



PATENTE DE INTRODUCCION

(br.b. 528.647)

222824

222824

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE ESTERIFICACION DE ACIDOS GRASOS
SUPERIORES".

Solicitante: SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY, entidad belga, domici-
liada en : 4, Boulevard Piercot, LIEGE,
Bélgica.

La presente invención se relaciona con un pro-
cedimiento de preparación en marcha continua, y sin empleo
de catalizadores, de ésteres alquílicos y más particular-
mente de ésteres metílicos de ácidos alifáticos, mono-
5. carboxílicos, que contienen más de 6 átomos de carbono,
designándose estos ácidos, de aquí en adelante, por
"ácidos grasos superiores".

Se sabe que los ácidos grasos inferiores, tales
como el ácido acético, pueden ser esterificados con
10. buenos rendimientos sin emplear catalizadores, mediante



222824

tratamiento con alcoholes a temperaturas entre, por ejemplo, 150 y 200°C. y a una presión suficiente para mantener la mezcla reaccional en estado líquido, no excediendo esta presión apenas de 20 atmósferas, en los procedimientos habitualmente utilizados.

15. Aplicada a ácidos grasos superiores, en condiciones operatorias análogas, esta técnica atractiva porque permite evitar ciertos inconvenientes de los procedimientos catalíticos, no conduce, sin embargo, a resultados favorables, ni comparables desde el punto de vista económico, a los que se realizan con los procedimientos catalíticos y esto, a causa, sobre todo, de la velocidad y del grado de esterificación insuficientes.

20. La esterificación no catalítica de ácidos grasos superiores se ha aplicado ya, sin embargo, en ciertos casos particulares, en los que factores, otros que la rapidez de las operaciones, entran en consideración.

25. Así, pues, según la patente americana N° 2.411.536, se separan en el "tall-oil" subproducto de la fabricación de la pasta de papel a partir de maderas de coníferas, esterificando selectivamente y sin emplear catalizadores, los ácidos grasos superiores de con los ácidos resínicos, los cuales, en las condiciones operatorias preconizadas de temperatura de unos 200°C. y de presión, que no exceda

30. de 15 atmósferas, escapan a la esterificación. Pero, dado que el procedimiento en cuestión trata sobre todo de la separación de las dos especies de ácidos orgánicos contenidos en el "tall-oil", las condiciones así adoptadas, resultan un detrimento para la duración de las operaciones

35. y hasta del rendimiento de esterificación de los ácidos

40.

222824



grasos superiores.

45. En el caso, por el contrario, en que los ácidos grasos superiores procedentes, por ejemplo, de aceites o grasas, animales o vegetales, deban ser esterificados, de preferencia por metanol, para después, por ejemplo, ser hidrogenados en alcoholes correspondientes de los ácidos utilizados, es conveniente, desde los puntos de vista, tanto técnico como económico, poder efectuar la esterificación no catalítica, de modo que se alcancen con duraciones de reacción muy reducidas, rendimientos elevados en ésteres metílicos u otros.

50. Según la presente invención, se puede obtener tal resultado, haciendo reaccionar, sin emplear catalizador, los ácidos grasos superiores con el alcohol utilizado a una presión y a una temperatura no inferiores a las presión y temperatura críticas de este alcohol.

55. Se ha comprobado en efecto que alcanzando y sobrepasando el punto crítico del alcohol, se aumenta bruscamente y de modo insospechado el grado de esterificación de los ácidos grasos superiores tratados.

60. Este aumento del grado de esterificación va acompañado de una aceleración notable de la velocidad de la reacción.

65. En el caso en que los ácidos grasos superiores tratados estén destinados a ser transformados por hidrogenación en sus alcoholes correspondientes, su transformación previa en ésteres alquílicos ha demostrado ser ventajosa con alcohol metílico.

