

FEB 1955
220200

220200

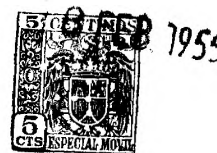


1955

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años
a nombre de CHEMISCHE FABRIK DUREN G.m.b.H. entidad
alemana establecida en Duren/, Alemania, por :
" UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION
DE CARBINOLES "

-o-

Es ya conocido el obtener carbinoles a partir
de ácidos carboxílicos alifáticos presentes en la natu-
raleza o fabricados artificialmente, de sus esteres, p.
e. gliceridos y o alternativamente anhídridos, emplean-
do cromito de cobre como catalizador, con hidrogeno, a
5 presiones y temperaturas elevadas. La hidrogenación



220200

puede llevarse a cabo a este respecto, bien sea intermitente o continuamente, con lo cual, si se controlan cuidadosamente las condiciones de la reacción, se consiguen buenos rendimientos de carboniles. Si bien se ha simplificado ya la obtención del cromito de cobre, si -
5 fue, no obstante, siendo cara. Los gastos de su producción serian de menor importancia, si el cromito de cobre, utilizado como catalizador, tuviera una duración, que, p.e. fuera análoga a la de los catalizadores para
10 el endurecimiento de las grasas, o, si al menos, pudiera ser regenerado con medio simples. Richard F. Warren indica en una publicación de Junio de 1951 en el "Chemical Engineering" pag. 117, para sistemas de explotación, un consumo de catalizador fresco de 1,5%, en relación
15 con el alcohol producido. Paralelamente, empero, se transforma todavia una cantidad desconocida de cromito de cobre agotado. Los gastos del catalizador pueden ascender, de acuerdo con la relación de Warren, hasta la mitad de los gastos totales de explotación. Pueden disminuirse, empleando como materias de partida la hidrogenación esteres cuidadosamente destilados. Con ellos, empero se reduce el rendimiento de la explotación en los gastos de obtención del ester, y además de ello se pierde una parte considerable de espacio para la reacción,
20 cedido a la componente alcoholica del ester. Para la esterificación son indeseables los alcoholes inferiores, por motivos reactivo-cineticos.

Se ha descubierto ahora sorprendentemente, que el cobre por si solo, sin adición alguna de materias



220200

activadoras, resulta un catalizador excelente para la transformación de compuestos carboxi alifáticos de cadena larga de p.e. C_6 para arriba, preferiblemente C_{11} para arriba en los correspondientes carbinoles. Condición para ello, desde luego, es que se disponga del cobre en forma coloidal durante la hidrogenación. Ello se consigue, disolviendo en ácido graso el cobre, especialmente sobre electrolítico o sus compuestos solubles en ácido graso, tales como óxidos, hidrosidos, carbonatos o sales orgánicas de cobre, convenientemente al calor, con preferencia a alrededor de 100 a 140°, y precipitando el cobre, en forma coloidal especialmente activa, mediante calentamiento de las soluciones, p.e. a 150° o más, en presencia de hidrógeno.

Este estado coloidal ha de conservarse durante la hidrogenación, realizándose la hidrogenación en presencia de coloides protectores, tales como esterinas, fosfatidos, albuminas, mucosidades y otras materias acompañantes de los aceites naturales, grasas o ácidos grasos, con objeto de evitar la aglomeración del cobre coloidal empleado como catalizador .

Como materias de partida para el procedimiento de acuerdo con el invento, son adecuados las grasas o aceites purificados de origen vegetal o animal, los ácidos grasos obtenidos a partir de estos mediante hidrolisis, p.e. saponificación alcalina e inmediata precipitación del ácido y lavado concienzudo, los ácidos grasos procedentes de destilación o los ácidos grasos obtenidos por vía sintética.



220200

Mientras que de acuerdo con los procedimientos conocidos era costumbre emplear materias de partida bien purificadas, p.e. esteres destilados cuidadosamente, resulta una ventaja sustancial del procedimiento de acuerdo con el invento, el que pueden tratarse con buen éxito ácidos grasos brutos, sin tener que someterlos antes de la hidrogenación a una purificación por destilación o a una esterificación. En especial pueden emplearse para el procedimiento según el invento, los ácidos grasos obtenidos por desdoblamiento hidrolítico a partir de grasas y aceites, a cuyo respecto no es necesario, llevar el desdoblamiento hidrolítico hasta un grado muy avanzado, puesto que también pueden ser utilizadas como material de partida, mezclas de grasas, aceites o similares, con ácidos grasos.

