



Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED

DOMICILIO LONDRES, REINO UNIDO

74. APODERADO CAMILO ALVAREZ

22. BOGOTÁ, D. C., _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



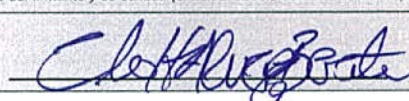
No. 14-004783- -00000-0000



Fecha: 2014-01-13 13:14:04 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL-PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/GB2012/052726	Fecha Noviembre 1, 2012
Publicación Internacional No.		WO/2013/072664	Fecha Mayo 23, 2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
C07C 29/149 C07C 31/125 C07C 67/03 C07C 67/08			
5	SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
1 DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN 10 Eastbourne Terrace		No. TELÉFONO	
CIUDAD Londres W2 6LG		CORREO ELECTRÓNICO	
DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O	
PAIS DE RESIDENCIA Reino Unido		LUGAR DE CONSTITUCIÓN Reino Unido	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1 APPLETON		Paul	Britanico
2 WOOD		Michael Anthony	Britanico
3 WILD		Robert	Britanico
4			
5			
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAIS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1 Reino Unido		Stockton-on-Tees	Ver anexo I
2 Reino Unido		Stockton-on-Tees	Ver anexo I
3 Reino Unido		Stockton-on-Tees	Ver anexo I
4			
5			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
Alvarez		Camilo	C.C.19219009 T.P.20343 del CSJ
DIRECCIÓN Carrera 14 No. 81-19 (Of. 507)		No. TELÉFONO 616 7334	
CIUDAD Bogotá		CORREO calvarez@alvarezbernate.com	
PAIS Colombia		ELECTRÓNICO	
		No RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☐ SI ☒ NO		
1.	(33) PAIS DE ORIGEN Gran Bretana	CÓDIGO PAIS GB	(31) NUMERO GB1119871.0
2.			(32) FECHA (AAAA/MM/DD) Noviembre 17, 2011
3.			
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS		
<i>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.</i>			
☐ SI ☒ NO			
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	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES		
<i>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.</i>			
☐ SI ☒ NO			
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	REDUCCIÓN DE TASAS		
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>			
☐ SI ☒ NO			
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 ánimo de lucro ☐			
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos			
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☒ 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 deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.			
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha
16	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)			
			
17	ANEXOS		
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica	
1. ☒ Descripción N° de folios:		9. ☒ Poderes, si fuera el caso.	
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones:		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.	
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.	
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas	
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas	
7. ☒ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.	
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.	
		Universidades públicas o privadas	
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación	
		Entidades sin ánimo de lucro	
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.	
		☐ Hoja de información complementaria.	
		☐ Otros, especificar	
		14. ☐ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.	
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.	
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.	
		17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.	

43

1	(12) TIPO DE SOLICITUD		NUMERO DE RADICACIÓN	
☒ Patente de invención		FECHA DE PRESENTACIÓN		
☐ Patente de Modelo de Utilidad				
4	(71) SOLICITANTE (S)			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
2.	DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED			
3.				
4.				
5	DATOS DEL SOLICITANTE			
PAÍS DE RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
2.	Reino Unido		Londres	10 Eastbourne Terrace
3.				
4.				
TELÉFONO		FAX	E-MAIL	NACIONALIDAD
2.				Reino Unido
3.				
4.				
6	(72) INVENTOR (ES)			
APELLIDOS		NOMBRE	NACIONALIDAD	
6.	APPLETON	Paul	Britanica	
7.	WOOD	Michael Anthony	Britanica	
8.	WILD	Robert	Britanica	
9.				
10.				
11.				
12.				
7	DATOS INVENTOR (ES)			
DIRECCIÓN		CIUDAD	DEPARTAMENTO/ESTADO	PAÍS RESIDENCIA
6.	Ver anexo I	Stockton-on-Tees		Reino Unido
7.	Ver anexo I	Stockton-on-Tees		Reino Unido
8.	Ver anexo I	Stockton-on-Tees		Reino Unido
9.				
10.				
11.				
12.				
9	(30) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	NUMERO	FECHA (AAAA/MM/DD)
4.	Gran Bretaña	GB	GB1119871.0	Noviembre 17, 2011
5.				
6.				
7.				
8.				
9.				
10.				

4

ANEXO 1

- | | | | |
|----|---------------------------|------------|---|
| 1. | DATOS INVENTOR(ES)
(8) | Nombre: | APPLETON Paul |
| | | Dirección: | Davy Process Technology Limited
The Technology Centre
Princeton Drive
Thornaby
Stockton-on-Tees TS17 6PY
Reino Unido |
| | | | |
| | | Nombre: | WOOD Michael Anthony |
| | | Dirección: | Davy Process Technology Limited
The Technology Centre
Princeton Drive
Thornaby
Stockton-on-Tees TS17 6PY
Reino Unido |
| | | Nombre; | WILD Robert |
| | | Dirección: | Davy Process Technology Limited
The Technology Centre
Princeton Drive
Thornaby
Stockton-on-Tees TS17 6PY
Reino Unido |

7/5

ALVAREZ BERNATE ASOCIADOS

PODER/POWER OF ATTORNEY

Nosotros/we, DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED

una sociedad de/a company of Inglaterra

domiciliada en/domiciled in 10 Eastbourne Terrace, Londres W2 6LG, Inglaterra

Por el presente documento conferimos Poder, amplio y suficiente, a CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE, identificado con la cedula de ciudadanía número 19.219.009 de Bogotá, portador de la Tarjeta Profesional de Abogado No. 20.343 del Consejo Superior de la Judicatura, domiciliado en la ciudad de Bogotá, D.C., para que nos represente en todos los asuntos relacionados con nuestros derechos de propiedad intelectual. De conformidad con éste Poder CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE queda ampliamente facultado para representarnos en todo asunto relacionado con marcas de producto y/o servicio, nombres y enseñas comerciales, lemas comerciales, indicaciones geograficas, patentes, fase nacional de patentes solicitadas de conformidad con el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), modelos de utilidad, diseños industriales, esquemas de trazado de circuitos integrados, licencias y permisos sanitarios, dominios com.co, estando expresamente facultado para representarnos ante autoridades o personas que ejerzan o no jurisdicción, autoridades del orden administrativo, contencioso administrativo y judicial, especialmente en todo lo relacionado con los siguientes asuntos:

a) Solicitar, tramitar y obtener registros, sus renovaciones, cancelaciones, modificaciones, cesiones, cambios de nombre, cambios de direccion, cambios de domicilio.

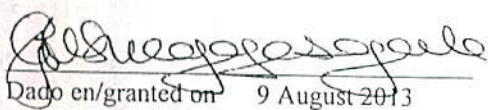
b) Acciones de cancelación, oposición, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, y en general, para representarnos en acciones civiles, comerciales, penales, administrativas o contencioso administrativas relacionadas con nuestros registros o licencias sanitarias, incluyendo procesos por competencia desleal.

CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE queda facultado para sustituir, transigir, recibir, desistir, comprometer, renunciar y ratificar los actos realizados por agentes oficiosos.

By this document, we grant a broad and ample Power of Attorney to CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE, identified with citizenship card No. 19.219.009 of Bogota, holder of professional attorney card No. 20.343 of Consejo Superior de la Judicatura, resident at the city of Bogota, D.C., to represent us in all matters related to our intellectual property rights. In furtherance of this Power of Attorney, CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE is broadly authorized to represent us in all matters related to trademarks and/or services marks, commercial names and logos, slogans, geographical indications, patents, national phase of patent applications filed under the patent Cooperation Treaty (PCT), utility models, industrial designs, layout designs of integrated circuits, sanitary permits and sanitary licenses, com.co domains, being expressly authorized to act in our name and behalf before any authorities or individuals having or not jurisdiction, before authorities of the administrative, contentious administrative or judicial levels, specially in the following matters:

a) Filing, prosecuting and obtaining the registration, their renewal, cancellations, amendments, assignments, change of name, change of address, change of domicile.
b) Cancellation actions, oppositions, annulments, injunctions granting of licenses, and in general, to act in our behalf and represent us in all civil, commercial, criminal, administrative or contentious administrative actions related to our registrations and/or sanitary licenses, including unfair competition procedures.

CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE is authorized to substitute this Power of Attorney, to settle, to receive, to withdraw, to compromise, to waive and to ratify the actions of agents.


Dado en/granted on 9 August 2013

En la ciudad de/in the city of London

For/by Gillian Helen Smaggasgale Authorised Signing Officer for Davy Process Technology Limited

876

CONTRATO DE CESIÓN / ASSIGNMENT CONTRACT

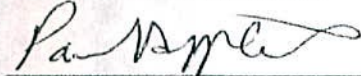
Por el presente documento, PAUL APPLETON, de nacionalidad Británica, domiciliado en The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, Reino Unido; MICHAEL ANTHONY WOOD, de nacionalidad Británica, domiciliado en The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, Reino Unido; ROBERT WILD, de nacionalidad Británica, domiciliado en The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, Reino Unido (en adelante y para efectos de este contrato denominado "El Cedente"), inventores del invento denominado PROCESO PARA PRODUCIR ALCOHOLES GRASOS DE ACIDOS GRASOS (en adelante y para efectos de este contrato denominado "El Invento"), que se está tramitando en bajo la solicitud No. PCT/GB2012/052726, por el presente cede y transfiere a la sociedad DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED, sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes del Reino Unido, domiciliada en 10 Eastbourne Terrace, Londres W2 6LG, Reino Unido (en adelante y para efectos de este contrato denominada "La Cesionaria") todo dominio y derecho de propiedad y todo y cada uno de los derechos y prerrogativas resultantes o que puedan resultar de El Invento, incluyendo el derecho a solicitar, tramitar y obtener patente del mismo, así como todo otro derecho de propiedad intelectual que pudiera resultar de El Invento, y todo derecho y privilegio, sin excepción de ninguna clase, sobre El Invento.

