



PATENTE DE INTRODUCCION

222825

(br.b. 528.648)

222825

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

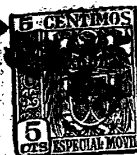
"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALCOHOLES ALIFATICOS  
SUPERIORES".

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

5. La presente invención se relaciona con un  
procedimiento de preparación, en marcha continua, de  
alcoholes alifáticos superiores, partiendo de ácidos  
grasos superiores procedentes, por ejemplo, de grasas o  
aceites animales o vegetales, u obtenidos por oxidación  
de parafinas.

10. Ya se ha propuesto hidrogenar directamente, en  
presencia de catalizadores, los ácidos grasos superiores  
en sus alcoholes correspondientes. Pero, a causa de la  
acción corrosiva de estos ácidos sobre la instalación

222825



15. utilizada y del consumo importante de catalizador, que este método lleva consigo, es conveniente, desde el punto de vista técnico, tratar, no los ácidos mismos, sino sus ésteres alquílicos, que, a este efecto, se someten habitualmente a la reacción de hidrogenación, a temperaturas de 200 a 400°C. y a presiones que no exceden, en la práctica, de 250 atmósferas.

20. Sin embargo, los ésteres alquílicos obtenidos por los procedimientos usuales de esterificación catalítica de ácidos grasos superiores, deben, por lo general, ser sometidos a una purificación previamente a su hidrogenación. En efecto, estos procedimientos que, con frecuencia, recurren a la catalisis homogénea en presencia de un ácido mineral fuerte o de un álcali, suministran

25. los ésteres en mezcla con el catalizador. En cuanto a los procedimientos no catalíticos, que se ejecutan corrientemente a presiones moderadas de algunas decenas de atmósferas, conducen con los ácidos grasos superiores a grados o proporción de esterificación que no exceden, por lo general, del 75-85%, de modo que los ésteres obtenidos

30. contienen aún una cantidad importante de ácidos grasos que no han reaccionado.

35. La purificación de estos ésteres, necesaria en uno y en otro caso, para evitar, en el curso de la hidrogenación, los inconvenientes debidos a la presencia de impurezas procedentes de la etapa de esterificación, aumenta el costo de instalación de los aparatos y los gastos de explotación del procedimiento, por cuanto que, después de la purificación, los ésteres deben de nuevo

40. ser precalentados y comprimidos, para su hidrogenación.

222825



45. El procedimiento de la presente invención permite remediar estos inconvenientes y preparar, con un rendimiento elevado, alcoholes alifáticos superiores puros, por hidrogenación directa y sin purificación previa del conjunto de los productos resultantes de la esterificación de los ácidos grasos por un alcohol alifático.

50. Con dicho objeto, estos ácidos son primero esterificados mediante un procedimiento continuo, no catalítico, objeto de otra solicitud de patente depositada por la Sociedad solicitante el 6 de Julio de 1955, procedimiento que consiste esencialmente en efectuar la esterificación a temperaturas y presiones no inferiores a la temperatura y a la presión críticas del alcohol utilizado, pero que, sin perjuicio para el grado o proporción de esterificación pueden, sin embargo, exceder ampliamente estas últimas.

55. Esta técnica de esterificación, de gran facilidad de adaptación desde el punto de vista de las condiciones operatorias, se distingue, en efecto, porque la temperatura y la presión en la misma, pueden variar en amplios límites y porque el exceso de alcohol a utilizar puede ser relativamente reducido y porque el grado de esterificación es muy elevado.

60. El contenido de los ésteres en ácidos grasos no transformados llega a ser entonces suficientemente débil, para no ocasionar molestias en la hidrogenación subsiguiente y esto tanto menos cuanto que un exceso eventual de alcohol que permanece en la mezcla reaccional de la esterificación, contribuye hasta a disminuir aún la agresividad de los ácidos grasos restantes con respecto a la instalación y los catalizadores de hidrogenación. Debido

65.

70.

