                        | 0.0068 | 0.0123 |
| 2-Propanol                        | 0.0021 | 0.0034 |
| 2-Metil-1-propanol                | 0.0233 | 0.0347 |
| Otros butanoles                   | 0.0028 | 0.0041 |
| Pentanoles                        | 0.0088 | 0.0122 |
| Hexanoles y superiores            | 0.0074 | 0.0077 |
| Total (Etanol y superiores)       | 0.0550 | 0.0815 |

Tabla 4

Efecto de la velocidad espacial sobre la producción de alcoholes superiores:

T= 320°C, H2/CO=1.1, 80 bares, 20 g de catalizador

|                                   |        |         |         |         |
|-----------------------------------|--------|---------|---------|---------|
| SV (NI/h/kg.cat))                 | 2000   | 5000    | 10000   | 15000   |
| MeOH (entrada, g/h)               | 5.1210 | 12.6820 | 25.4590 | 37.6670 |
| % de conversión de CO             | 13     | 13      | 6       | 3       |
| Composición de salida (g/h/g.cat) |        |         |         |         |
| Metanol                           | 0.2671 | 0.4991  | 1.0196  | 1.5475  |
| Etanol                            | 0.0120 | 0.0190  | 0.0309  | 0.0369  |
| 1-Propanol                        | 0.0163 | 0.0227  | 0.0314  | 0.0329  |
| 2-Propanol                        | 0.0021 | 0.0023  | 0.0029  | 0.0027  |
| 2-Metil-1-propanol                | 0.0303 | 0.0349  | 0.0389  | 0.0345  |
| Otros butanoles                   | 0.0050 | 0.0063  | 0.0089  | 0.0092  |
| Pentanoles                        | 0.0110 | 0.0138  | 0.0171  | 0.0159  |
| Hexanoles y superiores            | 0.0061 | 0.0066  | 0.0079  | 0.0072  |
| Total (Etanol y superiores)       | 0.0828 | 0.1056  | 0.1380  | 0.1393  |



Tabla 6

Efecto de la coalimentación de etanol con metanol y gas de síntesis sobre la producción de alcoholes superiores:

T=320°C, H2/CO=0.5, 100 bares, SV=2000 NI/h/kg.cat, 50 g de catalizador

5

|                                     |         |         |         |          |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| EtOH (entrada, g/h)                 |         | 11.4210 | 57.7630 | 115.9640 |
| MeOH (entrada, g/h)                 | 4.6070  | 11.9150 | 12.0500 | 12.1020  |
| % de conversión de CO               | 29      | 31      | 36      | 27       |
| Composición de salida (g/h/g.cat)   |         |         |         |          |
| Metanol                             | 0.1449  | 0.1756  | 0.1882  | 0.0859   |
| Etanol                              | 0.0071  | 0.0391  | 0.4776  | 1.3753   |
| 1-Propanol                          | 0.0123  | 0.0510  | 0.1533  | 0.1195   |
| 2-Propanol                          | 0.0034  | 0.0068  | 0.0061  | 0.0077   |
| 2-Metil-1-propanol                  | 0.0347  | 0.0718  | 0.0384  | 0.0163   |
| Otros butanoles                     | 0.0041  | 0.0135  | 0.0707  | 0.1427   |
| Pentanoles                          | 0.0122  | 0.0223  | 0.0456  | 0.0621   |
| Hexanoles y superiores              | 0.0077  | 0.0198  | 0.0087  | 0.0054   |
| Total (excluyendo metanol y etanol) | 0.0815* | 0.1852  | 0.3228  | 0.3536   |

10

15

20

25

Tabla 7

Efecto de la coalimentación de propanol con metanol y gas de síntesis sobre la producción de alcoholes superiores:

T= 320°C, H2/CO=0.5, 100 bares, SV=2000 NI/h/kg.cat, 50 g de catalizador

5

|                                         |         |         |         |          |
|-----------------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| 1-Propanol (entrada, g/h)               |         | 15.2951 | 75.4682 | 151.2269 |
| MeOH (entrada, g/h)                     | 4.6070  | 12.2289 | 12.0718 | 12.0851  |
| % de conversión de CO                   | 29      | 23      | 20      | 14       |
| Composición de salida (g/h/g.cat)       |         |         |         |          |
| Metanol                                 | 0.1449  | 0.2065  | 0.1985  | 0.1967   |
| Etanol                                  | 0.0071  | 0.0097  | 0.0034  | 0.0000   |
| 1-Propanol                              | 0.0123  | 0.1242  | 1.0580  | 2.6481   |
| 2-Propanol                              | 0.0034  | 0.0131  | 0.0033  | 0.0097   |
| 2-Metil-1-propanol                      | 0.0347  | 0.1651  | 0.2253  | 0.0464   |
| Otros butanoles                         | 0.0041  | 0.0022  | 0.0042  | 0.0041   |
| Pentanoles                              | 0.0122  | 0.0194  | 0.0913  | 0.1684   |
| Hexanoles y superiores                  | 0.0077  | 0.0229  | 0.0395  | 0.0493   |
| Total (excluyendo metanol y 1-propanol) | 0.0815* | 0.2325  | 0.3670  | 0.2780   |

10

15

\* Este valor solo excluye al metanol.

20

Ejemplo 3

Pos-hidrogenación de productos intermedios insaturados (aldehídos y cetonas) a alcoholes adicionales: El reactor de flujo de tapón se cargó con catalizador de alcoholes superiores (20 g) en la parte superior y un catalizador de

25

hidrogenación basado en cobre (MK-121, 20 g) en la parte de fondo. Los catalizadores se trataron inicialmente del mismo modo como se describiera anteriormente.

5

**Tabla 8**

Efecto de la hidrogenación de los productos intermedios insaturados sobre la producción de alcoholes superiores:

T= 300°C, H<sub>2</sub>/CO=0.5, 80 bares, SV=2000 NI/h/kg.cat, 20 g de alcoholes superiores + 20 g de catalizador de hidrogenación.

10

| Hidrogenación                     | Si     | No     |
|-----------------------------------|--------|--------|
| MeOH (entrada, g/h)               | 4.616  | 8.8090 |
| % de conversión de CO             | 35     | 31     |
| Composición de salida (g/h/g.cat) |        |        |
| Metanol                           | 0.3231 | 0.3196 |
| Etanol                            | 0.0093 | 0.0151 |
| 1-Propanol                        | 0.0138 | 0.0202 |
| 2-Propanol                        | 0.0034 | 0.0037 |
| 2-Metil-1-propanol                | 0.0265 | 0.0281 |
| Otros butanoles                   | 0.0042 | 0.0064 |
| Pentanoles                        | 0.0100 | 0.0116 |
| Hexanoles y superiores            | 0.0086 | 0.0066 |
| Total (Etanol y superiores)       | 0.0758 | 0.0918 |

15

20

25

Tabla 9

Efecto de la Velocidad Espacial (SV) con pos-hidrogenación sobre la producción de alcoholes superiores:

T=300°C, H2/CO=0.5, 100 bares, 20 g de alcoholes superiores + 20 g de catalizador de hidrogenación.

|                                   |        |         |         |         |         |
|-----------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| SV (NI/h/kg.cat))                 | 2000   | 5000    | 10000   | 15000   | 20000   |
| MeOH (entrada, g/h)               | 4.616  | 11.6220 | 22.8490 | 34.0940 | 45.7280 |
| % de conversión de CO             | 27     | 24      | 17      | 15      | 12      |
| Composición de salida (g/h/g.cat) |        |         |         |         |         |
| Metanol                           | 0.3231 | 0.8962  | 1.7466  | 2.1461  | 2.6456  |
| Etanol                            | 0.0093 | 0.0227  | 0.0454  | 0.0801  | 0.0976  |
| 1-Propanol                        | 0.0138 | 0.0248  | 0.0364  | 0.0539  | 0.0595  |
| 2-Propanol                        | 0.0034 | 0.0056  | 0.0058  | 0.0095  | 0.0090  |
| 2-Metil-1-propanol                | 0.0265 | 0.0003  | 0.0005  | 0.0012  | 0.0014  |
| Otros butanoles                   | 0.0042 | 0.0087  | 0.0136  | 0.0240  | 0.0273  |
| Pentanoles                        | 0.0100 | 0.0157  | 0.0214  | 0.0298  | 0.0516  |
| Hexanoles y superiores            | 0.0086 | 0.0150  | 0.0166  | 0.0283  | 0.0143  |
| Total (Etanol y superiores)       | 0.0758 | 0.0928  | 0.1395  | 0.2267  | 0.2608  |

### REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de etanol y/o alcoholes superiores, caracterizado porque comprende los pasos que consisten en: (a) proporcionar un gas de síntesis de alcohol que comprende monóxido de carbono e hidrógeno en una relación molar más alta que 0.5; (b) agregar una cantidad de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis para obtener una mezcla de gas de síntesis; (c) convertir la mezcla de gas de síntesis del paso (b) en presencia de uno o más catalizadores que son activos en la conversión de la mezcla de gas de síntesis en un producto que contiene etanol y/o alcoholes superiores; y (d) retirar el producto del paso (c), en donde el gas de síntesis se purifica al remover compuestos de carbonilo de metal antes o después de la adición de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis, en donde los compuestos de carbonilo de metal se retiran del gas de síntesis al poner en contacto el gas con un agente sorbente que comprende una espinela de cobre-aluminio que es modificada por la reducción en una atmósfera reductora a una temperatura entre 250°C y 500°C antes de ponerse en contacto con el gas de síntesis.

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque uno o más de los catalizadores en el paso (d) comprenden cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio y se promueven opcionalmente con uno o más metales seleccionados de metales alcalinos, óxidos básicos de metales alcalinotérreos y lantánidos.

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el agente sorbente comprende cobre en exceso con

respecto a la cantidad de cobre contenido en la espinela de cobre-aluminio.

4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente sorbente está dispuesto en la parte superior de un lecho fijo de uno o más de los catalizadores que son activos en la conversión de la mezcla de gas de síntesis.

5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la atmósfera reductora es gas de síntesis diluido con un gas inerte.

6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la conversión de la mezcla de gas de síntesis se realiza a una presión entre 2 y 15 MPa y a una temperatura entre 270°C y 330°C.

7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende los pasos adicionales que consisten en: (f) enfriar el producto retirado en el paso (3); y (g) poner en contacto el producto enfriado con un catalizador de hidrogenación.

8. El proceso de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque el producto en el paso (f) se enfría a una temperatura entre 20°C y 200°C.

9. El proceso de conformidad con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio.

10. El proceso de conformidad con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende platino y/o

paladio.

### **RESUMEN DE LA INVENCION**

Un proceso para la preparación de etanol y/o alcoholes superiores que comprende los pasos que consisten en: (a) proporcionar un gas de síntesis de alcohol que comprende monóxido de carbono e hidrógeno en una relación molar más alta que 0.5; (c) agregar una cantidad de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis para obtener una mezcla de gas de síntesis; (d) convertir la mezcla de gas de síntesis del paso (c) en presencia de uno o más catalizadores que son activos en la conversión de la mezcla de gas de síntesis en un producto que contiene etanol y/o alcoholes superiores; y (e) retirar el producto del paso (d), en donde el gas de síntesis se purifica al remover compuestos de carbonilo de hierro y níquel antes o después de la adición de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis y opcionalmente (f) enfriar el producto retirado en el paso (e); y (g) poner en contacto el producto enfriado con un catalizador de hidrogenación.

