

Señor Jefe de la
DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-004783- -00004-0000

Fecha: 2014-11-06 12:16:33 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 523 RESPUESTA Folios: 32

Trámite 002 - Evento 001 – Actuación

Re: No. Sol: 14 004783
Patente Intl.: PCT/GB2012/0522726
Titulo: Proceso para la producción de
alcoholes grasos
Solicitante: Davy Process Technology Limited
Londres, Reino Unido

Camilo Hernando ALVAREZ BERNATE, mayor de edad y vecino de ésta ciudad, identificado con la cédula de ciudadanía No. 19,219,009 de Bogotá, portador de la tarjeta profesional de abogado No. 20,343 del Consejo Superior de la Judicatura, obrando como apoderado de DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED, sociedad debidamente constituida y existente de conformidad con las leyes del Reino Unido, domiciliada en la ciudad de Londres, Reino Unido, respetuosamente,

MANIFIESTO

Que dentro del término legal, procedo a dar respuesta al requerimiento No. 10410 notificado en el Listado Único de Notificaciones de Propiedad Industrial del 26 de agosto del 2014, mediante el cual ese despacho, en cumplimiento de lo preceptuado por el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, manifiesta que la solicitud de la referencia carece de los requisitos de patentabilidad exigidos, en cuanto a claridad de las reivindicaciones y nivel inventivo.

En respuesta a las observaciones planteadas por el señor examinador me permito presentar las siguientes aclaraciones con respecto a las objeciones planteadas por

ese despacho, junto con un nuevo pliego reivindicatorio, sin ampliar de ninguna manera el alcance de la protección inicialmente solicitada.

1. El señor examinador considera que las reivindicaciones no son claras porque:

“el tipo de alcohol graso obtenido es un resultado a alcanzar, lo que no está permitido, no define al producto y/o método porque la invención no queda definida por el resultado a alcanzar, puesto que la reivindicación incluiría no sólo la solución propuesta por el solicitante, sino todas las alternativas presentes o futuras que lleguen a ese resultado.”

En respuesta a esta observación, respetuosamente manifiesto mi desacuerdo con el examinador considerando que la reivindicación 3, si bien define características del alcohol graso preparado, no define el objeto de la invención, el cual corresponde al proceso definido según las características técnicas de la reivindicación 1. Así, la reivindicación 3, como dependiente de la reivindicación 1, contiene todos y cada uno de los elementos técnicos del proceso, y proporciona una limitación del alcance de la protección a la obtención de alcoholes grasos que contienen de 6 a 20 átomos de carbono. En otras palabras, en virtud de la dependencia, la reivindicación 3 define el siguiente alcance:

1. Un proceso para la producción de alcohol graso o alcoholes con 6 a 20 átomos de carbono que comprende:

- (a) *Someter a esterificación un ácido graso o mezcla de ácidos grasos con un alcohol inferior en un reactor de esterificación mantenido bajo condiciones de esterificación para formar una corriente que comprende el éster o ésteres de alquilo inferior correspondientes;*
- (b) *Vaporizar la corriente del paso (a);*
- (c) *Someter la corriente vaporizada en el paso (b) a hidrogenación en una primera zona de hidrogenación operada bajo condiciones de hidrogenación para formar una corriente que comprende alcohol graso o alcoholes y una cantidad de éster o ésteres de alquilo inferior sin convertir;*
- (d) *Someter la corriente del paso (c) a transesterificación en un reactor de éster de cera mantenido bajo condiciones de transesterificación en la presencia de un catalizador sólido de transesterificación de modo que se convierta por lo menos una porción del éster de ácido*

graso de alquilo inferior, por intercambio de éster con una cantidad correspondiente de alcohol o alcoholes grasos, a alcohol inferior y a éster de cera o ésteres derivados de un alcohol graso y un ácido graso;

- (e) Separar el alcohol graso o alcoholes grasos y el éster o ésteres de cera del paso (d) mediante destilación para producir un alcohol graso o alcoholes producto y una corriente que contiene éster o ésteres de cera;*
- (f) Pasar dicha corriente de éster o ésteres de cera a una segunda zona de hidrogenación operada bajo condiciones para efectuar hidrogenación en fase líquida para revertir el éster o ésteres de cera a alcohol o alcoholes grasos; y*
- (g) Recircular el alcohol o alcoholes grasos al paso de separación (e).*

Con base en lo anterior, considero que la objeción planteada no tiene sustento, y solicito se retire, considerando además que el propio Despacho, a través del Instructivo para el Examen de Patentabilidad de Solicitudes de Patentes de Invención y Modelos de Utilidad, permite la inclusión de resultados a alcanzar en las reivindicaciones, cuando la invención se ha definido por sus características técnicas. Específicamente, el Instructivo establece, en la página 41:

“El resultado a alcanzar no es una característica técnica de la invención. Puede aparecer en la reivindicación, pero siempre acompañando las características técnicas que definen la invención.” (El subrayado es mío)

Así, entendiendo que las etapas y condiciones de proceso definidas en la reivindicación independiente 1, corresponden a las características técnicas que definen la invención, cualquier mención a las características del alcohol graso obtenido, debe permitirse. Es de anotar que la invención NO se define por el número de átomos de carbono que comprende el alcohol graso obtenido, sino por la secuencia de etapas que permite su obtención.

En conclusión, teniendo en cuenta que las aclaraciones proporcionadas desvirtúan la objeción, la actual reivindicación 3 debe permitirse.

2. El Examinador objeta la reivindicación 17 porque no presenta unidades de presión en el sistema internacional.

En respuesta a esta observación, presento nuevo pliego reivindicatorio en donde se indica que la transesterificación se realiza a una presión de entre 34,473 KPa (5psig) hasta 689,475 KPa (100psig). De manera adicional, presento nueva página 13 de la Descripción en donde se corrige el segundo párrafo en cuanto a la conversión de las unidades de presión.

3. El examinador manifiesta que las reivindicaciones 8, 10 y 18 no son claras porque el tiempo de residencia, velocidad espacial y condiciones por encima del punto de rocío son parámetros, y no deberían caracterizar el proceso por parámetros sino por sus características técnicas.

Respetuosamente difiero del Examinador considerando que el tiempo de residencia, la velocidad especial y las condiciones por encima del punto de rocío, si bien son parámetros, constituyen condiciones de proceso tan importantes como la temperatura y la presión, los cuales limitan de manera apropiada el alcance de la invención. Adicionalmente, es de anotar que la persona versada en la materia técnica conoce los términos técnicos que se objetan y sabe cómo calcularlos, y por lo tanto las reivindicaciones son claras. Al respecto, el Instructivo para el Examen de Patentabilidad establece la posibilidad de incluir parámetros en las reivindicaciones e incluso de definir una invención por sus parámetros, siempre que éstos puedan determinarse y medirse sin ambigüedad por métodos estándar conocidos o descritos por el solicitante:

“Una reivindicación de producto, por ejemplo un compuesto químico, se puede caracterizar por su estructura y elementos, por su fórmula química, como un producto de un proceso, o excepcionalmente por sus parámetros.”

Los parámetros son valores característicos de propiedades mensurables (por ejemplo el punto de fusión), o definidos como combinaciones matemáticas de varias variables.

El examinador no permitirá la caracterización de un compuesto químico solamente por sus parámetros, a menos que la invención no se pueda definir de otra manera. En cualquier caso, el parámetro tiene que poder ser determinado y medido

sin ambigüedad por métodos estándar conocidos en el campo en cuestión, o descritos claramente en la solicitud.

Lo mismo se aplica a una característica vinculada a un procedimiento, que es definido por parámetros.”

Claramente la velocidad espacial y el tiempo de residencia son parámetros fácilmente determinables por el ingeniero de proceso por métodos estándar conocidos. Asimismo, el punto de rocío es un parámetro medible, a partir del cual el técnico medio podrá establecer las condiciones de presión y temperatura requeridas para mantener el material en contacto con un catalizador de hidrogenación sobre el punto de rocío, que por lo demás se establecen en las reivindicaciones 12 y 13. Por lo tanto, los parámetros objetados, en primer lugar, NO definen la invención pues esta definición ya está dada en la reivindicación independiente, y en segundo lugar son determinados y medidos sin ambigüedad por métodos estándar conocidos en el campo técnico, como lo establece ese Despacho. En consecuencia, las objeciones planteadas deben tenerse por superadas.