En conformidad con lo anterior, La Cesionaria debe ser considerada, a partir de la fecha de este documento, como única propietaria de El Invento, pudiendo explotarlo o disponer del mismo, como mejor quisiera, sin que pueda ser sujeto a reclamo o demanda alguna por parte de El Cedente, en ningún caso y en ningún tiempo, como resultado de esta cesión.

Conste asimismo, por el presente documento, que La Cesionaria expresamente acepta la cesión y transferencia de El Invento referido.

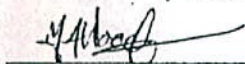
Para constancia de lo anterior, se suscribe el presente documento por las partes correspondientes, debidamente representadas y autorizadas para hacerlo, este ____ día del mes _____, 2013.

EL CEDENTE/THE ASSIGNOR



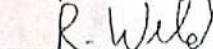
Name: PAUL APPLETON

Passport No.: 720081905



Name: MICHAEL ANTHONY WOOD

Passport No.: 093208763



ROBERT WILD

Passport No. 463077744

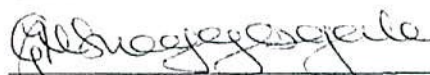
By this document PAUL APPLETON, of British nationality, domiciled at The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, Reino Unido; MICHAEL ANTHONY WOOD, of British nationality, domiciled at The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, Reino Unido ; ROBERT WILD, of British nationality, domiciled at The Technology Centre, Princeton Drive, Thornaby, Stockton-on-Tees TS17 6PY, Reino Unido (hereinafter and to the effect of this Contract called "The Assignor"), the inventors of the invention called PROCESS FOR PRODUCING FATTY ALCOHOLS FROM FATTY ACIDS (hereinafter and for the effects of this contract called "The Invention"), which is being prosecuted under Application No. PCT/GB2012/052726, herewith assigns and transfers to the company DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED., company organized and existing in furtherance of the laws of the United Kingdom, domiciled at 10 Eastbourne Terrace, London W2 6LG, United Kingdom, (hereinafter and to the effects of this Contract called "The Assignee"), all dominion and right of ownership and all and every right and privilege resulting of or that could result from the Invention, including the right to file, process and obtain a patent for it, as well as all other intellectual property right that could result of The Invention, and all and every right and privilege, without exception, in The Invention.

In furtherance of the aforementioned, The Assignee must be considered, as of the date of this document, as sole owner of The Invention, being entitled to exploit or transfer it, in any manner that it would wish, not being the subject of any claim or complaint by The Assignor, in any case or time, by reason of this assignment.

It is also attested, by this document, the The Assignee expressly accepts the assignment and transfer of The Invention herein mentioned.

To attest as to the aforementioned, the document is executed by the corresponding parties, duly represented and authorized to do so, this ____ day of the month _____, 2013.

EL CESIONARIO/THE ASSIGNEE



Name: DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED

Por/By GILWIAN SMAGORZALC

Cargo/Position _____

AUTHORISED SIGNING
OFFICER



Process

The present invention relates to a process for the production of fatty alcohols. More particularly, it relates to a process for the production of detergent fatty alcohols. Still more particularly, it relates to a process for the production and refining of fatty alcohol products obtained by the hydrogenation of esters.

Fatty alcohols, or higher alcohols as they are sometimes designated, are monohydric aliphatic alcohols containing six or more carbon atoms which are derived either from natural sources or are synthesised from petroleum feedstocks. They are often classified by their market usage. As the primary end use of primary alcohols containing between about 6 and about 11 carbon atoms is the production of plasticiser esters, such alcohols are often termed plasticiser alcohols. For higher alcohols containing, for example, from about 11 up to about 20 carbon atoms, the major use is the production of synthetic detergents, hence such alcohols are often termed detergent alcohols. The distinction between plasticiser alcohols and detergent alcohols is somewhat arbitrary and detergent alcohols may have from 10 carbon atoms. In addition, there is some production of phthalate esters from a C_{13} "oxo" alcohol and also some production of, for example, non-ionic surfactants from C_8 to C_{10} alcohols.

Although there are some natural products which contain esters which can be hydrogenated to produce alcohols in the plasticiser range, these are more usually produced synthetically from petroleum feedstocks by, for example, the so-called "oxo" process, a process which is also termed oxonation or hydroformylation. Detergent range alcohols, on the other hand, are typically produced by hydrogenation of low molecular alkyl esters of fatty acids. Such esters can be produced by transesterification of natural triglycerides or by esterification of the fatty acids obtained by hydrolysis of the triglycerides. Examples of triglycerides which can be used as raw materials include natural oils, such as coconut oil, rape seed oil, and palm oils, and animal fats such as lard, tallow, and fish oils. As such natural raw materials contain mixtures of triglycerides, the alcohol products obtained upon hydrogenation are also mixtures of n-alkanols of differing molecular weight. One process for carrying out the esterification is described in US 5536856 the contents of which are incorporated herein by reference. In this process, the esterification of the fatty acid is

108

carried out in a column reactor having a plurality of esterification trays, each having a predetermined liquid hold-up and containing a charge of a solid esterification catalyst. The fatty acid flows down the column reactor against an upflowing lower alkyl alcohol vapour stream such as methanol. The supplied alcohol is relatively dry and water of esterification is removed from the top of the column in the vapour stream. The product ester is recovered from the sump of the reactor. As the liquid flows down the trays it encounters progressively drier lower alkyl alcohol which drives the ester reaction towards 100% conversion. The ester may then be fed to a polishing reactor operated under liquid phase conditions.

Once produced, these esters can be hydrogenated to the desired alcohols. However, as discussed in detail in US 5138106, the contents of which are incorporated herein by reference, there is a problem in refining the product alcohol mixtures because one or more of the alkyl esters in the ester mixture which is subjected to hydrogenation will generally have boiling points close to that of one of the product alcohols making separation of any unconverted alkyl esters from the product alcohol mixture extremely difficult if not impossible. The solution proposed in US 5138106 is to use a process for recovering a fatty alcohol or alcohols from a fatty alcohol fraction containing a major molar amount of at least one fatty alcohol and a minor molar amount of at least one lower fatty acid ester comprising subjecting the fatty alcohol fraction to transesterification to convert substantially all of any lower alkyl fatty acid ester present in the feed mixture by ester interchange with a corresponding amount of fatty alcohol or alcohols to lower alkanol and to a wax ester derived from a fatty alcohol and a fatty acid. The lower alkanol is then separated from the reaction mixture by vaporisation to yield an intermediate transesterification product mixture that contains a fatty alcohol or alcohols and a wax ester or esters. This mixture is then distilled to yield an overhead fraction that contains the fatty alcohol or alcohols and is substantially free from lower alkyl fatty acid ester, and a distillation residue comprising fatty alcohol or alcohols and wax ester or esters. This residue is then subjected to a second transesterification in the presence of added lower alkanol to reconvert wax ester or esters to lower alkyl fatty acid ester or esters and to fatty alcohol or alcohols. Unreacted lower alkanol is then evaporated from the reaction mixture. The fatty alcohol or alcohols and the lower alkyl fatty acid ester or esters can then be recycled.

9

An alternative process for the production of fatty alcohols is described in US 5157168 the contents of which are incorporated herein by reference. In this process a fatty acid or mixture of fatty acids is esterified with a lower alkanol to form the corresponding fatty acid ester or esters. This ester or ester mix is then subjected to hydrogenation to give a product comprising a fatty acid or alcohols which are then refined. The conditions of both the esterification and the hydrogenation are selected such that the product stream is substantially free of ester.

A simplified version of one flow scheme for the production of fatty alcohols is illustrated schematically in Figure 1. A fatty acid or mixture of fatty acids is subjected to esterification in the reactor 1. The product of the esterification reaction is withdrawn in line 2 and passed to vaporiser 3 where it is vaporised before being passed in line 4 to the hydrogenation reactor 5 where hydrogenation to desired alcohol occurs. The crude alcohol product generally has a residual alkyl ester content of about 2 to about 5 wt%. Although higher conversions may be achievable, this is coupled with a significant reduction in yield.

As discussed above, any residual ester can be particularly difficult to separate from the product alcohol and its presence can render the product of unacceptable purity for end users if the amount present is greater than about 0.15%. To address this, the product of the hydrogenation is then fed in line 6 to a wax ester reactor 7 where it is reacted in the presence of a liquid titania catalyst that is added in line 8. Here the residual ester, which is generally a methyl ester, is reacted with the product alcohol to form a wax ester via a homogeneously catalysed transesterification mechanism.