A los ácidos grasos o sus esteres, preferentemente gliceridos y anhídridos, que o bien sean pobres en materias acompañantes o, dado el caso, estén absolutamente o casi libres de ellas mediante destilación, p.e. ácidos grasos procedentes de destilación, se agregan estas materias acompañantes, p.e. los residuos similares a la pez de la destilación de ácidos grasos o, convenientemente, los residuos cereos claros de la destilación de los alcoholes obtenidos de acuerdo con el invento.

En lugar de las adiciones obtenidas a partir de aceites naturales o de ácido grasos, se pueden emplear también materias análogas de otra procedencia, o mezclas de aceites y de ácidos grasos.



220200

Las cantidades de adiciones de materias acompañantes, que son necesarias para la conservación de una buena efectividad del catalizador, dependen de la construcción de las materias de partida, siendo diferentes en cada caso. Pueden, no obstante determinarse siempre con facilidad, mediante ensayos previos, aparte de que posibles excesos de materias acompañantes agregadas, no suelen, por lo general, ser perjudiciales.

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con el invento ha de verse, en que en contraposición a la hidrogenación con cromito de cobre de los ácidos grasos que contienen hierro, tales como los que se forman por un almacenamiento en tanques de acero, permanencia prolongada en tuberías de hierro etc., y que han absorbido tal cantidad de hierro, que se deposita ya en el fondo una capa de jabón de hierro en forma de lodo, pueden ser hidrogenados con toda facilidad.

La fina distribución del cobre en los compuestos carboxi a hidrogenar, se puede conseguir ventajosamente, tal como ya ha sido mencionado, agregando a estos, antes o durante la reacción, acilatos de cobre, de los cuales, a temperaturas de por encima de 150° y en presencia de hidrogeno, precipita el cobre en distribución coloidal especialmente activa. Mediante las materias acompañantes o residuos de la destilación de ácidos grasos o de la destilación de los alcoholes obtenidos según el invento, agregados de acuerdo con el mismo, se provoca que la distribución coloidal del cobre durante



la hidrogenación, se mantenga en medida suficiente, con lo cual el cobre conserva sus propiedades catalíticas.

La solución coloidal de cobre obtenida, es de color negro y consiste en su mayor parte, en partículas del cobre de tamaño de 10^{-5} a 10^{-7} cm. El cobre únicamente se deposita en parte y muy lentamente, no pudiendo ser separado con una sencilla centrifuga de mano. La solución pasa a través de un filtro plegado doble.

Se pueden obtener acilatos de cobre p.e. disolviendo sobre en ácidos grasos, agitando convenientemente de manera viva y al calor, p.e. a temperaturas de 100 - 140°, en presencia de oxígeno, especialmente de aire. La disolución del cobre puede acelerarse, empleando para la obtención del acilato de cobre polvo de cobre finamente dividido p.e. cobre electrolítico, y haciendo pasar oxígeno, p.e. aire, a través del líquido durante el proceso de la disolución.

En lugar de polvo de cobre se pueden emplear para la obtención del catalizador de acuerdo con el invento, también compuestos de cobre precipitados, solubles en ácido graso, tales como hidróxidos de cobre, óxidos de cobre, carbonatos de cobre. Los citados compuestos de cobre, se disuelven más fácilmente en ácidos grasos, que el propio cobre. Por lo tanto, se utilizan ventajosamente al tratarse de ácidos grasos, que no sean capaces nada más que de disolver muy lentamente el cobre. También otros compuestos de cobre, aparte de los citados, p.e. sales básicas de cobre, pueden ser



220200

empleados para la obtención del catalizador de acuerdo con el invento. Así p.e., si se parte de cobre electrolítico disuelto en ácido nítrico, se puede obtener, mediante tratamiento con alcalis o por medio de un tratamiento termico, una sal de cobre muy apropiada para la hidrogenación.

Los compuestos de cobre con un elevado contenido de iones SO_4 y/o Cl, muy difundidos en las clases que se obtienen en el comercio, son poco apropiados, o inapropiados por completo.