4. El examinador objeta las reivindicaciones 4, 5 y 18 porque hacen referencia a un proceso, pero presentan características técnicas del aparato, mediante el uso de expresiones que indican la configuración de los equipos, lo cual no es permitido. El examinador manifiesta que las reivindicaciones de producto y de procedimiento son diferentes y, por ello, deben redactarse de manera independiente en el pliego reivindicatorio.

En respuesta a esta objeción, respetuosamente considero que el señor examinador pasa por alto el hecho que las reivindicaciones dependientes pueden especificar características de los elementos técnicos definidos en una reivindicación independiente, o pueden definir nuevos elementos que limiten el objeto a proteger; en consecuencia, el hecho de hacer referencia en las reivindicaciones 4, 5 y 18 al tipo de reactor empleado en la etapa de transesterificación, únicamente está limitando el alcance del proceso reivindicado a la transesterificación en un reactor de columna, lo que es claramente viable y permitido en la práctica de esa Oficina.

5

Adicionalmente, aclaro que para la correcta definición de un proceso de transformación de materia es preciso hacer referencia al equipo que se emplea, y no basta únicamente con mencionar las etapas ejecutadas y condiciones, sin que esto implique que se pretende amparar el reactor empleado, toda vez que el alcance de las reivindicaciones dependientes está limitado por las características definidas en la reivindicación independiente 1. Por ejemplo, en la reivindicación 4 se define que el ácido graso o mezcla de ácidos grasos y el alcohol inferior se hacen pasar en flujo contracorriente, y la indicación del tipo de reactor (columna) se hace necesaria para la correcta definición de la etapa de flujo a contracorriente. Así entonces, debe tenerse en cuenta que la definición del proceso requiere también de la indicación del equipo empleado para permitir la definición del objeto reivindicado, y que en el presente caso no se están definiendo dos objetos (producto y procedimiento) sino uno solo **procedimiento**, definido y limitado por la secuencia de etapas necesaria para obtener un resultado.

Por otra parte, es preciso aclarar al señor examinador que las reivindicaciones 4 y 18 no definen el equipo empleado sino que detallan características del proceso en términos de etapas o pasos, como son respectivamente: i) *hacer pasar el ácido graso o mezcla de ácidos grasos y el alcohol inferior en flujo contracorriente a través del reactor de columna*, y que ii) *la transesterificación se realiza en presencia de un catalizador en un lecho fijo con un tiempo de residencia de entre 1 hasta 5 horas*. Las anteriores claramente son características de las etapas del proceso, que implican condiciones como flujo a contra corriente y la presencia de un catalizador. Ahora, debe notarse que sin la referencia al equipo (reactor de columna y lecho fijo con tiempo de residencia definidos), las características antes mencionadas revestirían una definición muy amplia, bajo la cual cualquier reactor de flujo en contra corriente y cualquier lecho fijo estarían amparados. Por lo tanto, solicito al señor examinador reconocer que la referencia al reactor empleado en la etapa de transesterificación es necesaria para la correcta definición del alcance del proceso reivindicado, y que las reivindicaciones objetadas, limitadas por el alcance de la reivindicación independiente, delimitan adecuadamente tal alcance.

5. El examinador considera que la presente invención carece de nivel inventivo en vista de los documentos D1 (EP 0454704) y D2 (US 5463143); no obstante,

debe notarse que el documento D2 se relaciona con la hidrogenación **directa** y no enseña ni sugiere que se requiera de una segunda hidrogenación para convertir los esteres de cera residuales en alcoholes grasos. Como es bien sabido, para afectar el nivel inventivo de una invención, el arte previo debe proporcionar clara motivación al técnico medio para modificar la tecnología más cercana a la invención de tal forma que se llegue al objeto de reivindicado en la solicitud. De ésta manera, el documento D2 debería sugerir una segunda etapa de hidrogenación, que motivara la conversión adicional de éster de cera residual, lo cual no sucede en el presente caso.

Es preciso anotar que la incorporación de una etapa adicional en un proceso, tal como una hidrogenación, no es el resultado de una simple extrapolación de una técnica conocida, sino que implica mucho más que solo tomar una característica de D2 e implementarla en D1. En el diseño de un proceso, se deben considerar diversas variables como son la relación entre el equipo y las corrientes de proceso, así como también los parámetros a fijar, los cuales son el resultado de un esfuerzo inventivo, ya que si se tratara de modificaciones simples, como incorporar una etapa de hidrogenación de D2 en D1, se podría afectar seriamente la conversión y rendimiento el proceso. Como tal, el documento D2 no podría sugerir al técnico medio la recuperación de alcohol graso a partir del éster de cera residual, ni mucho menos las condiciones y características del mismo para lograr un máximo rendimiento del proceso.

Así, respetuosamente solicito realizar el estudio del nivel inventivo con base en los lineamientos dados por ese despacho, y que implican que cualquier sugerencia o motivación provenga del arte previo como tal, al momento que la invención no se conocía, y no de la apreciación personal del examinador, una vez conocida la invención.

SOLICITUD

Teniendo en cuenta que se he atendido a cada una de las observaciones planteadas por el señor examinador, mediante las aclaraciones con respecto a claridad y nivel

inventivo, así como las modificaciones al pliego reivindicatorio, respetuosamente solicito se proceda a conceder el privilegio solicitado.

ANEXOS

Nuevo pliego reivindicatorio corrigiendo los errores de traducción, sin ampliar de ninguna manera el alcance de la protección inicialmente solicitada.

DERECHO

Artículos 14, 16, 18, 19, 34 y 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, numeral 1.2.2.2. del capítulo Primero del Título X de la Circular Única, demás normas concordantes y/o aplicables.

De usted atentamente,



CAMILO H. ALVAREZ BERNATE

T.P.A. No. 20,343 del C.S.J

C.C. 19,219,009 de Bogotá

REINVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de alcohol graso o alcoholes que comprende:
 - (a) Someter a esterificación un ácido graso o mezcla de ácidos grasos con un alcohol inferior en un reactor de esterificación mantenido bajo condiciones de esterificación para formar una corriente que comprende el éster o ésteres de alquilo inferior correspondientes;
 - (b) Vaporizar la corriente del paso (a);
 - (c) Someter la corriente vaporizada en el paso (b) a hidrogenación en una primera zona de hidrogenación operada bajo condiciones de hidrogenación para formar una corriente que comprende alcohol graso o alcoholes y una cantidad de éster o ésteres de alquilo inferior sin convertir;
 - (d) Someter la corriente del paso (c) a transesterificación en un reactor de éster de cera mantenido bajo condiciones de transesterificación en la presencia de un catalizador sólido de transesterificación de modo que se convierta por lo menos una porción del éster de ácido graso de alquilo inferior, por intercambio de éster con una cantidad correspondiente de alcohol o alcoholes grasos, a alcohol inferior y a éster de cera o ésteres derivados de un alcohol graso y un ácido graso;
 - (e) Separar el alcohol graso o alcoholes grasos y el éster o ésteres de cera del paso (d) mediante destilación para producir un alcohol graso o alcoholes producto y una corriente que contiene éster o ésteres de cera;
 - (f) Pasar dicha corriente de éster o ésteres de cera a una segunda zona de hidrogenación operada bajo condiciones para efectuar hidrogenación en fase líquida para revertir el éster o ésteres de cera a alcohol o alcoholes grasos; y
 - (g) Recircular el alcohol o alcoholes grasos al paso de separación (e).
2. Un proceso de conformidad con la reivindicación 1 en donde una purga de pesados se remueve en la segunda zona de hidrogenación y opcionalmente se hace pasar al vaporizador en el cual se efectúa el paso (b).
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en donde el alcohol graso contiene desde 6 hasta 20 átomos de carbono.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el reactor de esterificación es un reactor de columna y en donde se realiza la esterificación de ácido graso o mezcla de ácidos grasos con el alcohol inferior haciendo pasar el ácido graso o mezcla de ácidos grasos y el alcohol inferior en flujo contracorriente a través del reactor de columna..
5. Un proceso de conformidad con la reivindicación 4 en donde el reactor de columna está provisto de: una pluralidad de bandejas de esterificación dispuestas una sobre

otra, cada una adaptada para albergar un volumen predeterminado de líquido y una carga de catalizador de esterificación sólido; medios de bajante de líquido asociados con cada bandeja de esterificación adaptados para permitir que la fase líquida pase hacia abajo a través del reactor de columna desde cada bandeja de esterificación pero para retener el catalizador de esterificación sólido en la bandeja; y medios de subida de vapor asociados a cada bandeja de esterificación adaptados de manera que el vapor entre por debajo en la bandeja de esterificación y para agitar la mezcla de líquido y catalizador sólido de esterificación en tal bandeja.

6. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde la temperatura de esterificación en el reactor de esterificación es hasta de 160°C , o está entre 80°C y 140°C , o entre 100°C y 125°C .
7. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde la presión en la entrada de vapor del reactor de esterificación esta entre 0.1bar (10KPa) y 25 bar (2500KPa).
8. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde la velocidad espacial por hora del líquido a través del reactor de esterificación es de 0.1 hr^{-1} hasta 10 hr^{-1} , o de 0.2 hr^{-1} hasta 5 hr^{-1} o 2 hr^{-1} .
9. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde la esterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación sólido que comprende una resina de intercambio iónico que contiene SO_3H y/o grupos COOH .
10. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en donde en donde las condiciones en la primera zona de hidrogenación son tales que el material en contacto con un catalizador de hidrogenación se encuentra sobre el punto de rocío.
11. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en donde un catalizador presente en la primera zona de hidrogenación se selecciona de catalizadores de óxido de cobre – óxido de zinc reducido, cromita de cobre, y catalizadores promotores de cromita de cobre.
12. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en donde la temperatura de la primera zona de hidrogenación es de 260°C , o desde 140°C a 240°C .
13. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en donde la presión en la primera zona de hidrogenación es de 5 bar (500KPa) a 100 bar (10^4 KPa).

14. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en donde la relación molar de hidrógeno:éster en el vapor alimentado a la primera zona de hidrogenación es de 100:1 a 2000:1 o más.
15. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en donde la transesterificación se realiza en la presencia de un catalizador sólido de transesterificación seleccionado de silicato de titanio, resinas catiónicas, lantánidos de zinc, óxido de tungsteno sobre sílice, sulfuro de zirconio, catalizadores en base de titanio soportados sobre óxido de cerio u óxido de manganeso.
16. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 en donde la transesterificación se realiza a una temperatura de entre 150°C hasta 250°C.
17. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en donde la transesterificación se realiza a una presión de entre 34,473 KPa (5psig) hasta 689,475 KPa (100psig).
18. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17 en donde la transesterificación se realiza en presencia de un catalizador en un lecho fijo con un tiempo de residencia de entre 1 hasta 5 horas.
19. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 en donde en donde la destilación se realiza a una presión de entre 0.005 bar (0.5KPa) y 1.2 bar (120KPa).
20. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 en donde un catalizador está presente en la segunda zona de hidrogenación seleccionado de catalizadores que consisten de cobre o cobre-óxido de cromo con zinc, aluminio, aluminio, hierro, silicio, o elementos alcalinotérreos.
21. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20 en donde la temperatura en la segunda zona de hidrogenación es de 180° a 220°C.
22. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 en donde la presión de hidrógeno en la segunda zona de hidrogenación es de 40 (4000KPa) hasta 100 bar (10⁴KPa).

PROCESO

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de alcoholes grasos. Más particularmente, se relaciona con un proceso para la producción de alcoholes grasos detergentes. Aún más particularmente, la invención se relaciona con un proceso para la producción y refinación de productos de alcohol graso obtenidos de la hidrogenación de ésteres.

Los alcoholes grasos, o alcoholes superiores como se designan comúnmente, son alcoholes alifáticos monohídricos que contienen seis o más átomos de carbono los cuales se derivan de fuentes naturales o son sintetizados de materias primas de petróleo. Éstos se clasifican frecuentemente por su uso en el mercado. Como el principal uso final de los alcoholes primarios que contienen cerca de 6 y cerca de 11 átomos de carbono está la producción de ésteres plastificantes, tales alcoholes se denominan frecuentemente alcoholes plastificantes. Para alcoholes superiores que contienen, por ejemplo, desde cerca de 11 hasta cerca de 20 átomos de carbono, el uso principal es la producción de detergentes sintéticos, por tanto tales alcoholes se denominan frecuentemente alcoholes detergentes. La diferencia entre los alcoholes plastificantes y los alcoholes detergentes es arbitraria en alguna medida y los alcoholes detergentes pueden tener desde 10 átomos de carbono. Adicionalmente, hay alguna producción de ésteres de ftalato a partir de un alcohol "oxo" de trece átomos de carbono y también alguna producción de, por ejemplo, surfactantes no iónicos a partir de alcoholes que contienen de 8 a 10 átomos de carbono.

Aunque hay algunos productos naturales que contienen ésteres los cuales pueden ser hidrogenados para producir alcoholes en el grado plastificante, éstos son más comúnmente producidos sintéticamente a partir de materias primas de petróleo mediante, por ejemplo, el llamado proceso "oxo", el cual también se denomina oxonación o hidroformilación. Los alcoholes de grado detergente, por su parte, se producen típicamente por hidrogenación de ésteres de alquilo de ácidos grasos de bajo peso molecular. Dichos ésteres pueden producirse por la transesterificación de triglicéridos naturales o por la esterificación de ácidos grasos obtenidos de la hidrólisis de triglicéridos. Entre los triglicéridos que pueden usarse como materia prima están los aceites naturales, tales como aceite de coco, aceite de canola, aceites de palma, y grasas animales tales como manteca de cerdo, sebo, y aceites de pescado. Debido a que estas materias primas naturales contienen mezclas de triglicéridos, los productos de alcohol que se obtienen después de la hidrogenación son también mezclas de n-alcanoles de diferente peso molecular. Un proceso para llevar a cabo la esterificación se describe en US5536856 cuyo contenido se incluye aquí como referencia. En este proceso, la esterificación de ácido graso se realiza en un reactor de columna que tiene una pluralidad de bandejas de esterificación, cada una con un soporte de líquido predeterminado y con

una carga de un catalizador sólido de esterificación. El ácido graso fluye hacia abajo en el reactor de columna en contra corriente de una corriente de vapor de alcohol de alquilo inferior tal como metanol. El alcohol suministrado es relativamente seco y el agua de esterificación se remueve desde la parte superior de la columna en la corriente de vapor. El éster producido se recupera desde el sumidero del reactor. A medida que el líquido fluye hacia abajo a través de las bandejas éste encuentra progresivamente el alcohol de alquilo inferior seco el cual conduce la reacción de éster a un 100% de conversión. El éster puede luego alimentarse a un reactor de refinación operado bajo condiciones de fase líquida.

Una vez producidos, estos ésteres pueden hidrogenarse a los alcoholes deseados. Sin embargo, tal y como se discute detalladamente en US 5138106, cuyo contenido se incluye aquí como referencia, existe un problema en la refinación de las mezclas de alcohol producidas porque uno o más ésteres de alquilo en la mezcla de ésteres sometidos a hidrogenación generalmente tendrán puntos de ebullición cercanos a los de los alcoholes producidos lo cual hace extremadamente difícil o casi imposible la separación de los ésteres de alquilo sin convertir de la mezcla de alcohol producida. La solución que propone el documento US5138106 es emplear un proceso para recuperar un alcohol graso o alcoholes desde una fracción de alcohol graso que contiene una cantidad molar mayor de por lo menos un alcohol graso y una cantidad molar menor de por lo menos un éster de ácido graso de grado inferior, el cual consiste en someter la fracción de alcohol graso a transesterificación para convertir substancialmente todo el éster de ácido graso de alquilo inferior presente en la mezcla alimentada por intercambio de éster con una cantidad correspondiente de alcohol graso o alcoholes a alcohol inferior y a un éster de cera derivado de un alcohol graso y un ácido graso. El alcohol inferior se separa entonces de la mezcla de reacción por vaporización para producir una mezcla de producto de transesterificación intermedia que contiene un alcohol graso o alcoholes y un éster o ésteres de cera. Después esta mezcla se destila para producir una fracción de cima que contiene el alcohol graso o alcoholes y que está substancialmente libre de éster de ácido graso de alquilo inferior, y un residuo de destilación que comprende alcohol graso o alcoholes y éster o ésteres de cera. Este residuo se somete a una segunda transesterificación en presencia de alcohol inferior de adición para convertir el éster o ésteres de cera en éster o ésteres de ácido graso de alquilo inferior y en alcohol o alcoholes grasos. El alcohol inferior sin reaccionar se evapora desde la mezcla de reacción. El alcohol o alcoholes grasos y el éster o ésteres de ácido graso de alquilo inferior pueden recircularse.