The product of the reaction is then passed in line 9 to the alcohol refining column 10 where the product alcohols can be separated readily from wax ester by conventional distillation. Product alcohols are removed in line 11. Lights are removed overhead in line 12 together with an alkane purge.

The residual wax ester could simply be removed. However, this would represent a loss to the economics of the process. The residual wax ester and the titania catalyst are therefore removed in line 13 and passed to a wax ester reversion reactor 14 where

they are reacted with dry alcohol, such as methanol, added in line 15, in high molar excess. The wax ester is reversed back to the ester, such as the methyl ester, and product alcohol. The stream from the reversion reactor is then fed in line 16 to the vaporiser 3 where it is vaporised to separate the alcohol and the alkyl ester from the titania catalyst. A purge of heavies, including the titania catalyst, is removed from the vaporiser in line 17.

Although this arrangement does offer certain advantages over prior art process, several problems are encountered. First a liquid titinate catalyst is used in the reaction to form the wax ester. Whilst this catalyst is satisfactory in catalysing the reaction, it can become hydrolysed in the refining column 10 or in the reversion reactor 14. The hydrolysis is promoted by the presence of any water and although it is dry alcohol that is added to the reversion reactor 14 in line 15, it will still contain small amounts of water. If the catalyst is hydrolysed, TiO_2 can be deposited in the reversion reactor or the ester vaporiser. This is a problem as it requires the system to be shut down periodically so that the deposited TiO_2 can be removed. Even prior to the point at which shut down must occur to remove the deposited TiO_2 its build-up can lead to poor performance as the optimum flow paths become disturbed.

A further problem is that the reversion of wax ester to lower alcohol esters and the desired product alcohols can lead to a higher than desired alkane content in the crude alcohol product due to the recycle of alcohols in the reversion loop. This represents a reduction in overall process efficiency.

A still further problem relates to the lower alkanol added to the reversion reactor 14. This has to be essentially water free to reduce the hydrolysis issues. The need to use water free alkanol increases the costs of the reaction.

When the titanium catalyst has been hydrolysed it can no longer act to catalyse the transesterification of the wax ester to the lower alkyl ester and hence the conversion rate drops as hydrolysis occurs. If this reaction does have a poor conversion rate then the wax ester will not be reverted and will be lost from the process in the heavies purge taken from the vaporiser. This leads to a reduction in overall process efficiency.

2511

A further problem relates to the alkane make. Alkane is a by-product which is made across the hydrogenation reactor. As the heavies build so does the temperature required to vaporise the liquids and hence so does the temperature of the hydrogenation catalyst. This can lead to higher alkane make and hence loss of feed efficiency.

The growth in demand for naturally derived detergent range alcohols such as that derived from coconut or palm kernel oils has driven a desire to provide an improved process which addresses some, and preferably all, of the above problems.

It has now been found that the use of a solid transesterification catalyst in the wax ester reactor enables the flow sheet to be altered to use a liquid phase hydrogenation on the bottom stream from the alcohol refining. By this means any unconverted ester present as wax ester in the refining zone bottom stream can be converted to product alcohol and then be returned to the distillation zone for recovery. In addition, the heavies can be removed from the liquid phase hydrogenation step.

Thus according to the present invention there is provided a process for the production of fatty alcohol or alcohols comprising:

- (a) subjecting a fatty acid or fatty acid mixture to esterification with a lower alkanol in an esterification reactor maintained under esterification conditions to form a stream comprising the corresponding lower alkyl ester or esters;
- (b) vaporising the stream from step (a);
- (c) subjecting the vaporised stream of step (b) to hydrogenation in a first hydrogenation zone operated under hydrogenation conditions to form a stream comprising fatty alcohol or alcohols and an amount of unconverted lower alkyl ester or esters;
- (d) subjecting the stream from step (c) to transesterification in a wax ester reactor maintained under transesterification conditions in the presence of a solid transesterification catalyst thereby to convert at least a portion of the lower alkyl fatty acid ester by ester interchange with a corresponding

8412

- amount of fatty alcohol or alcohols to lower alkanol and to a wax ester or esters derived from a fatty alcohol and a fatty acid;
- (e) separating fatty alcohol or fatty alcohols and wax ester or wax esters of step (d) by distillation to yield a fatty alcohol or alcohols product and a stream comprising wax ester or esters;
 - (f) passing said stream comprising wax ester or esters to a second hydrogenation zone operating under conditions to effect hydrogenation in the liquid phase to revert the wax ester or esters to fatty alcohol or alcohols; and
 - (g) returning the fatty alcohol or alcohols to the separation step (e).

In one arrangement a heavies purge may be removed from the second hydrogenation zone. This purge may be passed to the vaporiser so that any product alcohol in the purge may be recovered.

The use of a solid transesterification catalyst in the wax ester reactor of step (d) and a liquid phase hydrogenation in step (f) allows at least a portion of any unreacted ester or esters from the hydrogenation step (c), and preferably all of any unreacted ester or esters from the hydrogenation step (c), to be converted into a wax ester or esters so that the ester or esters is not removed with the product alcohol or alcohols from the distillation step and then reverts the stream recovered from the distillation zone comprising the wax ester or esters to fatty alcohol or alcohols which can be recycled to the separating step (e). It should however be understood that the wax ester or esters stream recovered from the column bottoms of the refining step may comprise some fatty alcohol or alcohols.

This process of the present invention offers various advantages. One benefit is that the make of alkane is minimised. In addition the wax ester or esters formed is free of metal and can readily be reverted by liquid phase hydrogenation. A particularly important benefit of this process is that the use of solid catalyst in the wax ester reactor means that TiO_2 deposits are not formed in the reactors. A still further advantage is that a lower amount of heavies needs to be purged thereby minimising the losses from the system.

The term "fatty alcohol" means a linear alkanol containing from about 6 to about 26 carbon atoms. Preferred fatty alcohols contain from about 10 to about 20 carbon atoms. Thus in a preferred arrangement, the present invention relates to a process for the production of detergent fatty alcohols. Typical detergent fatty alcohols include hexanol, octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1-octadecenol and the like, and mixtures thereof.

The term "lower alkyl" means C_1 - to C_4 -alkyl, including methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, iso-butyl and sec-butyl. The preferred lower alkyl radical is methyl. Similarly the term "lower alkanol" embraces C_1 to C_4 alkanols, including methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, and sec-butanol. Methanol is the preferred lower alkanol.

By the term "fatty acids" we mean linear saturated, unsaturated or polyunsaturated aliphatic acids, such as linear alkyl, alkenyl, or hydroxyalkenyl carboxylic acids containing from about 6 to about 26 carbon atoms, preferably about 10 to about 20 carbon atoms. Examples of such fatty acids are decanoic acid (capric acid), dodecanoic acid (lauric acid), tetradecanoic acid (myristic acid), pentadecanoic acid, hexadecanoic acid (palmitic acid), heptadecanoic acid (margaric acid), octadecanoic acid (stearic acid or isostearic acid), octadecenoic acids (oleic acid, linoleic acid or linolenic acid), hydroxyoctadecenoic acid (ricinoleic acid), eicosanoic acid (arachidic acid) and docosanoic acid (behenic acid). Mixtures of fatty acids are of especial importance as raw materials from which the lower alkyl fatty acid esters used as starting material in the hydrogenation step are prepared. Such mixtures of acids can be obtained by hydrolysis of naturally occurring triglycerides such as coconut oil, rape seed oil, palm oils, tallow, lard and fish oils. If desired, such mixtures of acids can be subjected to distillation to remove lower boiling acids having a lower boiling point than a chosen temperature and thus produce a "topped" mixture of acids, or to remove higher boiling acids having a boiling point higher than a second chosen temperature and thus produce a "tailed" mixture of acids, or to remove both lower and higher boiling acids and thus produce a "topped and tailed" mixture of acids.

In a preferred process of the present invention esterification of the fatty acid or fatty acid mixture with the lower alkanol (e.g. methanol) is effected by a procedure in

which the fatty acid or fatty acid mixture and lower alkanol are passed in countercurrent flow through a column reactor provided with a plurality of esterification trays mounted one above another, each adapted to hold a predetermined liquid volume and a charge of solid esterification catalyst thereon, liquid downcomer means associated with each esterification tray adapted to allow liquid phase to pass down the column reactor from that esterification tray but to retain solid esterification catalyst thereon, and vapour upcomer means associated with each esterification tray adapted to allow vapour to enter that esterification tray from below and to agitate the mixture of liquid and solid esterification catalyst on that tray, in which the fatty acid or fatty acid mixture is supplied in liquid phase to the uppermost one of said plurality of esterification trays whilst the lower alkanol is supplied in vapour form beneath the lowermost one of said plurality of esterification trays, in which vapour comprising lower alkanol and water of esterification is recovered from an upper part of the column reactor, and in which a lower alkyl fatty acid ester or ester mixture is recovered from a lower part of the column reactor.

In such a procedure the water content of the lower alkanol vapour supplied to the column reactor should be less than about 5 mole % and the number of esterification trays and the reaction conditions should be selected so that the stream of lower alkyl fatty acid ester or esters has a low acid content of less than about 1 mole %, calculated on a lower alkanol free basis, and an ester content, also expressed on an alkanol free basis, of at least about 99 mole %.