Como venenos para el catalizador, pueden actuar especialmente el plomo y el bismuto. Por consiguiente, ha de cuidarse que estos elementos o sus compuestos, no se hallen presentes durante la hidrogenación y no sean introducidos junto con el cobre o alternativamente sus compuestos, empleado para la obtención del catalizador, ni puedan introducirse en el procedimiento por piezas de los aparatos, con los que entre en contacto el material a tratar.

Los acilatos de cobre se disuelven a temperatura elevada, de p.e. más de 50° , en ácido grasso en exceso, mientras que, por el contrario, según hemos ya mencionado, no son muy estables a temperaturas de por encima de 150° . En la obtención del catalizador a emplear de acuerdo con el invento, puede ser tenido en cuenta este hecho de diversas maneras. Así p.e. se mezcla una solución concentrada de acilato de cobre, que puede estar calentada hasta alrededor de 150° , a



220200

las materias de partida contenidas en el reactor, todo
ello en presencia de hidrógeno. Los compuestos carboxi
utilizados como materias de partida, a los que pueden
agregarse las materias acompañantes precisas para la
5 conservación de la fina distribución del cobre durante
la hidrogenación, pueden antes de ser mezclados con el
acilato de cobre, haber sido calentados a la temperatu-
ra de hidrogenación o también a cualquier otra tempera-
tura más elevada o más baja, y hallarse a la presión a
10 la que halla de efectuarse la hidrogenación. Ahora bien,
resulta igualmente posible, que la mezcla de la solu-
ción de acilato de cobre y los compuestos carboxi, no
sea calentada a la temperatura de la hidrogenación en
el horno, en presencia de hidrogeno, hasta no haber sido
15 obtenida.

En muchos casos ha demostrado ser conveniente,
el calentar la mayor parte de los compuestos carboxi a
hidrogenar, en los conocidos sistemas de caldeamiento
y bajo presión de hidrógeno, hasta temperaturas de por
20 encima de unos 250 - 300 °, siendo después introducidos
en el horno de la reacción. A continuación se introdu-
ce en el horno una cantidad más pequeña de ácidos gra-
sos, que contenga el cobre preciso para el catalizador
en forma de acilato de cobre, a una temperatura de a
25 lo sumo 150°. La reacción se inicia entonces inmediata-
mente de manera viva.

Resulta igualmente posible, utilizar la can-
tidad total de los compuestos carboxi a hidrogenar, pa-



220200

ra la disolución del cobre o alternativamente de los compuestos de cobre necesarios para la hidrogenación, introduciendo después la solución que contiene el cobre, en el horno de la reacción.

5 Para el procedimiento de acuerdo con el invento es conveniente un contenido de cobre en la hidrogenación, de 1 - 4 %, preferentemente de 2,0 - 2,2 %, con relación al material a hidrogenar. Esta concentración de cobre en el material a hidrogenar se consigue rápidamente, 10 removiendo polvo de cobre o de compuestos del cobre al calor, dado el caso, haciendo pasar aire, hasta que se alcanza la concentración deseada de acilato de cobre, a cuyo respecto se acelera la disolución del polvo de cobre p.e. agregándolo en un exceso de hasta 100%. El polvo de cobre 15 no transformado, puede entonces ser extraído de la solución, dejando ésta en reposo, o bien por cualquier otro método de separación.

 Cuando al material a tratar es agregado cobre con el fin de obtener el catalizador de cobre preciso para la hidrogenación, se requiere un determinado contenido 20 de ácido graso del material de partida. Si no existen ácidos grasos libres, p.e. en el tratamiento de ésteres de ácidos graso y gliceridos, entonces pueden agregarse ácidos grasos apropiados en cantidades suficientes.

25 Para la obtención del catalizador de cobre de acuerdo con el invento, se puede introducir también el cobre necesario en los compuestos carboxi a hidrogenar, en otra forma finamente distribuida, p.e. en forma de una



solución coloidal, a cuyo respecto hay que cuidar, que las materias protectoras necesarias estén ya contenidas en los compuestos carboxi, o que sean agregadas al mismo tiempo que la solución coloidal de cobre.

5 En la hidrogenación de ácidos grasos, de sus esterres, especialmente sus gliceridos y o alternativa- mente sus anhídridos, se obtienen de acuerdo con el pro- cedimiento según el invento, alcoholes con índices de ácido por debajo de 1 y coeficientes de saponificación
10 a menos de 2, si se elimina el agua producida en la hidrogenación por métodos en si conocidos p.e. de ma- nera que se extrae constantemente hidrógeno del reci- piente reductor, a fines de condensar el vapor de agua en el contenido mediante enfriamiento, y volviendolo
15 a introducir nuevamente en el reactor.