El documento US 5157168 describe un proceso alternativo para la producción de alcoholes grasos, contenido que se incorpora aquí como referencia. En este proceso un ácido graso o mezcla de ácidos grasos se esterifica con un alcohol inferior para formar el éster o ésteres de ácido graso correspondientes. Este éster o mezcla de ésteres después

se somete a hidrogenación para dar un producto que comprende un ácido graso o alcoholes que son refinados con posterioridad. Las condiciones de la esterificación y de la hidrogenación se seleccionan de la manera que la corriente producida sea substancialmente libre de éster.

La figura 1 ilustra una versión simplificada de un diagrama de flujo para la producción de alcoholes grasos. Un ácido graso o mezcla de ácidos grasos se somete a esterificación en el reactor 1. El producto de la reacción de esterificación se retira en la línea 2 y pasa al vaporizador 3 en donde se vaporiza antes de pasar en la línea 4 al reactor de hidrogenación 5 en donde ocurre la hidrogenación al alcohol deseado. El producto de alcohol crudo generalmente tiene un contenido residual de éster de alquilo de cerca de 2% hasta cerca de 5% en peso. Aunque se pueden alcanzar conversiones superiores, esto está acompañado de una reducción significativa en el rendimiento.

Como se discutió antes, cualquier éster residual puede ser particularmente difícil de separar del alcohol producto y su presencia puede hacer que la pureza del producto sea inaceptable para el usuario final si dicha cantidad es mayor de cerca del 0.15%. Para superar esto, el producto de la hidrogenación se alimenta en la línea 6 a un reactor de éster de cera 7 en donde éste reacciona en la presencia de un catalizador líquido de titanio que se adiciona en la línea 8. Aquí el éster residual, el cual es por lo general metil éster, reacciona con el alcohol producto para formar un éster de cera vía un mecanismo de transesterificación homogéneamente catalizada.

El producto de la reacción se pasa luego en la línea 9 a la columna de refinación de alcohol 10 en donde los alcoholes producto pueden separarse fácilmente del éster de cera por medio de destilación convencional. Los alcoholes producto se remueven en la línea 11. Los volátiles con removidos en la parte superior en la línea 12 junto con una purga de alcano.

El éster de cera residual se puede remover fácilmente. No obstante, esto puede representar una pérdida para la economía del proceso. El éster de cera residual y el catalizador de titanio se remueven entonces en la línea 13 y pasan a un reactor de reversión de éster de cera 14 en donde reaccionan con alcohol seco, tal como metanol, adicionado en la línea 15, en exceso molar. El éster de cera es revertido al éster, tal como metil éster, y al alcohol producto. La corriente del reactor de reversión se alimenta entonces en la línea 16 al vaporizador 3 en donde se vaporiza para separar el alcohol y el éster de alquilo del catalizador de titanio. En la línea 17 se remueve una purga de pesados, incluyendo el catalizador de titanio.

Aunque esta configuración ofrece ciertas ventajas frente a procesos del arte previo, se encuentran varios problemas. En primer lugar en la reacción de usa un catalizador líquido de titanio para formar un éster de cera. Mientras éste catalizador satisface la catálisis de la reacción, éste se puede hidrolizar en la columna de refinación 10 o en el reactor de reversión 14. La hidrólisis se promueve por la presencia de cualquier cantidad de agua y aunque se adicional alcohol seco al reactor de reversión 14 en la línea 15, éste aún contendrá pequeñas cantidades de agua. Si se hidroliza el catalizador, se puede depositar TiO_2 en el reactor de reversión o en el vaporizador de éster. Esto representa un problema toda vez que requiere apagar el sistema periódicamente para remover el TiO_2 depositado. Aún antes de llegar al punto en que deba apagarse el sistema para remover el TiO_2 , éste se acumula y puede conllevar a un pobre desempeño en la medida que las rutas de flujo se obstruyen.

Un problema adicional consiste en que la reversión de éster de cera a ésteres de alcohol inferior y los alcoholes de producto deseados puede conducir a un contenido de alcano mayor al deseado en el alcohol producto crudo debido a la recirculación de alcoholes en el lazo de reversión. Esto representa una reducción en la eficiencia de todo el proceso.

Otro problema se relaciona con el alcanol inferior adicionado al reactor de reversión 14. Este debe ser esencialmente libre de agua para reducir la hidrólisis. La necesidad de usar alcanol libre de agua incrementa los costos de la reacción.

Una vez el catalizador de titanio se ha hidrolizado, éste no puede catalizar la esterificación del éster de cera al éster de alquilo inferior, y en consecuencia la tasa de conversión cae en la media que ocurre la hidrólisis. Si la reacción tiene una baja tasa de conversión el éster de cera no será revertido y habrá pérdidas del proceso en la purga de pesados retirada del vaporizador. Lo anterior conlleva a una reducción de la eficiencia total del proceso.

Un problema adicional se relaciona con la formación de alcano. El alcano es un producto intermedio que se forma a través del reactor de hidrogenación. En la medida que aumentan los pesados también lo hace la temperatura para vaporizar los líquidos y por tanto también lo hace la temperatura del catalizador de hidrogenación. Esto puede llevar a una mayor formación de alcano y por lo tanto a la pérdida de la eficiencia de alimentación.

El aumento de la demanda de alcoholes de grado detergente derivados naturalmente tales como los derivados de aceites de coco o semilla de palma ha llevado a desear

proporcionar un proceso mejorado que supere algunos, y preferiblemente todos, los problemas mencionados anteriormente.

Se ha encontrado que el uso de un catalizador sólido de transesterificación en el reactor de éster de cera permite que la lámina de flujo se altere para usar una hidrogenación en fase líquida de la corriente inferior proveniente de la refinación de alcohol. De este modo cualquier éster presente como éster de cera en la corriente inferior de la zona de refinación puede convertirse a alcohol producto y recircularse a la zona de destilación para su recuperación. Adicionalmente, los pesados pueden removerse en el paso de hidrogenación en fase líquida.

Así entonces, de conformidad con la presente invención se proporciona un proceso para la producción de alcohol o alcoholes grasos, el cual comprende:

- (a) Someter a esterificación un ácido graso o mezcla de ácidos grasos con un alcohol inferior en un reactor de esterificación mantenido bajo condiciones de esterificación para formar una corriente que comprende el éster o ésteres de alquilo inferior correspondientes;
- (b) Vaporizar la corriente del paso (a);
- (c) Someter la corriente vaporizada en el paso (b) a hidrogenación en una primera zona de hidrogenación operada bajo condiciones de hidrogenación para formar una corriente que comprende alcohol o alcoholes grasos y una cantidad de éster o ésteres de alquilo inferior sin convertir;
- (d) Someter la corriente del paso (c) a transesterificación en un reactor de éster de cera mantenido bajo condiciones de transesterificación en la presencia de un catalizador sólido de transesterificación de modo que se convierta por lo menos una porción del éster de ácido graso de alquilo inferior, por intercambio de éster con una cantidad correspondiente de alcohol o alcoholes grasos, a alcohol inferior o éster de cera o ésteres derivados de un alcohol graso y un ácido graso;
- (e) Separar el alcohol o alcoholes grasos y el éster o ésteres de cera del paso (d) mediante destilación para producir un alcohol o alcoholes grasos producto y una corriente que contiene éster o ésteres de cera;
- (f) Pasar dicha corriente de éster o ésteres de cera una segunda zona de hidrogenación operada bajo condiciones para efectuar hidrogenación en la fase líquida para revertir el éster o ésteres de cera a alcohol o alcoholes grasos; y
- (g) Recircular el alcohol o alcoholes grasos al paso de separación (e).

En una modalidad una purga de pesados puede removerse de la segunda zona de hidrogenación. Esta purga puede pasarse al vaporizador de modo que se puede recuperar cualquier alcohol producto presente en la purga.

El uso de un catalizador sólido de transesterificación en el reactor de éster de cera del paso (d) y de una hidrogenación en fase líquida en el paso (f) permite convertir en éster o ésteres de cera por lo menos una porción de cualquier éster o ésteres del paso de hidrogenación (c), y preferiblemente todo el éster o ésteres sin reaccionar provenientes del paso de hidrogenación (c), de modo que el éster o ésteres no se remuevan con el alcohol o alcoholes producto en el paso de destilación, y entonces revertir la corriente recuperada de la zona de destilación que comprende el éster o ésteres de cera a alcohol o alcoholes grasos que pueden recircularse al paso de separación (e). No obstante debe entenderse que la corriente de éster o ésteres de cera recuperada de la base de la columna en el paso de refinación puede comprender algo de alcohol o alcoholes grasos.