The process of the invention utilises the vaporious stream of the lower alkanol to carry away water of esterification produced in the esterification reactor but without carrying with it significant quantities of the fatty acid or acids or of the lower alkyl fatty acid ester or esters.

Any suitable reaction conditions can be used for the esterification in the esterification reactor. The esterification conditions used in the column reactor will normally include use of elevated temperatures up to about 160°C, for example a temperature in the range of from about 80°C to about 140°C, preferably in the range of from about 100°C to about 125°C. Such operating temperatures will be determined by factors such as the thermal stability of the esterification catalyst, the kinetics of the

esterification reaction and the vapour temperature of the lower alkanol fed to the base of the column reactor at the relevant inlet pressure. Typical operating pressures at the vapour inlet of the column reactor range from about 0.1 bar to about 25 bar. A liquid hourly space velocity through the column reactor in the range of from about 0.1 hr^{-1} to about 10 hr^{-1} , typically from about 0.2 hr^{-1} to about 5 hr^{-1} , or about 2 hr^{-1} may be used.

The fatty acid or fatty acid mixture is supplied in liquid form to an upper part of the column reactor or in admixture with lower alkanol, in solution in recycled ester product, or in solution in an inert solvent or diluent therefor. It is possible to pre-react the lower alkanol and the fatty acid or fatty acid mixture prior to introduction to the column reactor. The resulting reaction mixture contains a mixture of lower alkyl fatty acid ester or ester mixture, water, and lower alkanol.

Generally a vaporous mixture exits the column reactor as an overhead product. Provision may be made for scrubbing such vaporous mixture with lower alkanol in liquid form in order to wash traces of fatty acid ester and of fatty acid back into the column reactor. This overhead product from the column reactor can be condensed and treated in known manner to separate its constituents, the recovered water of esterification being rejected and the lower alkanol being recycled for re-use in as dry a form as is practicable within the relevant economic constraints. The lower the water content of the lower alkanol vapour that is supplied to the lowermost one of said esterification trays, the further towards 100% conversion to ester the esterification equilibrium reaction can be driven and the lower the residual acidity of the ester containing product recovered from the bottom of the column reactor will be. However, a balance may often have to be struck between the cost of providing, for example, a substantially dry lower alkanol for vaporisation into the column reactor, on the one hand, and the cost of providing and operating any additional downstream processing facilities that may be required to upgrade the ester product to the required quality if a less dry alkanol is used. This will vary from lower alkanol to lower alkanol and will depend upon the interaction between water and lower alkanol (e.g. azeotrope formation) and its effect upon alkanol/water separation. In any case, the water content of the lower alkanol vapour supplied to the reactor is less than about 5 mole%, and even more preferably is less than about 1 mole%.

The column reactor has a plurality of esterification trays. Although two or three trays may suffice in some cases, it will typically be necessary to provide at least about 5 up to about 20 or more esterification trays in the column reactor. Typically each esterification tray is designed to provide a residence time for liquid on each tray of from about 1 minute up to about 120 minutes, preferably from about 5 minutes to about 60 minutes.

A catalyst will generally be used for the esterification and this will generally be a solid catalyst. The solid esterification catalyst may be a granular ion exchange resin containing SO_3H and/or COOH groups. Macroreticular resins of this type are preferred. Examples of suitable resins are those sold under the trade marks "Amberlyst", "Dowex", "Dow" and "Purolite", such as Amberlyst 13, Amberlyst 66, Dow C351 and Purolite C150.

Different solid esterification catalysts may be used on different trays of the column reactor. Moreover different concentrations of solid esterification catalyst can be used on different trays.

The charge of solid particulate or granular esterification catalyst on each tray is typically sufficient to provide a catalyst to liquid ratio on that tray corresponding to a resin concentration of at least about 0.2% w/v for example, a resin concentration in the range of from about 2% w/v to about 20% w/v, preferably 5% w/v to 10% w/v, calculated as dry resin. Sufficient catalyst should be used to enable equilibrium or near equilibrium conditions to be established on the tray within the selected residence time at the relevant operating conditions. On the other hand not so much catalyst should be used on each tray that it becomes difficult to maintain the catalyst in suspension in the liquid on the tray by the agitation produced by the upflowing vapour entering the tray from below. For a typical resin catalyst a resin concentration in the range of from about 2% v/v to about 20% v/v, preferably 5% v/v to 10% v/v may be used.

The particle size of the catalyst should be large enough to facilitate retention of the catalyst on each tray by means of a screen or similar device. However, as larger

89 178

catalyst particle sizes are more difficult to maintain in suspension and have lower geometrical surface area per gram, it is expedient to use not too large a catalyst particle size. A suitable catalyst particle size is in the range of from about 0.1 mm to about 5 mm.

Whilst a catalyst will generally be used for the esterification reaction, in one arrangement it may be autocatalysed.

One or more wash trays may be provided above the esterification trays in order to prevent loss of product, solvent and/or reagents from the column reactor.

In the first hydrogenation zone of the process of the invention the lower alkyl fatty acid ester or esters are hydrogenated under vapour phase hydrogenation conditions in which the composition of the gas stream is selected so that at all times the material in contact with the hydrogenation catalyst is above the dew point, preferably at least about 5°C above the dew point. Typical vapour phase hydrogenation conditions include use of temperatures of up to about 260°C, such as temperatures in the range of from about 140°C to about 240°C, and pressures in the range of from about 5 bar to about 100 bar. Typically the hydrogen:ester mole ratio in the vaporous feed to the hydrogenation zone is at least about 100:1 up to about 2000:1 or more.

Suitable hydrogenation catalysts include ester hydrogenation catalysts such as reduced copper oxide-zinc oxide catalysts such as those described in GB2116552 and WO82/03854, and copper chromite, and promoted copper chromite catalysts. The preferred catalysts are reduced copper oxide-zinc oxide catalysts of the type disclosed in GB2116552 and WO82/03854. Such catalysts include reduced mixtures of copper oxide and zinc oxide derived from mixtures comprising, before reduction, (a) from about 10 to about 70 percent by weight CuO and about 90 to about 30 percent by weight ZnO, (b) from about 65 to about 85 percent by weight CuO and about 15 to about 35 percent by weight ZnO, and (c) from about 40 to about 50 percent by weight each of CuO and ZnO and 0 to 20 percent by weight of alumina. The preferred copper chromite catalysts are those containing from about 25 to about 45 percent by weight of copper and from about 20 to about 35 percent by weight of chromium, calculated as metal.

The hydrogenation mixture obtained by hydrogenating a lower alkyl fatty acid ester or mixture of esters contains, in addition to a fatty alcohol or fatty alcohol mixture, also lower alkanol, such as methanol. The lower alkanol is separated by any suitable means, such as by distillation in one or more stages, from the fatty alcohol or alcohols to yield a fatty alcohol fraction suitable for use in the process of the invention. Such a fatty alcohol fraction typically contains, besides possibly a minor molar amount of methanol or other lower alkanol, usually less than about 5 mole%, a major molar amount of a fatty alcohol or alcohols, usually about 90 mole% or more, and a minor molar amount of unreacted lower alkyl fatty acid ester or esters, usually from about 0.5 mole% up to about 5 mole%.

In the first hydrogenation step of the process of the invention vapour phase conditions are used. In order to maintain all components in the vapour phase two important factors are (a) the hydrogen:ester molar ratio of the vaporous mixture to the hydrogenation zone and (b) the temperature thereof. In general, the higher the molecular weight of the lower alkyl fatty acid ester is, the less volatile it is and the higher its boiling point. Hence, for example, when using methyl laurate as a feedstock to the hydrogenation zone, a lower hydrogen:ester molar ratio and a lower inlet temperature to the hydrogenation zone can be used than when a higher boiling ester, such as methyl stearate, is to be hydrogenated. In practice a plant operator may wish to have the freedom to operate the process using fatty acids derived from different sources at different times. For example, he may wish to operate at different times using fatty acids from any of the common sources, such as tallow, lard, fish oil, coconut oil, rape seed oil or palm oil. A plant capable of handling such a range of acid feedstocks must be capable of hydrogenating the highest boiling methyl or other lower alkyl ester of a fatty acid that is likely to be used. Hence it must have an ester vaporisation section that can operate over a range of H_2 :ester molar ratios and that can deliver to the hydrogenation zone a vaporous inlet mixture at the appropriate temperature, i.e. a higher inlet temperature and a higher H_2 :ester molar ratio for methyl stearate, for example, than for methyl laurate.

The hydrogenation zone may comprise a single reactor operated under adiabatic conditions and containing a single bed of an ester hydrogenation catalyst, such as

copper chromite or a reduced CuO-ZnO catalyst. In this case, however, the bed of catalyst must be sized so as to enable hydrogenation to be completed so far as possible by a single passage of the vaporous mixture therethrough at the design feed rate when operating at the lowest design temperature. In addition provision has to be made in designing the plant for any catalyst deactivation that may occur with ageing of the catalyst. If this approach is adopted then, with a catalyst charge that is sized for operation at a temperature suitable for a relatively low boiling ester, such as methyl laurate, it will be understood that, at the higher operating temperatures and higher hydrogen:ester molar ratios needed to maintain a high boiling ester, such as methyl stearate, in the vapour phase, hydrogenation occurs faster so that it is mainly the front end of the catalyst bed that is playing a part in the hydrogenation reactor, whilst the back end of the catalyst bed plays essentially no part. A disadvantage of this design approach is that, when operating with a high boiling ester, such as methyl stearate, the hot reaction mixture remains in contact with the catalyst for a significant time at the back end of the catalyst bed, although the hydrogenation reaction has effectively gone to completion, with the result that the conversion to by-products is correspondingly higher.