70. Otras ventajas del procedimiento, según la invención, consisten en que, contrariamente a los procedi-



222824

- mientos habituales, efectuados en condiciones operativas que se sitúan por debajo del punto crítico del alcohol, el exceso de alcohol a utilizar para, conforme a la ley de las masas, dar un rendimiento máximo en ésteres, es
75. mucho menos considerable, ejerciendo, un exceso de alcohol, en efecto, en el presente procedimiento, solo una reducida influencia tanto sobre la velocidad como sobre el rendimiento de la reacción. Por consiguiente, gracias a la velocidad de reacción aumentada, el caudal de los reactivos sometidos a la esterificación puede aumentarse, sin que prácticamente, resulte de ello un descenso del grado de esterificación de los ácidos grasos superiores tratados.
80. Desde el punto de vista práctico, esto se traduce por rendimientos horarios elevados obtenidos en una instalación de volumen más reducido y por una reducción de gastos de instalación y esto, a pesar de la necesidad de utilización de materiales resistentes a las temperaturas y presiones elevadas.
- 85.

- A título de demostración del aumento brusco y rápido del grado de esterificación de los ácidos grasos superiores, en las condiciones definidas por la invención, se indicarán a continuación, los resultados de una serie de ensayos comparativos de esterificación de ácidos grasos de sebo por metanol, siendo la temperatura crítica de este alcohol de 240°C. y la presión crítica correspondiente de
90. 78,7 at. (o 81 kg./cm²).
- 95.

- Estos ensayos, cuyos resultados van consignados en la Tabla I, se han efectuado con una mezcla de 62 partes en peso de ácidos grasos de sebo y de 38 partes de metanol, sometidos a diferentes temperaturas a una presión de 100
- 100.

222824



kg./cm² y circulando a una velocidad volumétrica de 10 litros de ácidos grasos por hora y por litro de volumen de la cámara de reacción.

T A B L A I.

105.	<u>Temperatura.</u>	<u>Grado de esterificación de los ácidos.</u>
	200°C.	47%
	230°C.	54%
	260°C.	80%
110.	300°C.	87%
	330°C.	94%
	350°C.	94%

Esta Tabla o cuadro, demuestra que el grado de esterificación aumenta muy rápidamente cuando entre 230 y 260°C. se alcanza y excede la temperatura crítica del metanol y que continúa aumentando hasta un máximo, alcanzando unos 330°C. Más allá de esta temperatura, el grado de esterificación no aumenta prácticamente mas en un cierto intervalo de temperatura y comienza a disminuir después, a la velocidad volumétrica adoptada, a causa de la descomposición térmica de los ésteres producidos.

La superioridad del procedimiento, según la invención, con relación a los procedimientos no-catalíticos ejecutados por debajo del punto crítico del alcohol, se demuestra no tan solo en el rendimiento que, en el caso del metanol puede alcanzar y hasta sobrepasar el 95%, sino sobre todo también, en el hecho de que sin perjuicio para el rendimiento, el caudal de los reactivos, es decir, la velocidad volumétrica de paso de la mezcla reaccional puede variar y aumentarse en amplios límites. Esto se

222824



135. demuestra claramente con los resultados consignados en la Tabla II, de una serie de ensayos comparativos ejecutados a diferentes velocidades volumétricas, a 330°C., bajo presión de 100 kg./cm² con una mezcla de 62 partes de ácidos grasos de sebo y de 38 partes de metanol.

T A B L A II.

<u>Velocidad volumétrica.</u>	<u>Grado de esterificación de los ácidos.</u>
0,5	95,8%
1	95,9%
5	95,4%
10	94 %

140. Gracias a la posibilidad, según la invención, de variar en amplios límites el caudal de los reactivos, prácticamente sin influencia desfavorable sobre el grado de esterificación, se puede, elegir la velocidad volumétrica en función de la temperatura de reacción adoptada en la práctica, de modo que se mantenga la mezcla reaccional a esta temperatura durante un tiempo suficiente para obtener un rendimiento máximo, pero sin descomponer, no obstante, las sustancias sometidas a reacción por un calentamiento demasiado prolongado.

150. Una última serie de ensayos comparativos, cuyo resultados van referenciados en la Tabla III, hace resaltar la ventaja del procedimiento en lo que respecta al exceso, relativamente reducido, de alcohol a utilizar para obtener, a velocidades volumétricas industrialmente aceptables, grados de esterificación satisfactorios.

155. Con dicho objeto, se han tratado, a diferentes temperaturas, a una presión de 100 kg./cm² y a una velocidad

160.



165. volumétrica de 5 litros de ácidos grasos por hora y por litro de cámara de reacción, dos mezclas diferentes, constituidas respectivamente por 76 partes de ácidos grasos de sebo y 24 partes de metanol (mezcla 1) y de 62 partes de ácidos grasos de sebo y 38 partes de metanol (mezcla 2 idéntica a la de los ensayos referenciados en las Tablas I y II y en la que el metanol estaba en exceso en unas 5,5 veces la cantidad estequiométricamente necesaria).