El proceso de la presente invención ofrece varias ventajas. Un beneficio es que se minimiza la formación de alcanos. Adicionalmente, el éster o ésteres de cera formados son libres de metal y pueden fácilmente revertirse por hidrogenación en fase líquida. Un beneficio particularmente importante de éste proceso es que el uso de un catalizador sólido en el reactor de éster de cera significa que no se forman depósitos de TiO_2 en los reactores. Otra ventaja adicional es que se necesita la purga de solo una pequeña cantidad de pesados y por lo tanto se minimizan las pérdidas del sistema.

El término "alcohol graso" significa alcohol lineal que contiene desde cerca de 6 hasta cerca de 26 átomos de carbono. Los alcoholes grasos de preferencia contienen desde cerca de 10 hasta cerca de 20 átomos de carbono. Entonces en una modalidad preferida, la presente invención se relaciona con un proceso para la producción de alcoholes grasos detergentes. Normalmente los alcoholes grasos detergentes incluyen hexanol, octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1-octadecenol y similares, y mezclas de los mismos.

El término "alquilo inferior" significa alquilo C_1 - a C_{14} , incluyendo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo y sec-butilo. El radical alquilo inferior preferido es metilo. De igual manera el término "alcohol inferior" comprende alcoholes C_1 a C_4 , incluyendo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, y sec-butanol. El alcohol inferior preferido es metanol.

Por el término "ácidos grasos" queremos decir ácidos lineales alifáticos saturados, insaturados o poli-insaturados, tales como ácidos carboxílicos de alquilo lineal, alquenilo o hidroxialquenilo que contienen desde cerca de 6 hasta cerca de 26 átomos de carbono, preferiblemente cerca de 10 a cerca de 20 átomos de carbono. Como ejemplos de tales ácidos grasos se encuentran el ácido decanoico (ácido cáprico), ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico (ácido palmítico), ácido heptadecanoico (ácido margárico), ácido octadecanoico (ácido esteárico o ácido isosteárico), ácidos octadecanoicos (ácido oleico, ácido linoléico o ácido linolénico), ácido hidroxioctadecenoico (ácido ricinoléico), ácido eicosanoico (ácido araquídico) ácido docosanoico (ácido behénico). Las mezclas de ácidos grasos son especialmente importantes como materias primas a partir de las cuales se preparan los ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior usados como material de

partida en el paso de hidrogenación. Tales mezclas de ácidos pueden obtenerse por hidrólisis de triglicéridos presentes naturalmente tales como el aceite de coco, aceite de canola, aceites de palma, cebo, manteca de cerdo y aceites de pescado. Si se desea, las mezclas de ácidos pueden someterse a destilación para remover los ácidos de bajo punto de ebullición cuyo punto de ebullición es inferior a una temperatura seleccionada y así producir una mezcla de ácidos grasos de "cima", o remover los ácidos con puntos de ebullición más altos que tienen un punto de ebullición superior a una segunda temperatura seleccionada y así producir una mezcla de ácidos de "fondo", o remover tanto ácidos de bajo punto de ebullición como ácidos de alto punto de ebullición y así producir una mezcla de ácidos de "cima y de fondo".

En un proceso preferido de la presente invención la esterificación del ácido graso o mezcla de ácidos grasos con alcohol inferior (por ejemplo metanol) se efectúa mediante un proceso en el cual el ácido graso o mezcla de ácido graso y el alcohol inferior pasan en flujo contracorriente a través de un reactor de columna que contiene una pluralidad de bandejas de esterificación montadas una sobre otra, cada una adaptada para albergar un volumen predeterminado de líquido y una carga de catalizador sólido de esterificación, medios de bajante de líquido asociados con cada bandeja de esterificación adaptados para permitir que la fase líquida pase hacia abajo a través del reactor de columna desde cada bandeja de esterificación pero para retener el catalizador de esterificación sólido en la bandeja, y medios de subida de vapor asociados a cada bandeja de esterificación adaptados de manera que el vapor entre por debajo en la bandeja de esterificación y para agitar la mezcla de líquido y catalizador sólido de esterificación en tal bandeja, en el cual el ácido graso o mezcla de ácido graso se alimenta en fase líquida a la bandeja más superior de dicha pluralidad de bandejas de esterificación mientras que el alcohol inferior se suministra en forma de vapor por debajo de la bandeja más inferior de dichas bandejas de esterificación, en el cual el vapor que comprende el alcohol inferior y agua de esterificación se recupera en la parte superior del reactor de columna, y en el cual un éster de ácido graso de alquilo inferior o mezcla de ácidos grasos se recupera en la parte inferior del reactor de columna.

En dicho procedimiento el contenido de agua en el vapor de alcohol inferior que se suministra al reactor de columna debe ser menor de cerca del 5% molar y el número de bandejas de esterificación y las condiciones de reacción se deben seleccionar de tal forma que la corriente de éster o ésteres de ácido graso de alquilo inferior tenga un bajo contenido de ácido de menos de cerca del 1% molar calculado en base libre de alcohol inferior, y el contenido de éster, expresado también en base libre de alcohol inferior, de por lo menos cerca del 99% molar.

El proceso de la invención utiliza la corriente de vapor de alcohol inferior para arrastrar el agua de esterificación producida en el reactor de esterificación pero sin arrastrar cantidades significativas de ácido o ácidos grasos o de éster o ésteres de ácido graso de alquilo inferior.

Se pueden usar diferentes condiciones de reacción apropiadas para la esterificación en el reactor de esterificación. Las condiciones de esterificación usadas en el reactor de columna incluirán normalmente el uso de temperaturas elevadas hasta cerca de 160°C , por ejemplo una temperatura en el rango de cerca de 80°C a cerca de 140°C , preferiblemente en el rango de cerca de 100°C a cerca de 125°C . Estas temperaturas de operación serán determinadas por factores como son la estabilidad térmica del catalizador de esterificación, la cinética de la reacción de esterificación y la temperatura de vapor de alcohol inferior alimentado a la base del reactor de columna a la presión de entrada relevante. Las presiones de operación típicas en la entrada de vapor del reactor de columna están entre cerca de 0.1 bares (10Kpa) hasta cerca de 25 bares (2500 Kpa). Se puede usar una velocidad espacial por hora a través del reactor de columna en el rango de cerca de 0.1 hr^{-1} hasta cerca de 10 hr^{-1} , típicamente desde cerca de 0.2 hr^{-1} hasta de cerca de 5 hr^{-1} , o cerca de 2 hr^{-1} .

El ácido graso o mezcla de ácidos grasos se suministra en forma líquida en la parte superior del reactor de columna o en mezcla con el alcohol inferior, en solución en el éster producto recirculado, o en solución en un solvente inerte o diluyente de éstos. Es posible pre-reaccionar el alcohol inferior y el ácido graso o mezcla de ácidos grasos antes de la introducción al reactor de columna. La mezcla de reacción resultante contiene una mezcla de éster de ácido graso de alquilo inferior o mezcla de ésteres, agua, y alcohol inferior.

Generalmente una mezcla vaporosa sale del reactor de columna como un producto de cima. Pueden proporcionarse medios para depurar tal mezcla vaporosa con alcohol inferior en forma líquida a fin de lavar trazas de éster de ácido y de ácido graso y regresarlas al reactor de columna. Este producto de cima del reactor de columna puede condensarse y tratarse de manera conocida para separar sus componentes, el agua de esterificación recuperada se rechaza y el alcohol inferior se recircula para usarse en forma seca, como sea posible dentro de las condiciones económicas relevantes. Entre más bajo el contenido de agua en el vapor de alcohol inferior que se suministra a la bandeja más inferior de dichas bandejas de esterificación, el equilibrio de la reacción de esterificación puede aproximarse más al 100% de conversión a éster y será más baja la acidez residual del producto que contiene éster recuperado desde la base del reactor de columna. No obstante, debe establecerse un balance entre el costo de proporcionar, por ejemplo, por un lado alcohol substancialmente seco para vaporización al reactor de

columna, y el costo de proporcionar y operar instalaciones adicionales de operación aguas abajo que puedan requerirse para concentrar el producto de éster hasta la calidad requerida si se usa un alcohol menos seco. Lo anterior variará de un alcohol inferior a otro y dependerá de la interacción entre el agua y el alcohol inferior (por ejemplo, formación azeotrópica) y su efecto sobre la separación alcohol/agua. En cualquier caso, el contenido de agua del vapor de alcohol inferior suministrado al reactor es menor de cerca de 5% molar, y un más preferiblemente menos de cerca de 1% molar.