To address this, the first hydrogenation zone may have a plurality of beds, or sections of catalyst bed, of hydrogenation catalyst arranged in series which can be brought into use as required. In one arrangement the first hydrogenation zone has a main inlet and a main outlet, a plurality of beds of hydrogenation catalyst in the path of gas flowing between the main inlet and the main outlet, and one or more secondary flow connections each located between a respective pair of catalyst beds. The vaporous mixture containing hydrogen and lower alkyl fatty acid ester can be fed to the hydrogenation reactor by means of the main inlet whilst the reaction product is withdrawn either via the main outlet, so that all of the catalyst beds are used, or via one of the secondary flow connections, so that one or some only of the catalyst beds is or are used, depending upon the volatility of the ester, and hence upon the hydrogen:ester molar ratio and the inlet temperature of the vaporous mixture. Alternatively the reaction mixture can be withdrawn from the main outlet whilst the vaporous mixture is fed to one of the secondary flow connections. Any catalyst beds which are not in active use are maintained under an appropriate pressure of hydrogen.

27/20

In this way the plant operator can readily select the appropriate number of beds of catalyst to suit the nature of the fatty acid feedstock currently being used.

The product of the hydrogenation is then passed to a wax ester reactor where transesterification to the wax ester occurs. The reaction is carried out in the presence of a solid transesterification catalyst. Any suitable transesterification catalyst may be used. Suitable catalysts include titanium silicate, cationic resins, zinc lanthanides, tungsten oxide on silica, zirconium sulphide, titanium based catalysts supported on cerium oxide or magnesium oxide. Further examples of suitable catalysts include "Amberlyst 15", "Amberlyst 16" or in the acid ($R-SO_3H$) and salt ($R-SO_3Na$) form of a sulphonic group or a carboxylic acid group. Further examples of suitable catalysts can be found in 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, and WO06/013080 which are incorporated herein by reference.

The transesterification conditions will, to a large extent, depend upon the catalyst chosen. In one arrangement it may be carried out at a temperature of from about $150^{\circ}C$ to about $250^{\circ}C$. A pressure in the range of from about 2 psia to about 100 psia may be used with a pressure in the region of about 5 psia to about 50 psia being particularly useful. In one arrangement the catalyst may be in a fixed bed with a residence time of about 1 to about 5 hours.

The distillation of the substantially lower alkanol free mixture to yield a product alcohol stream and a distillation residue and optionally with lights removal, is normally effected at or near atmospheric pressure or below, for example at a pressure in the range of from about 0.005 bar to about 1.2 bar. The reactor in which the distillation occurs may be of any suitable configuration.

The crude product liquid containing fatty alcohols, wax esters, catalyst and impurities will generally be passed to a refining column. The refining column will be operated under any

23 21

suitable conditions. In one arrangement, the column operates under a vacuum at about 0.03 bara and uses structured packing. In one arrangement the middle sections of the column may contain a divided wall to separate the feed and product draws.

A purge stream may be removed as a liquid overhead product. This stream will contain light impurities such as alkane by-products from the hydrogenation. Alkanol and other non-condensables present in the refining column feed may be removed in the vapour stream to the vacuum system. This vacuum system will generally provide the required vacuum for the column and may also be used to condense the alkanol rich vent from the transesterification reactor. In one arrangement, the overheads from the refining column may be condensed in two stages with both exchangers providing reflux to the column. Product alkanols will generally be removed as a side draw.

The distillation residue is subjected to liquid phase hydrogenation in a second hydrogenation zone. The wax esters are hydrogenated on a fixed bed of catalyst typically consisting of components such as copper or copper-chromium oxide with secondary components such as zinc, aluminium, iron, silicon, and alkaline earth elements. The hydrogenation will be carried out at any suitable conditions. In one arrangement, the temperature will be from about 180°C to about 220°C and a hydrogen pressure of from about 40 to about 100bar.

The present invention will now be described by way of example with reference to the accompanying figures in which:

Figure 1 is a schematic representation of a process according to the prior art; and

Figure 2 is a schematic representation of the process of the present invention.

It will be understood by those skilled in the art that the drawings are diagrammatic and that further items of equipment such as reflux drums, pumps, vacuum pumps, temperature sensors, pressure sensors, pressure relief valves, control valves, flow controllers, level controllers, holding tanks, storage tanks, and the like may be required in a commercial plant. The provision of such ancillary items of equipment forms no part of the present invention and is in accordance with conventional chemical engineering practice.

24 22

A simplified version of a flow scheme of the present invention is illustrated schematically in Figure 2. A fatty acid or mixture of fatty acids is subjected to esterification in the reactor 21. The product of the esterification reaction is withdrawn in line 22 and passed to vaporiser 23 where it is vaporised. A purge of heavies may be removed in line 28. The vaporised stream is passed in line 24 to the hydrogenation reactor 25 where hydrogenation to the desired alcohol occurs. The crude alcohol product generally has a residual lower alkyl ester content of about 2 to about 5 wt %. Although higher conversions may be achievable, this is coupled with a significant reduction in yield.

As discussed above, any residual ester can be particularly difficult to separate from the product alcohol and its presence can render the product of unacceptable purity for end users if the amount present is greater than about 0.15%. To address this, the product of the hydrogenation is then fed in line 26 to a wax ester reactor 27 where it is reacted in the presence of a solid transesterification catalyst. Here the residual ester, which is generally a methyl ester, is reacted with the product alcohol to form a wax ester via a heterogeneously catalysed transesterification mechanism.

The product of the reaction is then passed in line 29 to the alcohol refining column 30 where the product alcohols can be separated readily from wax ester by conventional distillation. Product alcohols are removed in line 31. Lights are removed overhead in line 32 together with an alkane purge.

The residual wax ester could simply be removed. However, this would represent a loss to the economics of the process. The residual wax ester are therefore removed in line 33 and passed to a liquid hydrogenation zone 34 which may be passed to vaporiser 23 to recover any product alcohol. Here the wax ester is converted to product alcohols. The stream 36 from the hydrogenation zone 34 is returned to the alcohol refining column 30. A purge 35 may also be taken from the hydrogenation zone 34.

The present invention will now be described with reference to the following examples.

2/13

Example 1

A standard 300 ml autoclave with a bottom drain point was assembled, with a sample bomb to allow the addition of liquid at operating temperature and pressure. Also a static catalyst basket was fashioned to allow the solid catalyst titania on silica (TiS) known as catalyst-1 to be held in the liquid contents of the autoclave.

2g of the catalyst-1 was added to the basket and 200mls of 1-dodecanol (157.9g ex Aldrich) was added to the vessel. The autoclave was heated to 215°C over 1 hour and 2g of methyl laurate (ex Aldrich) added via the sample bomb which had been pressurised with nitrogen. The excess nitrogen pressure was then vented and the autoclave sealed. The contents were then sampled with time via the bottom drain valve after first taking a small purge.

Examples 2 to 6

Repeat tests were then performed using the same catalyst charge. Example 2 was identical to Example 1 to check for gross deactivation. Examples 3 and 4 used double the methyl laurate concentration, Example 5 decreased the stirrer speed to check for mass transfer limitations and Examples 4, 5 and 6 had 4 wt% methanol added to the initial pot contents. Example 6 was performed at pressure (52psig)

Tables 1-6 show the progress of the reaction with time.

Table 1 – Example 1

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
0	0
5	2.75
10	8.26
15	11.93
30	25.69
60	44.04
1440	100

24

Table 2 -- Example 2

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
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

Table 3 -- Example 3

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
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

Table 4 -- Example 4

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
0	0
15	11.18
30	31.37
60	63.55
90	83.06
125	91.38
185	94.07
240	94.32

27/11/15

1260	94.54
------	-------

Table 5 – Example 5

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
0	0
15	14.45
30	33.04
60	64.79
90	82.18
120	87.98
180	89.9

Table 6 – Example 6

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
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

Example 7

192 g dodecanol (C₁₂ - OL) and 8 g methyl laurate (MeL) were charged to a 500 mL round-bottomed flask, nitrogen purged and heated to the desired reaction temperature, at which point 20 g catalyst was added and the reaction flask sampled periodically. Methanol was continuously removed from the mixture by means of an overheads condenser.

Methyl laurate removal test using TiS catalyst. Conditions: 170°C, 100rpm stirrer, under N₂. Details are set out in Table 7

28/26

Table 7

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
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

Example 8

Transesterification testwork that required elevated pressure was undertaken in a 300 mL static basket autoclave with a gas-induction impeller. Catalyst was nominally charged to the shell of the static basket and the autoclave fitted with an overhead condenser to remove methanol from the reactor. 15 g of catalyst was charged to the basket along with 144 g C₁₂ - OL and 6 g MeL and the autoclave nitrogen blanketed. Reaction time started when the autoclave reached the desired reaction temperature and periodic samples taken *via* a dip tube.