T A B L A III.

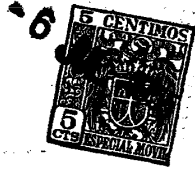
170. <u>Temperatura.</u>	<u>Grado de esterificación</u>	
	<u>Mezcla 1.</u>	<u>Mezcla 2.</u>
260°C.	78%	80%
300°C.	84%	87,5%
330°C.	92	95,4%

175. Según resalta de esta Tabla, el grado de esterificación, en las condiciones operatorias preconizadas, según la invención, es en gran medida, independiente del exceso de alcohol utilizado. La experiencia práctica ha demostrado, en efecto, que la relación ponderal ácido graso: alcohol puede variar de menos de 50:50 a 85:15, lo cual confiere al procedimiento una gran adaptabilidad desde el punto de vista de las condiciones operatorias.

180. En la práctica industrial, la ejecución del procedimiento consiste pues, esencialmente, en llevar una mezcla de ácidos grasos superiores y de alcohol alifático inferior durante un tiempo suficiente, a una temperatura y una presión no inferiores al punto crítico del alcohol, que a dicho efecto se emplea en cantidad por lo menos igual a la cantidad estequiométricamente necesaria, pudiendo realizarse estas condiciones, en principio, en toda insta-

185.

190.



223824

- lación acondicionada de modo que la mezcla reaccional pueda mantenerse en ella, un tiempo suficientemente largo, a las temperaturas y presiones necesarias, para permitir a la reacción evolucionar hacia un rendimiento máximo. Se puede utilizar, a dicho efecto, por ejemplo, un tubo metálico, llevado a una temperatura por lo menos igual a la temperatura crítica del alcohol, en el cual se introduce, con un caudal apropiado y a una presión por lo menos igual a la presión crítica del alcohol, la mezcla de ácidos grasos y de alcohol a hacer reaccionar juntos, utilizándose el alcohol en proporción por lo menos igual y de preferencia ligeramente superior a la cantidad estequiométricamente necesaria.
- 195.
- 200.
- 205.
- 210.
- 215.
- 220.
- A la salida del tubo, se separa de con los ésteres producidos y efectuándose esto oportunamente por evaporación mediante expansión brusca, el exceso de alcohol y agua formado por la reacción y se someten después los ésteres a una rectificación, para retener el débil porcentaje de ácidos grasos superiores no esterificados. Cuando estos ésteres están destinados a ser hidrogenados, se puede, eventualmente, hasta prescindir de esta rectificación, dado que el contenido relativamente débil de ácidos grasos que quedan en la mezcla reaccional, apenas perjudica a la hidrogenación ulterior de los ésteres.
- El procedimiento, según la invención, se distingue particularmente por una gran adaptabilidad desde el punto de vista de las condiciones operatorias que pueden adoptarse según las circunstancias particulares consideradas o a respetar. El grado de esterificación y la velocidad de reacción son no solo independientes, en una gran medida,



222224

de las otras condiciones operatorias, tales como el caudal y la proporción de los reactivos en la mezcla reaccional, sino también de la naturaleza de las sustancias utilizadas. El procedimiento se aplica, en efecto, a la esterificación por metanol o sus homólogos cercanos de toda especie de ácidos grasos, saturados e no saturados, procedentes, por ejemplo, de aceites o grasas animales o vegetales o de la oxidación de las parafinas.

Los ejemplos que se citan a continuación ilustran la puesta en práctica del procedimiento sin, no obstante, limitarlo, ni a las sustancias indicadas, ni al modo de realización particularmente descrito.

EJEMPLO I -

En un tubo de acero de 4 metros de longitud, de un diámetro externo de 35 mm. y de un diámetro interno de 17 mm. calentado exteriormente, se ha introducido, en continuo, una mezcla de 62 partes en peso de ácidos de aceite de coco y de 38 partes de metanol a una velocidad volumétrica de 10 a 12 litros de mezcla por hora y por litro de cámara de reacción.