Los carbinoles son purificados por medio de una destilación cuidadosa, obteniendose con rendimien- tos de alrededor de 95%. El residuo posee todavia un índice de OH de aproximadamente 50 - 100 y un coeficien-
20 te de saponificación de 20 - 50. Este residuo puede ser mezclado otra vez con material nuevo, p.e. ácido graso fresco, y ser sometido nuevamente a la hidroge- nación. Con ello, el ácido graso utilizado es transfor- mado en 98 a casi 100% en los carbinoles correspondien-
25 tes .

Esta forma de trabajo de acuerdo con el in- vento, tiene la ventaja de que al ser tratado ácidos grasos sin destilar, no puede practicamente producirse



una falta de las materias acompañantes importantes para la hidrogenación, siendo innecesaria una adición especial de tales materias.

Como agente calefactor para el sistema de calefacción del horno reactor, se puede emplear ventajosamente el hidrógeno, que es necesario para la hidrogenación. Este se calienta primeramente a una temperatura elevada, siendo hecho pasar después a través de un sistema de calefacción. A este respecto se puede prever un ciclo del hidrógeno a través del sistema de calefacción y de un calentador, en el cual el hidrógeno absorbe el calor necesario para el trabajo en el autoclave. Desde el sistema de calefacción es hecho pasar el hidrógeno a los compuestos carboxi que se encuentran en el autoclave, convenientemente de tal modo, que al mismo tiempo provoque una mezcla del contenido del autoclave.

El hidrógeno puede ser conducido en ciclo a través del autoclave y de un dispositivo refrigerador, con objeto de evacuar constantemente del autoclave el agua producida por la reacción. Con el vapor de agua condensar en el dispositivo refrigerador también los carbónes absorbidos por el hidrógeno de acuerdo con su presión parcial. Son estos, especialmente, los alcoholes de más bajo punto de ebullición, de manera que gracias a este ciclo del hidrógeno, se obtiene al mismo tiempo una separación parcial de los alcoholes de bajo punto de ebullición de los de punto de ebullición más elevado.



200200

Después de terminada la hidrogenación, se destensa el contenido del autoclave en un recipiente o similar. A este respecto, los carbinoles líquidos contienen la cantidad de cobre, que fué empleada para la reacción, bien sea en forma de acilato de cobre o como
5 cobre coloidal. No tiene lugar una precipitación de cobre metálico en el horno, que pudiera provocar una perturbación de la explotación del horno. Por el contrario, se puede mantener el autoclave ininterrumpidamente en servicio durante varios meses.
10

El procedimiento de acuerdo con el invento se realiza ventajosamente a temperaturas de 200 - 335°, preferentemente 265 - 300°, y a presiones de 300 - 700 atmósferas.

15 En el funcionamiento intermitente, la reacción se hace muy viva al alcanzarse una temperatura determinada. A este respecto puede observarse un brusco aumento de la temperatura, de alrededor de 15 - 25°, al mismo tiempo que una fuerte absorción de hidrógeno.

20 La temperatura a la que se inicia la reacción, depende del largo medio de la cadena de los compuesto, carboxi a hidrogenar. Así p.e. es más elevada para ácidos grasos con cadenas cortas, que para ácidos grasos con cadenas medias y largas. Depende además de la presión a que se opera, y en cierto modo también de la
25 cantidad de las materias reactivas. En la escala de explotación, la temperatura de iniciación en una zona de presión de 300 kg/cm², se halla entre aproximadamente



220200

250-265°. En los ensayos de laboratorio, es aproximadamente 20% más elevada.

La hidrogenación en una zona de presión de alrededor de 300 kg/cm², dura unos 15 minutos. Transcurrido este tiempo, desciende fuertemente la absorción de hidrógeno. Los carbinoles formados tienen entonces un índice medio de saponificación de 6, que desciende después de otros 15 minutos de reacción, a 2 hasta 0.

La velocidad de la reacción aumenta al subir la presión, y desciende a pocos minutos a una presión de 700 kg/cm². Esta gama de presión, por lo tanto, resulta especialmente ventajosa para una explotación continua.