El reactor de columna tiene una pluralidad de bandejas de esterificación. Aunque dos o tres bandejas pueden ser suficientes en algunos casos, normalmente será necesario proporcionar por lo menos 5 hasta 20 o más bandejas de esterificación en el reactor de columna. Típicamente, cada bandeja de esterificación se designa para proporcionar un tiempo de residencia de líquido en cada bandeja de desde cerca de 1 minuto hasta cerca de 120 minutos, preferiblemente desde cerca de 5 a cerca de 60 minutos.

Para la esterificación generalmente se usa un catalizador y éste será generalmente un catalizador sólido. El catalizador sólido de esterificación puede ser una resina granular de intercambio iónico que contiene grupos SO_3H y/o COOH . Se prefieren las resinas macromoleculares de éste tipo. Como ejemplos de resinas adecuadas se tienen las vendidas bajo las marcas registradas "Amberlyst", "Dowex", "Dow" y "Purolite", tales como Amberlyst 13, Amberlyst 66, Dow C351 y Purolite C150.

Pueden usarse diferentes catalizadores de esterificación sólidos en las diferentes bandejas del reactor de columna. Adicionalmente se pueden emplear diferentes concentraciones para el catalizador de esterificación sólido en diferentes bandejas.

La carga de catalizador de esterificación sólido granular o particulado en cada bandeja es típicamente suficiente para proporcionar una relación de catalizador a líquido en dicha bandeja correspondiente a una concentración de resina de por lo menos cerca de 0.2% p/v por ejemplo, una concentración de resina en el rango de cerca de 2% p/v a cerca de 20% p/v, preferiblemente 5% p/v a 10% p/v, calculada como resina seca. Se debe usar suficiente catalizador para permitir condiciones de equilibrio o cercanas al equilibrio a establecer en la bandeja dentro del tiempo de residencia seleccionado a esas condiciones de operación. Por otro lado, no debe usarse mucho catalizador en cada bandeja pues se dificulta mantener el catalizador en suspensión en el líquido en cada bandeja con la agitación producida por el flujo de vapor que entra desde la parte inferior de la bandeja. Para un catalizador de resina típico, puede usarse una concentración de resina en el rango de cerca de 2% v/v a cerca de 20% v/v, preferiblemente 5% v/v hasta 10% v/v.

El tamaño de partícula del catalizador debe ser lo suficientemente grande para facilitar la retención del catalizador en cada bandeja por medio de medios para cribar o dispositivo similar. No obstante entre más grandes sean los tamaños de partícula del catalizador se hacen más difícil de mantener en suspensión y tiene menor área superficial geométrica por gramo, es entonces conveniente usar tamaños de partícula de catalizador no muy grandes. Un tamaño de partícula de catalizador apropiado está en el rango de cerca de 0.1 mm a cerca de 5 mm.

Mientras que en la reacción de esterificación generalmente se usará un catalizador, en una modalidad ésta reacción puede ser autocatalizada.

Se pueden proveer una o más bandejas de lavado sobre las bandejas de esterificación a fin de prevenir pérdidas de producto, solvente y/o reactivos desde el reactor de columna.

En la primera zona de hidrogenación del proceso de la presente invención el éster o ésteres de ácido graso de alquilo inferior se hidrogenan bajo condiciones de hidrogenación en fase vapor en las cuales la composición de la corriente de gas se selecciona de tal forma que en todo momento el material en contacto con el catalizador de hidrogenación este bajo el punto de rocío, preferiblemente 5°C sobre el punto de rocío. Las condiciones de hidrogenación en fase vapor típicas incluyen temperaturas de hasta cerca de 260°C, tales como temperaturas desde cerca de 140°C a cerca de 240°C, y presiones en el rango desde cerca de 5 bar (500Kpa) hasta cerca de 100 bares (10⁴Kpa). Típicamente la relación molar hidrógeno:éster en el vapor alimentado a la zona de hidrogenación es por lo menos de cerca de 100:1 hasta cerca de 2000:1 o más.

Los catalizadores de hidrogenación apropiados pueden ser catalizadores de hidrogenación de éster tales como catalizadores de óxido de cobre reducido-óxido de zinc como los descritos en GB2116552 y WO82/03854, y catalizadores de cromita de cobre y cromita de cobre promovida. Los catalizadores preferidos incluyen catalizadores de óxido de cobre reducido-óxido de zinc como los descritos en GB2116552 y WO82/03854. Dichos catalizadores incluyen mezclas reducidas de óxido de cobre y óxido de zinc derivados de mezclas que comprenden, antes de la reducción, (a) desde cerca de 10 a cerca de 70 % en peso de CuO y cerca de 90 a cerca de 30 % en peso de ZnO, (b) desde cerca de 65 a cerca de 85 % en peso de CuO y cerca de 15 a cerca de 35 % en peso de ZnO, y (c) desde cerca de 40 a cerca de 50% en peso de cada uno de CuO y ZnO y 0 a 20% en peso de alúmina. Los catalizadores de cromita de cobre de preferencia son aquellos que contienen entre cerca de 25 a cerca de 45% en peso de cobre y cerca de 20 a cerca de 35% en peso de cromo, calculado como metal.

La mezcla de hidrogenación obtenida por hidrogenación de un éster o mezcla de ésteres de ácido graso de alquilo inferior contiene, además de un alcohol graso o mezcla de alcohol graso, un alanol inferior tal como metanol. El alanol inferior se separa del alcohol o alcoholes grasos por cualquier medio apropiado, tal como destilación en una o más etapas, para producir una fracción de alcohol graso apropiada para su uso en el proceso de la invención. Dicha fracción de alcohol graso típicamente contiene, además de una posible cantidad molar menor de metanol u otro alanol inferior, usualmente menos de cerca del 5% molar, una cantidad mayor de un alcohol o alcoholes grasos, usualmente de cerca de 90% molar o más, y una cantidad molar menor de un éster o ésteres de ácido graso de alquilo inferior sin reaccionar, usualmente de cerca de 0.5% molar hasta cerca de 5% molar.

En el primer paso de hidrogenación del proceso de la invención se usan condiciones de fase vapor. Con el objeto de mantener todos los componentes en la fase vapor se tienen dos factores importantes: (a) la relación molar hidrógeno:éster de la mezcla vaporosa que entra a la zona de hidrogenación y (b) la temperatura de ésta. En general, entre más alto es el peso molecular del éster de ácido graso de alquilo inferior, éste es menos volátil y su punto de ebullición es más alto. Por lo tanto, por ejemplo, cuando se usa laurato de metilo como alimento a la zona de hidrogenación, se pueden usar una relación molar hidrógeno:éster menor y una temperatura de entrada menor en la zona de hidrogenación que cuando se va a hidrogenar un éster de punto de ebullición más alto, tal como el estearato de metilo. En la práctica un operador de planta puede desear tener la libertad de operar el proceso usando ácidos grasos derivados de diferentes fuentes en diferentes tiempos. Por ejemplo, él puede querer operar en tiempos diferentes usando ácidos grasos de cualquiera de las fuentes comunes, tales como cebo, grasa de cerdo, aceite de pescado, aceite de coco, aceite de canola o aceite de palma. Una planta capaz de operar tales materias primas de ácido debe ser capaz de hidrogenar metilo del más alto punto de ebullición u otro éster de alquilo inferior de un ácido graso que probablemente vaya a ser empleado. Por tanto debe tener un sección de vaporización de éster que pueda operar sobre un rango de relaciones molares de H_2 :éster y que pueda proporcionar a la zona de hidrogenación una mezcla vaporosa de entrada a la temperatura apropiada, por ejemplo, una temperatura de entrada más alta y una relación molar H_2 :éster mayor para el estearato de metilo, por ejemplo, que para el laurato de metilo.