Methyl laurate removal test using TiS. Conditions: 170°C, 250rpm stirrer, under 50psig H₂. Details are set out in Table 8

Table 8

Time (mins)	C ₁₂ Ester Conversion (wt%)
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

22/9/25

Examples 9 and 10

192g dodecanol and 1 g catalyst were charged in a 500 mL multi-neck flask with overhead stirrer, condenser and liquid thermocouple (standard transesterification glassware setup) and heated up to 180°C under a nitrogen atmosphere and stirred at 300 rpm. When it had reached the desired temperature, 8 g methyl laurate was quickly added and the test started. A sample was taken shortly after addition of methyl laurate ($T = 0$), thereafter samples were taken every 15 minutes for the first hour, then every half hour, hourly and every four hours until >95% conversion was reached. Samples were analysed by GC.

In Example 9 the catalyst was Ti/Ce and in Example 10 the catalyst was Ti/Mg.

The results of Example 9 are summarised in Table 9.

Table 9

Time, min.	MeOH, wt%	C12 OL, wt%	C12 Ester, wt%	C24 Wax ester, wt%
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	6.216
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

3/20

In Example 9, the catalyst reached >95% (95.26%) conversion after $T = 300$. Only one run was performed and no repeats.

The results of Example 10 are summarised in Table 10.

Table 10

Time, min.	MeOH, wt%	C12 OL, wt%	C12 Ester, wt%	C24 Wax ester, wt%
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	91.790	0.040	6.651
1200	0.052	91.796	0.030	6.611

The catalyst of Example 10 reached ~95% conversion (94.88%) after $T = 300$. Only one run was performed, no repeats.

Claims

1. A process for the production of fatty alcohol or alcohols comprising:
 - (a) subjecting a fatty acid or fatty acid mixture to esterification with a lower alkanol in an esterification reactor maintained under esterification conditions to form a stream comprising the corresponding lower alkyl ester or esters;
 - (b) vaporising the stream from step (a);
 - (c) subjecting the vaporised stream of step (b) to hydrogenation in a first hydrogenation zone operated under hydrogenation conditions to form a stream comprising fatty alcohol or alcohols and an amount of unconverted lower alkyl ester or esters;
 - (d) subjecting the stream from step (c) to transesterification in a wax ester reactor maintained under transesterification conditions in the presence of a solid transesterification catalyst thereby to convert at least a portion of the lower alkyl fatty acid ester by ester interchange with a corresponding amount of fatty alcohol or alcohols to lower alkanol and to a wax ester or esters derived from a fatty alcohol and a fatty acid;
 - (e) separating fatty alcohol or fatty alcohols and wax ester or wax esters of step (d) by distillation to yield a fatty alcohol or alcohols product and a stream comprising wax ester or esters;
 - (f) passing said stream comprising wax ester or esters to a second hydrogenation zone operating under conditions to effect hydrogenation in the liquid phase to revert the wax ester or esters to fatty alcohol or alcohols; and
 - (g) returning the fatty alcohol or alcohols to the separation step (e).
2. A process according to Claim 1 wherein a heavies purge is removed from the second hydrogenation zone and optionally passed to the vaporiser in which step (b) occurs.
3. A process according to Claim 1 or 2 wherein the fatty alcohol contains from about 6 to about 20 carbon atoms.

3/2/80

4. A process according to any one of Claims 1 to 3 wherein the esterification reactor is a column reactor and esterification of the fatty acid or fatty acid mixture with the lower alkanol is effected by passing the fatty acid or fatty acid mixture and lower alkanol in countercurrent flow through the column reactor.
5. A process according to Claim 4 wherein the column reactor is provided with: a plurality of esterification trays mounted one above another, each adapted to hold a predetermined liquid volume and a charge of solid esterification catalyst thereon; liquid downcomer means associated with each esterification tray adapted to allow liquid phase to pass down the column reactor from that esterification tray but to retain solid esterification catalyst thereon; and vapour upcomer means associated with each esterification tray adapted to allow vapour to enter that esterification tray from below and to agitate the mixture of liquid and solid esterification catalyst on that tray.
6. A process according to any one of Claims 1 to 5 wherein the temperature of the esterification in the esterification reactor is up to about 160°C, or from about 80°C to about 140°C, or from about 100°C to about 125°C.
7. A process according to any one of Claims 1 to 6 wherein the pressure at a vapour inlet of the esterification reactor is from about 0.1 bar to about 25 bar.
8. A process according to any one of Claims 1 to 7 wherein the liquid hourly space velocity through the esterification reactor is from about 0.1 hr⁻¹ to about 10 hr⁻¹, or from about 0.2 hr⁻¹ to about 5 hr⁻¹ or about 2 hr⁻¹.
9. A process according to any one of Claims 1 to 8 wherein the esterification is carried out in the presence of a solid esterification catalyst comprising a granular ion exchange resin containing SO₃H and/or COOH groups.
10. A process according to any one of Claims 1 to 9 wherein the hydrogenation conditions in the first hydrogenation zone are such that material in contact with a hydrogenation catalyst is above the dew point.

3/8 31

11. A process according to any one of Claims 1 to 10 wherein a catalyst present in the first hydrogenation zone is selected from reduced copper oxide-zinc oxide catalysts, copper chromite, and promoted copper chromite catalysts.
12. A process according to any one of Claims 1 to 11 wherein the temperature in the first hydrogenation zone are up to about 260°C, or from about 140°C to about 240°C.
13. A process according to any one of Claims 1 to 12 wherein the pressure in the first hydrogenation zone is from about 5 bar to about 100 bar.
14. A process according to any one of Claims 1 to 13 wherein the hydrogen:ester mole ratio in the vaporous feed to the first hydrogenation zone is at least about 100:1 up to about 2000:1 or more.
15. A process according to any one of Claims 1 to 14 wherein the transesterification is carried out in the presence of a solid transesterification catalyst selected from titanium silicate, cationic resins, zinc lanthanides, tungsten oxide on silica, zirconium sulphide, titanium based catalysts supported on cerium oxide or magnesium oxide.
16. A process according to any one of Claims 1 to 15 wherein the transesterification is carried out at a temperature of from about 150°C to about 250°C.
17. A process according to any one of Claims 1 to 16 wherein the transesterification is carried out at a pressure of from about 5 psig to about 100 psig.
18. A process according to any one of Claims 1 to 17 wherein the transesterification is carried out in the presence of a catalyst in a fixed bed with a residence time of about 1 to about 5 hours.
19. A process according to any one of Claims 1 to 18 wherein the distillation is carried out at a pressure of from about 0.005 bar to about 1.2 bar.

3A 32

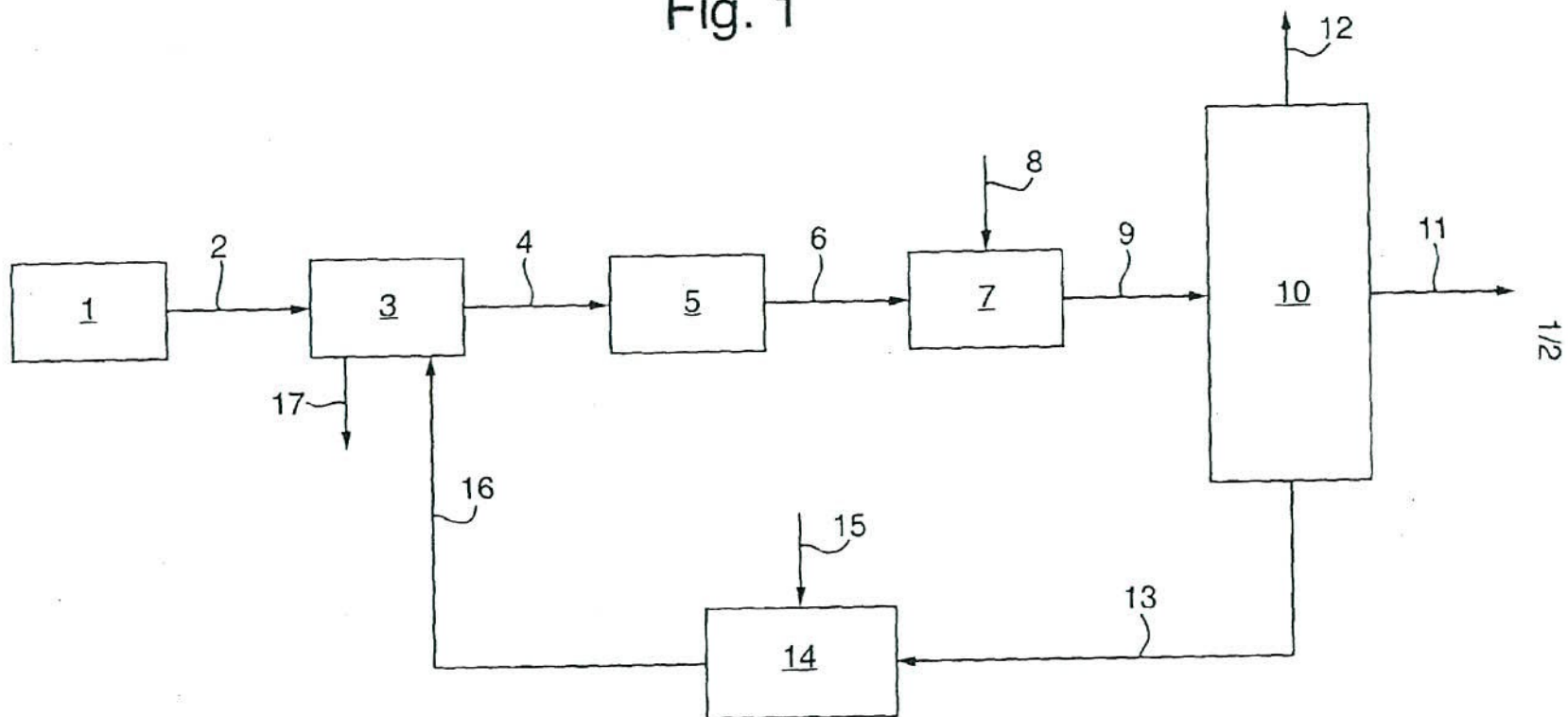
20. A process according to any one of Claims 1 to 19 wherein a catalyst is present in the second hydrogenation zone selected from catalysts consisting of copper or copper-chromium oxide with zinc, aluminium, iron, silicon, or alkaline earth elements.
21. A process according to any one of Claims 1 to 20 wherein the temperature in the second hydrogenation zone is from about 180°C to about 220°C.
22. A process according to any one of Claims 1 to 21 wherein the hydrogen pressure in the second hydrogenation zone is of from about 40 to about 100bar.