Como el material catalizador penetra en el reactor en forma disuelta, se suprime en el procedimiento de acuerdo con el invento, el temido efecto de abrasión que ejercía el catalizador de cromito de cobre utilizado en los procedimientos conocidos, sobre los órganos sensibles de la bomba, correderas y válvulas.

Se ha comprobado además, que también las piezas de la instalación que entran en contacto durante y después de la distensión de los productos del procedimiento, que contienen cobre metálico, únicamente son atacadas en la medida del desgaste de chorro normal. El cobre, en contraposición al cromito de cobre, no tiene efecto corrosivo.

El material hidrogenado tiene color negro, debido al cobre coloidal en él distribuido. Al reposar



220200

durante tiempo prolongado y a temperaturas, a las que el material hidrogenado permanece líquido, p.e. después de 5 a 6 días, se deposita el cobre en forma metálica. Este proceso puede ser acelerado mediante centrifugación del material hidrogenado, a cuyo respecto el número de revoluciones de la centrifuga es muy elevado. También el cobre precipitado por un largo almacenaje, puede ser separado en su mayor parte por una centrifugación de rotación rápida.

10 El cobre se obtiene a este particular en forma de lodo, que puede, sin más ni más, ser agregado a nuevos tratamientos del material de partida. Se disuelve bien en ácidos grasos. El efecto del catalizador obtenido a partir de este cobre, es el mismo que el del
15 catalizador obtenido a partir de cobre fresco o de los compuestos oxidicos de cobre.

Los residuos de cobre humedecidos con alcoholes grasos, que han sido separados del material hidrogenado, pueden ser almacenados sin peligro durante largo tiempo. Ahora bien, si se elimina el alcohol adherente del lodo de cobre, p.e. mediante disolventes, se obtiene un cobre extraordinariamente pirofora, que se inflama muy fácilmente al entrar en contacto con el
20 aire.

25 Las pequeñas cantidades de cobre, de menos de 1%, que no pueden ser extraídas mediante centrifugación o similares de los carbinoles obtenidos de acuerdo con el invento, pueden ser eliminadas de éstos con



22 0200

ácidos minerales, preferentemente ácido nítrico diluido. Pueden también dejarse en los productos, volviéndose entonces a encontrar en el residuo de la destilación, después de destilados los alcoholes, pudiendo ser nuevamente sometidas a la hidrogenación, junto con dicho residuo.

En el procedimiento de acuerdo con el invento son extraordinariamente pequeñas las pérdidas de cobre, por lo cual no se producen gastos de importancia del catalizador. Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con el invento consiste en que en todos los ácidos grasos, que a temperatura elevada disuelven cobre finamente distribuido, se pueden ahorrar la instalación y la explotación de una fábrica de catalizador, siendo posible utilizar un cobre electrolítico, que puede adquirirse económicamente. Hay que agregar todavía a esto, el que también a temperaturas y presiones, a las que se realiza el procedimiento de acuerdo con el invento, no se forman hidrocarburos, o bien tan solo en cantidades no comprobables de manera directa.

EJEMPLO I

Un ácido graso llamado técnicamente de cabeza, obtenido de ácidos grasos del coco, con un índice de ácido y de saponificación de 333, se remueve con polvo de cobre a 130° en presencia de hidrógeno, mientras se hace pasar aire, hasta que el ácido graso ha absorbido 2% de cobre. Este material fué empleado para dos series de ensayos:



135

5 a) 800 g del material se tratan en un auto - clave de betidor magnético de 2, l. de capacidad, a una temperatura de 300 - 310° y 300 atmosferas de presión de hidrógeno. No tiene lugar ninguna absorción notable de hidrógeno, y tres ensayos consecutivos, realizados de la misma manera, proporcionan índices de ácido de 310, 305 y 290. El cobre absorbido ha precipitado del ácido graso en el fondo del recipiente, en forma de aglomerados bastos.