|                                                                                                                                      |                                                                              |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|------------------------------------------|-----------|
| <br><b>Industria y Comercio</b><br>SUPERINTENDENCIA |                                                                              | <b>SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO</b><br><b>DIVISION DE NUEVAS CREACIONES</b><br><b>TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS</b> |                     |                          |                    |                                          |           |
| PATENTE DE INVENCION _____                                                                                                           |                                                                              | PCT <u>  X  </u>                                                                                                               |                     | MODELO DE UTILIDAD _____ |                    | DISEÑO INDUSTRIAL _____                  |           |
| (21)                                                                                                                                 | No. de solicitud                                                             |                                                                                                                                |                     | (22)                     | Fecha de solicitud |                                          |           |
| (51)                                                                                                                                 | Clasificación internacional                                                  |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
| (71)                                                                                                                                 | Solicitante (s) <b>HALDOR TOPSØE A/S</b>                                     |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
| (72)                                                                                                                                 | Inventor (es) <b>NIELSEN, Poul Erik Højlund; TEMEL, Burcin; BEATO, Pablo</b> |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
| (74)                                                                                                                                 | Apoderado <b>DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO</b>                         |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
| (30)                                                                                                                                 | Prioridad                                                                    | (31)                                                                                                                           | No. Prioridad       | (32)                     | Fecha              | (33)                                     | País      |
|                                                                                                                                      |                                                                              |                                                                                                                                | <b>PA2010 00595</b> |                          | <b>5/07/2010</b>   |                                          | <b>DK</b> |
|                                                                                                                                      |                                                                              |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
|                                                                                                                                      |                                                                              |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
| (85)                                                                                                                                 | Fecha inicio fase nacional:                                                  |                                                                                                                                |                     |                          | (87)               | Publicación internacional                |           |
| (86)                                                                                                                                 | Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT                        |                                                                                                                                |                     |                          |                    | Fecha: <b>12/01/2012</b>                 |           |
|                                                                                                                                      | Fecha de presentación de la solicitud: <b>17/05/2011</b>                     |                                                                                                                                |                     |                          |                    | Nº publicación: <b>WO 2012/003901 A1</b> |           |
|                                                                                                                                      | No. de solicitud: <b>PCT/EP2011/002447</b>                                   |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |
| (7)                                                                                                                                  | Título: <b>PROCESO PARA LA PREPARACION DE ETANOL Y ALCOHOLES SUPERIORES</b>  |                                                                                                                                |                     |                          |                    |                                          |           |

|                                                                                                                                      |                                                                                                                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br><b>Industria y Comercio</b><br>SUPERINTENDENCIA | <b>EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN</b><br><br>___ Patente de Invención    ___ Patente modelo de utilidad <u>X</u> PCT |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

|                                                                                                                                                                    |                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (21) No. De solicitud                                                                                                                                              | (51) int. Cl:                                                                                             |
| (22) Fecha de solicitud                                                                                                                                            | (71) Solicitante (s)<br><b>HALDOR TOPSØE A/S</b>                                                          |
| (30) Prioridad                                                                                                                                                     | (72) Interventor (es)<br><b>NIELSEN, Poul Erik Højlund</b><br><b>TEMEL, Burcin</b><br><b>BEATO, Pablo</b> |
| (31) No. Prioridad <b>PA 2010 00595</b>                                                                                                                            |                                                                                                           |
| (32) Fecha <b>05/07/2010</b>                                                                                                                                       |                                                                                                           |
| (33) País <b>DK</b>                                                                                                                                                | (74) Apoderado (s)<br><b>DRA. MARGARITA CASTELLANOS ABONDANO</b>                                          |
| (54) Título: <b>PROCESO PARA LA PREPARACION DE ETANOL Y ALCOHOLES SUPERIORES</b>                                                                                   |                                                                                                           |
| <b>Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT</b>                                                                                            |                                                                                                           |
| (85) Fecha límite inicio Fase Nacional                                                                                                                             |                                                                                                           |
| (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT<br>Fecha de presentación de la solicitud <b>17/05/2011</b><br>No. de solicitud <b>PCT/EP2011/002447</b> | (87) Publicación internacional<br>Fecha <b>12/01/2012</b><br>No. Publicación <b>WO 2012/003901 A1</b>     |

Resumen reivindicación (es):

1. Un proceso para la preparación de etanol y/o alcoholes superiores, caracterizado porque comprende los pasos que consisten en: (a) proporcionar un gas de síntesis de alcohol que comprende monóxido de carbono e hidrógeno en una relación molar más alta que 0.5; (b) agregar una cantidad de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis para obtener una mezcla de gas de síntesis; (c) convertir la mezcla de gas de síntesis del paso (b) en presencia de uno o más catalizadores que son activos en la conversión de la mezcla de gas de síntesis en un producto que contiene etanol y/o alcoholes superiores; y (d) retirar el producto del paso (c), en donde el gas de síntesis se purifica al remover compuestos de carbonilo de metal antes o después de la adición de metanol y/o alcoholes superiores al gas de síntesis, en donde los compuestos de carbonilo de metal se retiran del gas de síntesis al poner en contacto el gas con un agente sorbente que comprende una espinela de cobre-aluminio que es modificada por la reducción en una atmósfera reductora a una temperatura entre 250°C y 500°C antes de ponerse en contacto con el gas de síntesis.