La zona de hidrogenación puede comprender un único reactor operado bajo condiciones adiabáticas y con un solo lecho de un catalizador de hidrogenación, tal como cromita de cobre o catalizador de CuO-ZnO reducido. En este caso, sin embargo, el lecho de catalizador debe tener el tamaño que permita completar la hidrogenación en la medida de lo posible con un solo pasaje de la mezcla vaporosa a través del mismo a la velocidad de alimentación de diseño cuando se opera a la temperatura de diseño más baja. Adicionalmente, en el diseño de la planta se debe considerar el suministro para cualquier

desactivación del catalizador que pueda ocurrir con el envejecimiento del mismo. Si se acoge esta aproximación, con una carga de catalizador que tiene el tamaño para operar a una temperatura apropiada para un éster con punto de ebullición relativamente bajo, tal como laurato de metilo, se entenderá que, a las temperaturas de operación más altas y relaciones hidrógeno:éster mayores necesarias para mantener un éster de alto punto de ebullición, tal como el estearato de metilo, en la fase vapor, la hidrogenación ocurre más rápido de modo que es principalmente el extremo delantero del lecho de catalizador el que toma parte en el reactor de hidrogenación, mientras que el extremo trasero del lecho de catalizador no juega esencialmente ningún papel. Una desventaja de este enfoque de diseño es que, cuando se opera con un éster de alto punto de ebullición, tal como estearato de metilo, la mezcla de reacción caliente permanece en contacto con el catalizador durante un tiempo significativo en el extremo trasero del lecho de catalizador, aunque la reacción de hidrogenación se haya completado efectivamente, con el resultado que la conversión a productos intermedios es correspondientemente mayor.

Para resolver esto, la primera zona de hidrogenación puede tener una pluralidad de lechos, o secciones de lecho de catalizador, de catalizador de hidrogenación dispuestas en serie las cuales se pueden usar en la medida que requiera. En una modalidad la primera zona de hidrogenación tiene una entrada principal y una salida principal, una pluralidad de lechos de catalizador de hidrogenación en la ruta del gas que fluye entre la entrada principal y la salida principal, y una o más conexiones de flujo secundarias cada una ubicada entre un respectivo par de lechos de catalizador. La mezcla vaporosa que contiene hidrógeno y éster de ácido graso de alquilo inferior puede alimentarse al reactor de hidrogenación por la entrada principal mientras que el producto de reacción se retira bien vía la salida principal, de tal forma que se usen todos los lechos de catalizador, o vía una de las conexiones de flujo secundario, de tal forma que solo uno o algunos de los lechos de catalizador se usa o usan, dependiendo de la volatilidad del éster, y por lo tanto de la relación molar hidrógeno:éster y la temperatura de entrada de la mezcla vaporosa. De manera alternativa la mezcla de reacción se puede retirar por la salida principal mientras que la mezcla vaporosa se alimenta a una de las conexiones de flujo secundarias. Cualquiera de los lechos de catalizador que no estén en uso activo se mantiene bajo una apropiada presión de hidrógeno.

De esta manera el operador de la planta puede fácilmente seleccionar el número apropiado de lechos de catalizador que se acomode a la naturaleza del ácido graso que se esté alimentando.

El producto de la hidrogenación se pasa luego al reactor de éster de cera en donde ocurre la transesterificación del éster de cera. La reacción se lleva a cabo en la presencia de un catalizador de transesterificación sólido. Puede emplearse cualquier catalizador de

26
24

transesterificación apropiado. Los catalizadores de transesterificación apropiados incluyen silicato de titanio, resinas catiónicas, lantánidos de zinc, óxido de tungsteno sobre sílice, sulfuro de zirconio, catalizadores en base de titanio soportados sobre óxido de cerio u óxido de manganeso. Ejemplos adicionales de catalizadores adecuados incluyen "Amberlyst 15", "Amberlyst 16" o en forma de ácido(R-SO₃H) y sal(R-SO₃Na) de un grupo sulfónico o un grupo de ácido carboxílico. Otros ejemplos de catalizadores apropiados se pueden encontrar en US4681967, EP0523461, EP0646567, US5561205, US5436357, WO98/28256, EP096487, EP0781758, WO99/47483, US6204424, US6316654, US6359157, US6933398, WO06/029655, US6376701, US6743942, WO07/043062, WO03/020782, WO07/111604, US7030057, WO04/085583, US7211681, EP1640356, WO06/070661, WO05/100306, US6979748, US7078560, US7122688, US2008/0021232, WO06/129435, WO07/074592, WO06/133437, WO07/025360, EP1785478, WO06/050925, US59088463, US6147196, WO07/006569, y WO06/013080 los cuales se incorporan aquí como referencia.

Las condiciones de transesterificación dependerán en gran medida del catalizador seleccionado. En una modalidad ésta se puede realizar a una temperatura de desde cerca de 150°C hasta cerca de 250°C. Se puede usar una presión en el rango de 2 psia (115.114 Kpa) hasta cerca de 100 psia (790.8Kpa) siendo particularmente útil una presión en el rango de cerca de 5 psig (34,473 KPa) hasta cerca de 50 psig (344.73). En una modalidad el catalizador puede estar en un lecho fijo con un tiempo de residencia de cerca de 1 hasta cerca de 5 horas.

La destilación de la mezcla substancialmente libre de alcohol inferior para producir una corriente de alcohol producto y un residuo de destilación y opcionalmente con remoción de ligeros, se efectúa normalmente a o cerca de la presión atmosférica o por debajo, por ejemplo a una presión en el rango desde cerca de 0.005 bar (0.5KPa) hasta 1.2 bar (120KPa). El reactor en el cual ocurre la destilación puede tener cualquier configuración apropiada.

El líquido producto crudo que contiene alcohol grasos, ésteres de cera, catalizador e impurezas generalmente pasará a la columna de refinación. La columna de refinación se operará bajo condiciones apropiadas cualquiera. En una modalidad, la columna opera bajo un vacío de cerca de 0.03 bar (3KPa) y usa empaque estructural. En una modalidad, las secciones medias de la columna pueden contener una pared divisoria para separar los lotes de alimento y producto.

Se puede remover una corriente de purga como un producto líquido de cima. Esta corriente contendrá impurezas livianas tales como productos intermedios de alcano provenientes de la hidrogenación. El alcohol y otros no condensables presentes en el alimento de la columna de refinación se pueden remover en la corriente de vapor que

pasa al sistema de vacío. Este sistema de vacío generalmente proporcionará el vacío necesario para la columna y también puede usarse para condensar la purga rica en alcohol proveniente del reactor de transesterificación. En una modalidad, los productos de cima de la columna de refinación se pueden condensar en dos etapas con ambos intercambiadores proporcionando reflujo a la columna. Los alcoholes producto se removerán generalmente como un lote separado.

El residuo de destilación se somete a una hidrogenación en fase líquida en la segunda zona de hidrogenación. Los ésteres de cera se hidrogenan en un lecho de catalizador fijo que consiste típicamente de componentes tales como cobre o cobre-óxido de cromo con componentes secundarios tales como zinc, aluminio, hierro, silicio, y elementos alcalinotérreos. La hidrogenación se llevará a cabo bajo condiciones apropiadas cualquiera. En una configuración, la temperatura estará entre cerca de 180°C y cerca de 220°C y una presión de hidrógeno desde cerca de 40 bar (4000KPa) hasta cerca de 100bar (10⁴KPa).

La presente invención se describirá a manera de ejemplo con referencia a las figuras que se acompañan en las cuales:

Figura 1 es una representación gráfica de un proceso de conformidad con el arte previo; y

Figura 2 es una representación gráfica del proceso de la presente invención

Las personas versada en el arte entenderán que los dibujos son esquemáticos y que ítems adicionales del equipo tales como baterías de reflujo, bombas, bombas de vacío, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de liberación de presión, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de nivel, tanques de retención, tanques de almacenamiento, y similares se requerirán en una planta comercial. La provisión de tales ítems de equipo auxiliares no forma parte de la presente invención de conformidad con la práctica convencional en la ingeniería química.

En la figura 2 se ilustra esquemáticamente una versión simplificada del esquema de flujo de la presente invención. Un ácido graso o mezcla de ácidos grasos se somete a esterificación en el reactor 21. El producto de la reacción de esterificación se retira en la línea 22 y pasa al vaporizador 23 en donde se vaporiza. Una purga de pesados se puede remover en la línea 28. La corriente vaporizada pasa en la línea 24 al reactor de hidrogenación 25 en donde ocurre la hidrogenación al alcohol deseado. El producto de

alcohol crudo generalmente un contenido residual de éster de alquilo inferior de cerca de 2 a cerca de 5% en peso. Aunque se pueden alcanzar conversiones mayores, esto se acompaña de una reducción considerable del rendimiento.

Como se discutió anteriormente, cualquier éster residual puede ser particularmente difícil de separar del alcohol producto y su presencia puede hacer que el producto sea de pureza inaceptable para el usuario final si la cantidad presente es mayor que cerca de 0.15%. Para superar esto, el producto de la hidrogenación se alimenta después en la línea 26 a un reactor de éster de cera 27 en donde reacciona en la presencia de un catalizador sólido de transesterificación. Aquí, el éster residual, el cual generalmente es un metil éster, se hace reaccionar con el alcohol producto para formar un éster de cera por medio de un mecanismo de transesterificación heterogénea catalizada.