10 b) En la segunda serie de ensayos, se mezclaron 100 partes del material con 5% de un residuo de destilación de alcoholes de coco (obtenidos a partir de ácidos grasos de coco, no destilados con anterioridad), hidrogenándose después en las mismas condiciones, en que se realizaron los ensayos la). Ya durante el caldeamiento del autoclave, tiene lugar una notable absorción de hidrógeno, la cual aumenta fuertemente a alrededor de 280°, subiendo rápidamente la temperatura a 315°. Tres ensayos conducidos de esta manera, dieron los resultados siguientes:

20

<u>Indice de ácido</u>	<u>Coefficiente de saponificación</u>	<u>Indice de OH</u>
1.9	2.3	360
o	2.3	362
o	1.8	359

25 EJEMPLO II

Un ácido graso técnico procedente de la oxidación de parafina, con sustancialmente moléculas C_7-C_9 y con un índice de ácido de 386, es tratado tal como



ha sido descrito en el Ejemplo I.

5 a) En tres ensayos realizados sin adición de residuos de destilación, es extraído del autoclave el ácido graso, prácticamente sin modificar, con un índice de ácido de 380. También en este caso, el cobre agregado ha sido precipitado casi totalmente en forma basta.

10 b) En otros tres ensayos, que fueron realizados después de agregarse 5% del residuo de la destilación de los alcoholes obtenidos de acuerdo con el invento, se obtiene a una temperatura hasta de 320° y 300-340 atmósferas de presión de hidrógeno, un producto con

	<u>Índice de ácido:</u>	<u>Coefficiente de saponificación</u>	<u>Ind.OH:</u>
15	0	2'5	423
	1'8	5'6	418
	0'5	3'5	421

20 Parte del cobre está distribuida en los productos de manera tan fina, que pasa a través de un filtro plegado doble, no sedimentando por completo al centrifugarse en una centrifuga de laboratorio corriente. Este cobre puede ser extraído de los carbinoles obtenidos de acuerdo con el invento, mediante agitación con ácido mineral diluido, p.e. ácido nítrico.

Ejemplo 3:

25 Un ácido graso de coco destilado, con un índice de ácido de 263 y un índice de yodo de 14, es removido a 130° con 3% en peso de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, hasta su completa solución. El hidróxido fué obtenido mediante precipita-



1953

229200

do de una solución rebajada de nitrato de cobre con so-
 sa cáustica al 20%, en frío y hasta pH 10. y después de
 aspirado y decantado varias veces, purificado casi por
 completo de nitrato, mediante diálisis simplificada. Des-
 pués de secado en la corriente de aire caliente a 40°, y
 una vez molido cuidadosamente, se obtuvo un polvo azul
 con un contenido de cobre de 65%.

a) En un autoclave con batidor magnético de
 2 l de capacidad, se hidrogenaron en cinco ensayos, ca-
 da vez 700 g. del ácido graso, que contenía sales de cobre
 a una temperatura entre 280 y 290° C y a una presión me-
 dia de 300 kg./cm.²

Se obtuvieron en el

Ensayo	Indo. de ácido	Coef. de saponificac.	de
1	4		40
2	8		de 69
3	19		98
4	21		98
5	18		95

b) El ensayo se repite con un ácido graso de
 coco no destilado, obtenido por hidrolisis con agua, con
 el mismo contenido de sal de cobre y en las mismas con-
 diciones. El resultado fué en el

Ensayo	Indo. de ácido	Coef. de saponificación	2'3
1			
2	0		5'6
3	0		6'3
4	0		3
5	0		2'8
6	0		0



OTCO. 1955

220203

Ejemplo 4:

En ácido graso de sebo con un índice de ácido de 176 y un coeficiente de saponificación de 196, se disuelven, tal como se ha descrito en el ejemplo 3, 3% de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ a 130° C. La solución se hidrogena en cinco porciones, cada vez con 700 g., en un autoclave de agitador magnético de 2 l de capacidad, alrededor de 280° y 300 kg./cm² de presión de hidrógeno. Se obtuvieron en el

	Ensayo 1 un índc. de ácido de 0 y un coef.de saponificac.de 0					
10	"	2	"	1	"	4
	"	3	"	1	"	2'5
	"	4	"	0	"	2
	"	5	"	1	"	3

Índice de yodo medio: por bajo de 2

15 Índice de OH medio: 203

Ejemplo 5:

Un aceite de esperma de cabeza, fué dissociado mediante hidrolisis con agua a 250° C, mostrando entonces un índice de ácido de 83. Fué tratado con 3% de hidróxido de cobre a 130° C e hidrogenado en seis porciones de 700 g. cada una, en un autoclave con agitador magnético de 2 l, a 270-285° y en promedio a 300 kg./cm².