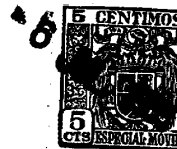
Comprimida a una presión de 100 kg./cm², la mezcla se llevaba a una temperatura de unos 250° durante su paso por el tubo.

A la salida del tubo, la mezcla reaccional ha sido expansionada para eliminar el exceso de metanol y el agua formada en el curso de la reacción.

Los ésteres metílicos obtenidos no contenían más que un 7% de ácidos grasos superiores no transformados.

EJEMPLO II -

En el mismo tubo que en el Ejemplo I, se hizo



222824

255. Pasar a 265°C., una mezcla de ácidos grasos de sebo y de metanol, en la relación ponderal 62/38, a una presión de 550 atmósferas y a una velocidad volumétrica igual a 6, calculada en litros de ácidos grasos por litro de cámara de reacción y por hora.

Se ha alcanzado un grado de transformación de 96% en ésteres metílicos de estos ácidos.

EJEMPLO III -

260. En un tubo de las mismas dimensiones que en el Ejemplo 1, se hizo pasar a 300°C. una mezcla de ácido graso de sebo y de butanol, en la relación ponderal de 50:50 a una presión de 100 atmósferas y a una velocidad volumétrica de 1, calculada en litros de ácido graso por litro de cámara de reacción y por hora.

265. El grado de esterificación alcanzado era de 88 a 89%.

EJEMPLO IV -

270. En el mismo tubo que en los ejemplos anteriores, se ha tratado a 280°C. una mezcla de 55 partes en peso de ácidos grasos de sebo y de 45 partes de alcohol isopropílico a una presión de 100 atmósferas y a una velocidad de 0,7 calculada en litros, de ácido graso por litro de cámara de reacción.

275. De este modo, se ha alcanzado un grado de esterificación de 77 a 78%.

- N O T A -

280. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle,



222824

en cuanto no alteren su principio fundamental, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción, por 10 años en España: "PROCEDIMIENTO DE ESTERIFICACION DE ACIDOS GRASOS SUPERIORES"; caracterizándose por lo siguiente:

285.

1º - Procedimiento de esterificación de ácidos grasos superiores, en continuo, no catalítico, y de ácidos alifáticos monocarboxílicos con más de 6 átomos de carbono por un alcohol alifático, caracterizándose porque se hace

290.

reaccionar un ácido o una mezcla de los referidos ácidos, con una cantidad de alcohol por lo menos igual a la cantidad estequiométricamente necesaria, a una temperatura y a una presión no inferiores a las temperatura y presión críticas del alcohol utilizado y separándose por expansión brusca el excedente de alcohol de con la mezcla reaccional y por

295.

destilación los ésteres formados de con los ácidos grasos superiores que no hayan reaccionado.

2º - Procedimiento, según lo especificado en

300.

la reivindicación 1, caracterizándose porque se hace pasar un ácido o una mezcla de los referidos ácidos con una cantidad de alcohol por lo menos igual a la cantidad estequiométricamente necesaria, a una temperatura y a una presión no inferiores a las temperatura y presión críticas del alcohol utilizado, a través de un espacio reaccional, a

305.

una velocidad volumétrica comprendida entre 1 y 20 volúmenes y de preferencia entre 5 y 10 volúmenes de ácidos grasos por hora y por volumen de espacio reaccional, separándose por expansión brusca el excedente de alcohol de con la mezcla reaccional y por destilación, los ésteres formados

310.

de con los ácidos grasos superiores que no hayan reaccionado.



222824

315. 3º - Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se hace pasar un ácido o una mezcla de los referidos ácidos con una cantidad de metanol por lo menos igual a la cantidad estequiométricamente necesaria, a una temperatura no inferior a 240°C. y de preferencia no superior a 350°C. y a una presión no inferior a 81 kg./cm² a través de un aparato reaccional, a una velocidad comprendida entre 1 y 20 volúmenes y de preferencia, entre 5 y 10 volúmenes de ácidos grasos, por hora y por volumen de espacio reaccional, separándose por expansión brusca el excedente de metanol de con la mezcla reaccional y por destilación los ésteres metílicos formados de con los ácidos grasos que no hayan reaccionado.

320. 4º - Procedimiento de esterificación de ácidos grasos superiores; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

325.

Madrid,

- 6 JUL 1955

SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE ET DES
PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY,

J. GÓMEZ ACEBO Y MOJET
P. P.