37 33

ABSTRACT

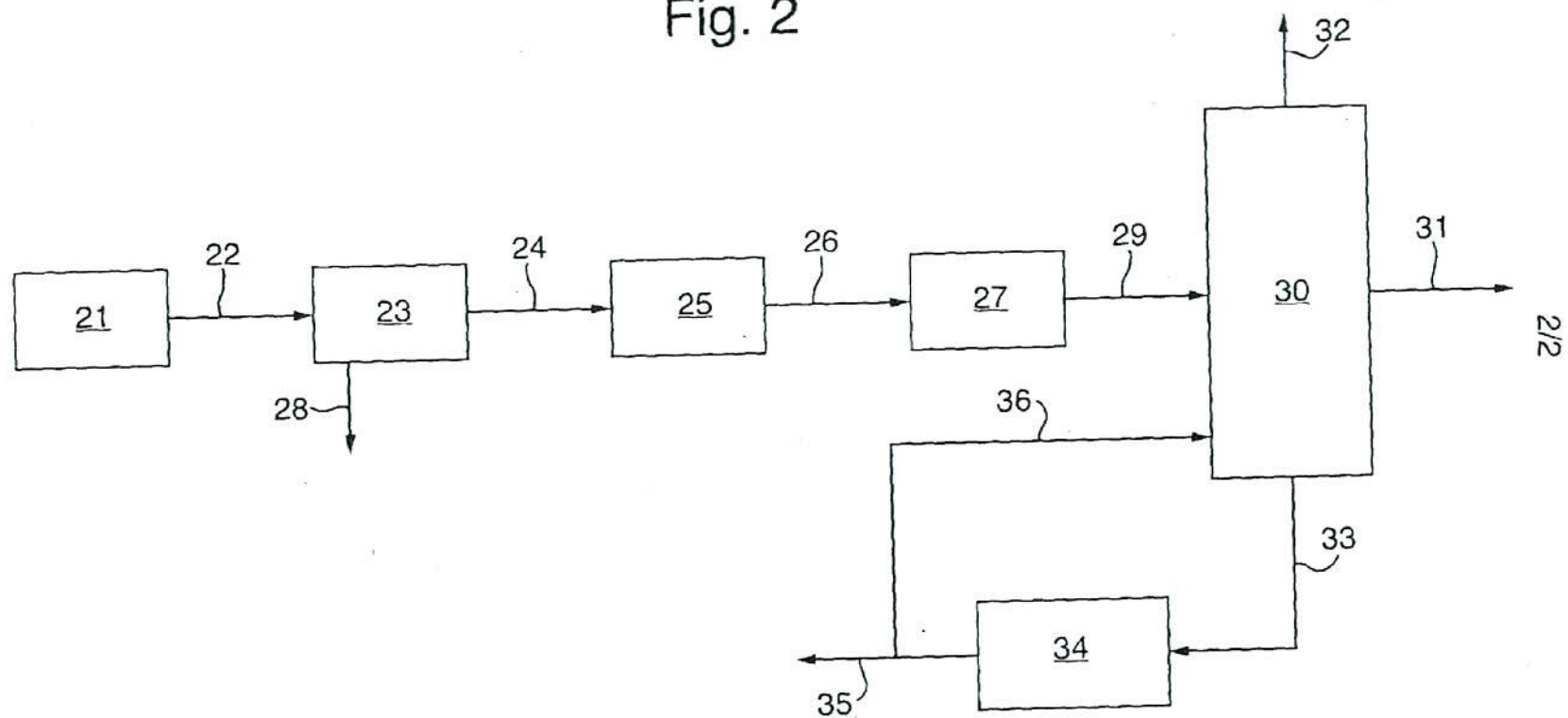
A process for the production of fatty alcohol or alcohols comprising: subjecting a fatty acid or fatty acid mixture to esterification with a lower alkanol in an esterification reactor maintained under esterification conditions to form a stream comprising the corresponding lower alkyl ester or esters; vaporising the stream from step (a); subjecting the vaporised stream of step (b) to hydrogenation in a first hydrogenation zone operated under hydrogenation conditions to form a stream comprising fatty alcohol or alcohols and an amount of unconverted lower alkyl ester or esters; subjecting the stream from step (c) to transesterification in a wax ester reactor maintained under transesterification conditions in the presence of a solid transesterification catalyst thereby to convert at least a portion of the lower alkyl fatty acid ester by ester interchange with a corresponding amount of fatty alcohol or alcohols to lower alkanol and to a wax ester or esters derived from a fatty alcohol and a fatty acid; separating fatty alcohol or fatty alcohols and wax ester or wax esters of step (d) by distillation to yield a fatty alcohol or alcohols product and a stream comprising wax ester or esters; passing said stream comprising wax ester or esters to a second hydrogenation zone operating under conditions to effect hydrogenation in the liquid phase to revert the wax ester or esters to fatty alcohol or alcohols; and returning the fatty alcohol or alcohols to the separation step (e).

Fig. 1



Handwritten signature

Fig. 2



54/16/2

38 36

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-alcanos 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

39/31

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

44-30

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.

4739

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

4240

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.

4/5/11

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

44/12

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.

45
43

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

48/173
1A

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.

47 48 49

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.

68154b

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

49

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

50
19

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 (135.798KPa) hasta cerca de 50 psig (446.062KPa). 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

5/11/10

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 ceca 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

5/17/50

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.

SP 51

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 un 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 ejemplo 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

Tala 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

5/4/52

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

5/5

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

5/10/16
BA

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.

Handwritten signature and number 5.

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

5b
S/A
S/A

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.

5/11/85

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 alanol 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 alanol 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 alanol inferior haciendo pasar el ácido graso o mezcla de ácidos grasos y el alanol 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

6050

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).

6/1/59
180

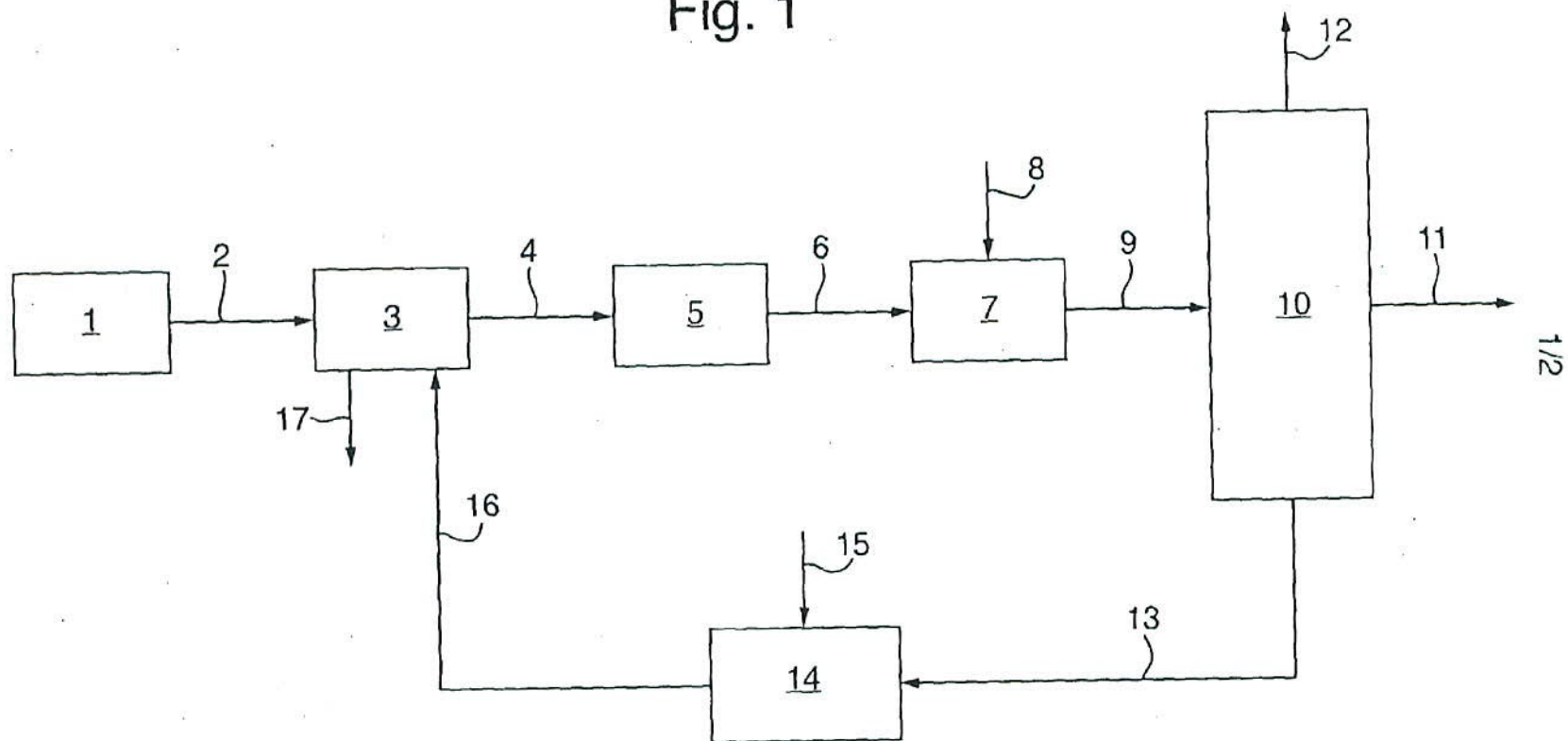
14. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en donde la relación molar de hidrógeno:éster en el vapor alimentado a la primera zona de hidrogenación es de 100:1 a 2000:1 o más.
15. Un proceso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 en donde la transesterificación 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 5psig hasta 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).