Tuvieron

25	el ensayo 1 un índc.de ácido de 0 y coef.de saponificac.de 4					
	"	2	"	0	"	5
	"	3	"	1	"	3
	"	4	"	0	"	4
	"	5	"	0	"	5
30	"	6	"	0	"	6



220200

Ejemplo 6:

4 kg. de un ácido graso de aceite de pescado, compuesto de ácidos C_{18} , C_{20} y C_{22} fuertemente sin saturar con los siguientes datos analíticos: Índice de ácido 177, coeficiente de saponificación 182, índice de yodo 181, fueron removidos durante dos horas a 115° , al igual que en el Ejemplo 3, con $Cu(OH)_2$. Su contenido de cobre ascendió entonces a 2'2%.

En la primera hidrogenación de ensayo, apenas se absorbe hidrógeno. El Cu ha precipitado, aglomerándose en el fondo. El olor y el color, hacen innecesaria una investigación analítica. Al resto de 3'5 se agrgan 140 g. del residuo de la destilación de los alcoholes de coco obtenidos de acuerdo con el invento, hidrogenándose después en cinco porciones de 700 g. cada una. Después de precipitado el cobre desde el material reducido y de reunir los diversos ensayos de hidrogenación, restan 3.300 g. de alcohol bruto con índice de ácido 2, coeficiente de saponificación, 3 índice de yodo, 7 índice de OH 189

Ejemplo 7:

A partir de aceite de ricino, se obtuvieron los ácidos grasos mediante saponificación alcalina. Los ácidos grasos no destilados ofrecieron los siguientes datos analíticos:

Índice de ácido	190	Coefic. de saponificación	192
Índice de yodo	89	Índice de OH	175

Después de remover durante dos horas a $100^{\circ} C$ con hidróxido de cobre en exceso, ha absorbido el ácido 2'2% de Cu. La hidrogenación en cinco porciones, de 700 g. cada una, en un autoclave con agitador magnético de 2 l, fué



220200

realizada a una temperatura media de 285° C y una presión media de 300 kg/cm^2 . El tiempo de la reacción fué de aproximadamente 30 minutos.

5 Después de separado el cobre, se obtienen una vez reunidos los productos de los 6 ensayos:

3280 g. de alcohol bruto con un índice de ácido de 1
Coeficiente de saponificación 3'5
Índice de yodo 4
Índice de OH 345

10 Ejemplo 8:

10 t de un ácido graso de coco en bruto y dissociado, con un índice de ácido 235, coeficiente de saponificación 265 e índice de yodo 14, se reducen a un gran número de ensayos en un horno de explotación, el cual, según ha sido
15 descrito, estaba equipadp con calefacción mediante hidrógeno y conducción en ciclo del hidrógeno a través del aptoclave y de un refrigerador. El ácido graso fué reducido a un contenido medio de 2'2% de cobre, procedente exclusivamente de cobre hecho reaccionar varias veces. La reacción se inició vi-
20 vamente a 265° , siendo la temperatura máxima de 285° , el tiempo de reacción, de 30 minutos por término medio, y la presión, de 300 kg/cm^2 .

El producto tuvo
un índice de ácido (por término medio) de 0'5
25 un coeficiente de saponificación
(por término medio) de 1'4
y un índice de OH (por término medio) de 280

De la corriente del ciclo se separaron del refrigerador (después de extraída el agua), de alcoholes in-



18 FEB.

220200

feriores, con un índice de OH de 290.

EJEMPLO 9

20 t de una mezcla de ácidos grasos brutos y sin disociar, compuesta de 60% de ácido graso de coco y 40% de ácido graso de sebo de vaca, con un índice de ácido de 202, coeficiente de saponificación de 233 e índice de yodo de 25 (contenido de cobre 2.1%) se hidrogenan en un gran número de cargas en un horno de explotación del tipo mencionado.

La reacción se inicia vivamente a alrededor de 260°, ascendiendo la temperatura máxima a 280°, el tiempo de reacción a 30 minutos por término medio, y la presión, a 300 kg/cm².

El producto tuvo un índice de ácido (por término medio) de 0. coeficiente de saponificación (por término medio).. 1. índice de yodo (por término medio), de 1. índice de OH (por término medio), de 242.

En el separador del refrigerador se recogen 6% de alcoholes inferiores con un índice de OH de 345.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el día 19 de Febrero de 1954.No.C.8918 IVd/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley, sobre Propiedad Industrial.