2. El proceso de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque uno o más de los catalizadores en el paso (d) comprenden cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio y se promueven opcionalmente con uno o más metales seleccionados de metales alcalinos, óxidos básicos de metales alcalinotérreos y lantánidos.

3. El proceso de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el agente sorbente comprende cobre en exceso con respecto a la cantidad de cobre contenido en la espinela de cobre-aluminio.

4. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente sorbente está dispuesto en la parte superior de un lecho fijo de uno o más de los catalizadores que son activos en la conversión de la mezcla de gas de síntesis.

5. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la atmósfera reductora es gas de síntesis diluido con un gas inerte.

6. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la conversión de la mezcla de gas de síntesis se realiza a una presión entre 2 y 15 MPa y a una temperatura entre 270°C y 330°C.

7. El proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque comprende los pasos adicionales que consisten en: (f) enfriar el producto retirado en el paso (3); y (g) poner en contacto el producto enfriado con un catalizador de hidrogenación.

8. El proceso de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque el producto en el paso (f) se enfria a una temperatura entre 20°C y 200°C.

9. El proceso de conformidad con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende cobre, óxido de zinc y óxido de aluminio.

10. El proceso de conformidad con las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado porque el catalizador de hidrogenación comprende platino y/o paladio.

|                                                                                                 |                         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO                                                        |                         |
| Industria y Comercio<br>SUPERINTENDENCIA                                                        |                         |
| RECIBIDO DE : CASTELLANOS Y Y CO                                                                |                         |
| TIPO PAGO                                                                                       | BANCO                   |
| CONSIGNACION BANCO DE BOGOTA                                                                    |                         |
| CANT. RENTISTICO                                                                                | CONCEPTO                |
| 1 50005-01-01 SOLICITUDES                                                                       | 1 TRAMITE DE INVENTARIO |
| SON: **QUINIENTOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE                                                    |                         |
| Responsable:  |                         |
| Recibo de Caja Aplicado al Expediente No.                                                       |                         |
| Sede Central - Bogotá D.C.                                                                      |                         |
| Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co                                                     |                         |
| Enero 3 de 2013 - 15:10:05                                                                      |                         |

|                                                                                      |                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| INDUSTRIA Y COMERCIO                                                                 |                        |
| No. 13 - 000467                                                                      |                        |
| Bogotá D.C., Enero 03 de 2013 15:10:03                                               |                        |
| NI 800.174 041                                                                       |                        |
| ***                                                                                  |                        |
| FECHA PAGO                                                                           | VB PAGO                |
| 03 03/01/2013                                                                        | 4.184.000.00           |
| ***                                                                                  |                        |
| VA UNIDITARIO                                                                        | VB CONCEPTO            |
| 500.000.00                                                                           | 500.000.00             |
| \$500.000.00                                                                         |                        |
| SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO                                             |                        |
|  |                        |
| No. 13-001112- -00000-0000                                                           |                        |
| Fecha: 2013-01-03 15:38:23                                                           | Dep. 2020 DIR.NUEVASCR |
| Tra. 11 PATENTEIYII                                                                  | Eve: 378 FASENACIONALI |
| Act. 411 PRESENTACION                                                                | Folios: 52             |
| Bogotá D.C.- Colombia                                                                |                        |
| Línea: 018000-910153 Call Center: (571) 6513240                                      |                        |

**PATENTE DE INVENCION** \_\_\_\_\_ **MODELO DE UTILIDAD** \_\_\_\_\_ **Art 33 Decisión 486/00**

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

**PATENTE DE INVENCION PCT** X **MODELO DE UTILIDAD PCT** \_\_\_\_\_ **Art.33 Decisión 486/00, Circular Única**

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
  
**No. 13-001112- -00000-0000**  
Fecha: 2013-01-03 15:38:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 411 PRESENTACION Folios: 52