El producto de la reacción pasa luego en la línea 29 a la columna de refinación de alcohol 30 en donde los alcoholes producto se pueden separar fácilmente del éster de cera por medio de destilación convencional. Los alcoholes producto se remueven en la línea 31. Los ligeros se remueven en la cima en la línea 32 junto con una purga de alcano.

El éster de cera residual simplemente se remueve. No obstante, esto representa pérdidas para la economía del proceso. Por lo tanto el éster de cera residual se remueve en la línea 33 y pasa a una zona de hidrogenación líquida 34 el cual puede pasarse al vaporizador 23 para recuperar cualquier alcohol producto. Aquí el éster de cera se convierte en alcoholes producto. La corriente 36 proveniente de la zona de hidrogenación 34 se retorna a la columna de refinación de alcohol 30. También se puede tomar una purga 35 de la zona de hidrogenación 34.

Ahora se describirá la invención con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se ensambló una autoclave estándar de 300 ml con un punto de drenaje inferior, con una bomba de muestra para permitir la adición de líquido a la temperatura y presión de operación. También se diseñó una canasta estática de catalizador para permitir la permanencia del catalizador sólido de titanio sobre sílice (TiS) conocido como catalizador-1 en el contenido de líquido de la autoclave.

Se adicionaron 2g de catalizador-1 a la canasta y 200ml de 1-dodecanol (157.9g ex Aldrich) al vaso. La autoclave se calentó hasta 215°C durante una hora y se adicionaron 2g de laurato de metilo (ex Aldrich) por medio de la bomba de muestra que se había presurizado con nitrógeno. Se liberó el exceso de presión de nitrógeno y se selló el autoclave. Con el tiempo se tomaron muestras del contenido a través de la válvula de drenaje inferior después de tomar una pequeña purga.

Ejemplos 2 a 6

Se realizaron pruebas repetidas usando la misma carga de catalizador. El ejemplo 2 fue idéntico al ejemplo 1 para revisar la desactivación bruta. En los ejemplos 3 y 4 se usa el doble de la concentración de laurato de metilo, en el ejemplo 5 se disminuyó la velocidad de agitación para revisar las limitaciones de transferencia de masa y en los ejemplos 4, 5 y 6 se adicionó 4% en peso de metanol al contenido inicial. El ejemplo 6 se condujo bajo presión (52psi).

Las tablas 1 a 6 muestran el progreso de la reacción con el tiempo.

Tabla 1 – Ejemplo 1

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
5	2.75
10	8.26
15	11.93
30	25.69
60	44.04
1440	100

Tabla 2 – Ejemplo 2

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
10	0.48
20	3.79
30	10.48
45	25.24
60	37.28
100	65.14
120	75.63
180	91.46
1200	97.77
1260	98.16

28

Tabla 3 – Ejemplo 3

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
15	5.45
30	16.12
45	25.88
65	38.61
215	55.6
245	70.94
300	84.36
370	92.16
1500	98.34

Tabla 4 – Ejemplo 4

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
15	11.18
30	31.37
60	63.55
90	83.06
125	91.38
185	94.07
240	94.32
1260	94.54

Tabla 5 – Ejemplo 5

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
15	14.45
30	33.04
60	64.79
90	82.18
120	87.98
180	89.9

Tabla 6 – Ejemplo 6

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
15	9.68
30	20.09
45	30.14
60	35.45
90	49.64
120	57.43

150	63.42
180	67.52
210	71.35
1200	72.75

Ejemplo 7

En un balón de fondo redondo de 500ml se cargaron 192 g de dodecanol (C12-OL) y 8 g de laurato de metilo (MeL), se purgó con nitrógeno y se calentó hasta la temperatura de reacción deseada, en este momento se adicionaron 20g de catalizador y se tomaron muestras periódicas. Se removió continuamente el metanol de la mezcla por medio de un condensador de productos de cima.

Ensayo de remoción de laurato de metilo usando catalizador de TiS. Condiciones: 170°C, agitación de 100rpm, bajo N2. Los detalles se muestran en la tabla 7.

Tabla 7

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
30	15.10
60	27.04
120	42.30
180	48.21
240	54.61
300	62.79
360	69.12
440	75.80
480	77.72

Ejemplo 8

En un autoclave de canasta estática de 300ml con un impulsor de inducción de gas se condujo un ensayo de prueba de transesterificación que requirió presión elevada. El catalizador se cargó nominalmente a la carcasa de la canasta estática y el autoclave se fijó a un condensador de productos de cima para remover metanol del reactor. Se cargaron a la canasta 15g de catalizador junto con 144g de C12-OL y 6g de MeL y el autoclave se purgó con nitrógeno. El tiempo de reacción comenzó cuando se alcanzó la

temperatura de reacción deseada y se tomaron muestras periódicas usando un tubo de inmersión.

Ensayo de remoción de laurato de metilo usando TiS. Condiciones: 170°C, agitación de 250rpm, bajo una presión de nitrógeno de 50psig H₂. Los detalles se muestran en la tabla 8.

Tabla 8

Tiempo (minutos)	Conversión de Éster C12 (% en peso)
0	0
60	1.69
120	7.92
210	14.73
280	31.80
350	41.70
460	55.94
660	70.90
875	87.16

Ejemplos 9 y 10

Se cargaron 192g de doceanol y 1g de catalizador en un matraz de 500 mL de múltiples bocas con un agitador vertical, un condensador y una termocupla para líquido (cristalería standard para transesterificación) y se calentó hasta 180°C bajo una atmosfera de nitrógeno y agitado a 300rpm. Cuando se alcanzó la temperatura deseada, se adicionaron rápidamente 8g de laurato de metilo y comenzó el ensayo. Se tomó una muestra justo después de la adición de laurato de metilo (T=0), después se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora, después cada media hora, cada hora y cada cuatro horas hasta que se alcanzó un porcentaje de conversión superior al 95%. Las muestras se analizaron usando GC (cromatografía de gases).

En el ejemplo 9 el catalizador fue Ti/Ce y en el ejemplo 10 el catalizador fue Ti/Mg.

Los resultados del ejemplo 9 se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9

Tiempo minutos	MeOH % en peso	C ₁₂ – OL %en peso	Ester C ₁₂ %en peso	éster de cera C ₂₄ , % en peso
0	0.097	94.838	4.048	0.067
15	0.101	94.515	3.467	0.953
30	0.126	94.140	2.957	1.802
45	0.162	93.774	2.464	2.619
60	0.186	93.452	2.034	3.330
90	0.211	93.035	1.380	4.355
120	0.220	92.602	0.958	5.165
180	0.201	92.148	0.518	6.030
210	0.189	92.094	0.368	6.126
240	0.172	92.034	0.298	6.341
300	0.174	91.887	0.192	6.544
360	0.170	91.825	0.127	6.630
420	0.163	91.698	0.100	6.745
480	0.127	91.657	0.082	6.808
720	0.105	91.545	0.051	6.914
960	0.081	91.445	0.040	6.971
1200	0.065	91.445	0.031	6.944

En el ejemplo 9, el catalizador alcanzó una conversión mayor al 95% (95.26%) después de T= 300. Solo se hizo una prueba y ninguna repetición.

Los resultados del Ejemplo 10 se resumen en la Tabla 10.

Tabla 10

Tiempo minutos	MeOH % en peso	C ₁₂ – OL %en peso	Ester C ₁₂ %en peso	éster de cera C ₂₄ , % en peso
0	0.028	94.764	3.931	0.154
15	0.101	94.494	3.661	0.703
30	0.107	94.213	3.211	1.344
45	0.171	93.875	2.812	1.998
60	0.142	93.810	2.446	2.620
90	0.194	93.288	1.811	3.694
120	0.209	92.865	1.317	4.567
180	0.301	92.348	0.676	5.531
240	0.264	92.004	0.355	6.151
300	0.184	91.918	0.200	6.461
360	0.152	91.982	0.124	6.475

420	0.218	91.749	0.115	6.502
480	0.136	91.922	0.072	6.570
720	0.099	91.898	0.047	6.591
960	0.063	91.970	0.040	6.651
1200	0.052	91.796	0.030	6.611

El catalizador del Ejemplo 10 alcanzó aproximadamente 95% de conversión (94.88%) después de $T=300$. Solo se efectuó una corrida, sin repeticiones.