60
5/2/18

RESUMEN

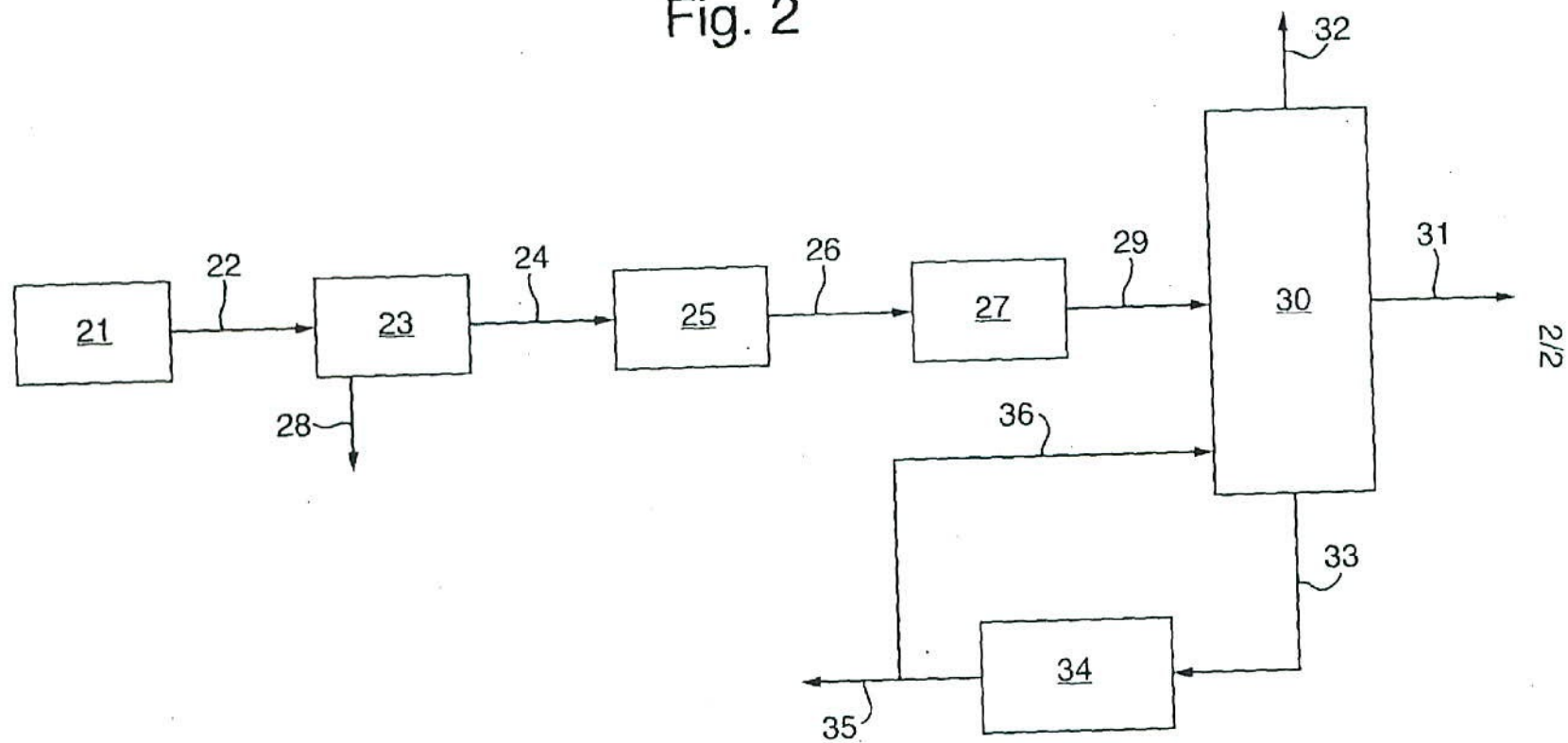
Un proceso para la producción de alcohol o alcoholes grasos que comprende: Someter a esterificación un ácido graso o mezcla de ácidos grasos con un alcohol inferior en un reactor de esterificación mantenido bajo condiciones de esterificación para formar una corriente que comprende el éster o ésteres de alquilo inferior correspondientes; vaporizar la corriente del paso (a); 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; 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 un éster o ésteres de cera derivados de un alcohol graso y un ácido graso; 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; 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 recircular el alcohol o alcoholes grasos al paso de separación (e).

Fig. 1



6361

Fig. 2



6/4/21

63
12

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN ☐ Patente de Invención ☐ Patente modelo de utilidad ☒ PCT	
(21) No. De solicitud		(51) int. Cl:	
(22) Fecha de solicitud		(71) Solicitante (s) Davy Process Technology Limited	
(30) Prioridad		(72) Interventor (es) APPLETON Paul WOOD Michael Anthony WILD Robert	
(31) No. Prioridad	GB1119871.0		
(32) Fecha	Noviembre 17, 2011		
(33) Pais	GB	(74) Apoderado (s) Camilo Alvarez	
(54) Título PROCESO PARA LA PRODUCCION DE ALCOHOLES GRASOS			
Las casillas identificadas con 85, 86 y 87 sólo aplican para PCT			
(85) Fecha limite inicio Fase Nacional Junio 17, 2014			
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud Fecha No. de solicitud PCT PCT/GB2012/052726 Noviembre 1, 2012		(87) Publicación internacional Fecha Mayo 23, 2013 Fecha (dd/mm/aa) No. Publicación WO /2013/072664	
Resumen reivindicación (es): Un proceso para la producción de alcohol o alcoholes grasos que comprende: Someter a esterificación un ácido graso o mezcla de ácidos grasos con un alcanol 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; vaporizar la corriente del paso (a); someter la corriente vaporizada en el paso (b) a hidrogenación en una primera zona de hidrogenación operada bajo condiciones para formar una corriente que comprende alcohol o alcoholes grasos y una cantidad de éster o ésteres de alquilo inferior sin convertir; 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 alcanol inferior o un éster o ésteres de cera derivados de un alcohol graso y un ácido graso; 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; 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 recircular el alcohol o alcoholes grasos al paso de separación (e).			

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 002649

Bogotá D.C., Enero 13 de 2014 - 11:17:25

RECIBIDO DE : CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE

CC 19.219.009

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	452118354	13/01/2014	887.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
				\$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-004783- -00000-0000

Fecha: 2014-01-13 13:14:04
Tra. 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR. NUEVAS CR
Eve: 378 FASE NACIONAL I
Folios: 66

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

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

Enero 13 de 2014 - 11:17:25

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 14 - 002650

Bogotá D.C., Enero 13 de 2014 - 11:17:25

RECIBIDO DE : CAMILO HERNANDO ALVAREZ BERNATE

CC 19.219.009

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	452118354	13/01/2014	887.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
12 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	372.000.00
			\$372.000.00

SON: **TRESCIENTOS SETENTA Y DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-004783- -00000-0000

Fecha: 2014-01-13 13:14:04
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 66

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

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

, Enero 13 de 2014 - 11:17:25

Un (1) ARTE FINAL TAMANO 12 X 12 CMS.

Titulo: Proceso para la Produccion de Alcoholes Grasos
Solicitud Int.: PCT/GB2012/052726
Solicitante: Davy Process Technology Limited
Londres, Gran Bretana

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 ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-004783- -00000-0000

Fecha: 2014-01-13 13:14:04 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Follos: 66

08 (2009-11-18)