-o-θ-o-o-o-o-o-o-



- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes.

- 5 1.- Un procedimiento para la obtención de carbinoles con largos de cadena de C_6 para arriba, preferentemente desde C_{11} para arriba, por medio de hidrogenación catalítica de los correspondientes ácidos grasos, sus ésteres, especialmente glicéridos y/o alternativamente anhidridos, empleándose para ello acilatos de cobre, caracterizado por emplearse como catalizador cobre
10 coloidal, llevando a cabo la hidrogenación en presencia de coloides protectores, que impiden la aglomeración del cobre coloidal durante la reacción.
- 25 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de cobre en la hidrogenación asciende a 1 - 4%, preferentemente 2,0 - 2,2% con relación al material a hidrogenar.



22

3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por disolverse cobre, especialmente cobre electrónico, o sus compuestos solubles en ácidos grasos, tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos o sales orgánicas de cobre, convenientemente al calor, p.e. a alrededor de 100 a 140° C, en ácidos grasos, y porque mediante calentamiento de tales soluciones, p.e. a 150° o más, en presencia de hidrógeno se deposita el cobre en forma coloidal especialmente activa.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque durante la disolución del cobre o de los compuestos de cobre, se hacen pasar gases oxigenados, p.e. aire, a través del líquido.

5.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por utilizarse convenientemente tan solo una pequeña parte del material a hidrogenar, en forma de ácido graso, para la disolución del cobre, mezclándose esta solución con el resto del material, e hidrogenándose la mezcla.

6.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la disolución de ácido de cobre es puesta a una temperatura, a la que todavía no tiene lugar una precipitación del cobre, siendo mezclada con el material restante a hidrogenar en un reductor, convenientemente de tal modo, que la disolución de acilato de cobre es introducida en el material calentado



2202

a una temperatura más elevada, p.e. la temperatura de la reacción.

7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en calidad
5 de coloides protectores se emplean esterinas, fosfatos, materias albuminosas, materias mucosas y otras materias acompañantes de los aceites naturales, grasas o ácidos grasos.

8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por emplearse como
10 materias de partida, grasas o aceites sin purificar de origen vegetal o animal, los ácidos grasos, que se obtienen de ellos mediante hidrólisis, p.e. saponificación alcalina, precipitación de ácido y lavado cuidadoso, ácidos grasos procedentes de destilación o
15 ácidos grasos obtenidos por vía sintética.

9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse como
20 materiales de partida, ácidos grasos impurificados por hierro.

10.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque a los ácidos grasos pobres en materias acompañantes, o exentos de ellas debido a destilación, se le agregan dichas
25 materias acompañantes o residuos de la destilación de ácidos grasos o de la destilación de los alcoholes obtenidos de acuerdo con el invento.

11.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-



220200

vindicaciones 1 a 10, caracterizado por evitarse durante la reacción la presencia de metales que actuen como venenos para el catalizador, tales como plomo y bismuto.

5 12.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por evitarse durante la reacción la presencia de iones de sulfato o de cloro.

10 13.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a cabo a temperaturas de 200 a 335°, preferentemente 265 a 300°.

15 14.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la hidrogenación se lleva a presiones de 200 a 700 atmosferas.

20 15.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el hidrógeno, recalentado primeramente, es hecho pasar a través de un sistema de calefacción situado en el horno de hidrogenación, después de lo cual es recibido en el material a hidrogenar.

25 16.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15, caracterizado porque el hidrogeno es hecho pasar repetidas veces a través de un sistema de calefacción y un calentador situado en la parte exterior, antes de que penetre en el material.

17.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el cataliza-



18. 1955

220200

5 dor se separa del material hidrogenado, p.e. median-
te centrifugación, siendo después utilizado nuevamente.

5 18.- Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque los res-
tos de cobre que permanecen en los alcoholes, se eli-
minan en la destilación, haciendo pasar una parte del
residuo de la destilación en ciclo constante, o tempo-
ralmente, a través de una centrifuga, siendo vuelto a
conducir a la destilación.

10 19.- Un procedimiento para la obtención de
carbinoles

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
natecede y para los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de veintisiete hojas es-
critas por una sola cara.

Madrid, 18 FEB. 1955

P. A.

Alberto de Elzaburt

Alto