222825



75. al hecho, por otra parte, de que en este procedimiento de esterificación, el exceso de alcohol, puede, sin embargo, mantenerse a un grado suficientemente bajo, para, por un volumen exagerado, no atascar la instalación de hidrogenación, las dimensiones de esta última, a pesar de un mayor caudal de materias a tratar, no deben aumentarse apenas.
80. La asociación directa, según la presente invención, de la hidrogenación de los ésteres alquílicos, con la esterificación no catalítica, según el procedimiento a que hemos aludido previamente, es particularmente ventajosa también desde el punto de vista técnico, porque gracias a la facilidad de adaptación de este procedimiento de esterificación en relación con la temperatura y la presión, las condiciones operatorias pueden elegirse de modo que se aproximen en las dos etapas -esterificación e hidrogenación- del procedimiento, lo cual permite simplificar tanto la instalación como el proceso de fabricación.
85. La hidrogenación, en efecto, se favorece grandemente por el empleo de presiones más elevadas del orden de por lo menos 300 atmósferas y de preferencia hasta superiores a 500 at. porque en estas condiciones, la reacción es considerablemente más rápida y el volumen de la instalación puede ser sensiblemente más reducido.
95. Pero con objeto de evitar, tanto como sea posible, una reducción excesiva de los ácidos que puedan sobrepasar la etapa de los alcoholes para llegar a la de los hidrocarburos, es indispensable efectuar la hidrogenación de los ésteres a temperaturas que no excedan de 400°C.
- 100.

222825



105. Para facilitar el paso de la etapa de esterificación a la etapa de hidrogenación, es conveniente, pues, adoptar en la primera, condiciones operatorias análogas a las favorables a la segunda, con objeto, particularmente, de mejorar así el balane energético del conjunto de las dos operaciones, beneficiándose, para la hidrogenación, de la temperatura y la presión ya realizadas para la esterificación.

110. Dado que, en el procedimiento de esterificación no catalítico, en cuestión, el grado de transformación de los ácidos en ésteres, apenas es influenciado por las temperaturas y presiones superiores a las características críticas del alcohol utilizado, la adaptación de las condiciones operatorias de la esterificación a las

115. condiciones operatorias óptimas de la hidrogenación, suministra el medio de realizar de modo continuo y sin ningún otro tratamiento intermedio de los ésteres, la transformación de ácidos grasos superiores en sus alcoholes correspondientes, mediante esterificación de los

120. ácidos seguida inmediatamente de hidrogenación de los ésteres.

Según la invención, y con objeto de realizar una buena concordancia de las condiciones operatorias de las dos etapas del procedimiento, la esterificación de los ácidos grasos se efectúa de preferencia entre

125. 300 y 350°C., temperatura a la que los grados de esterificación de estos ácidos son los más elevados y que no es excesiva para la hidrogenación subsiguiente. El hidrógeno, en esta última operación, se utiliza en cantidad correspondiente de 4 a 100 veces la cantidad teórica-

130.



mente necesaria para la reducción de los ésteres alquílicos en alcoholes, para arrastrar con él el excedente de calor desprendido en la reacción exotérmica de hidrogenación y mantener constante la temperatura.

- 135. Con objeto de orientar al máximo la reducción catalítica hacia la producción de alcoholes y con objeto, sobre todo, de impedir la formación de ésteres superiores, por reacción entre los ácidos grasos restantes y los alcoholes grasos formados, la hidrogenación debe ejecutarse
- 140. a una velocidad volumétrica apropiada que varía de 0,5 a 4 litros de ésteres alquílicos por hora y por litro de cámara de hidrogenación.

Para obtener esta velocidad volumétrica, en el curso de la hidrogenación, se mantiene, en la cámara de esterificación, en función de la relación de los volúmenes respectivos de las cámaras de esterificación y de hidrogenación, una velocidad volumétrica que puede variar de 1 a 20 litros de ácidos grasos por hora y por litro de cámara de esterificación.

- 145.
- 150. El procedimiento de transformación de ácidos grasos superiores en alcoholes correspondientes, según el invento, consiste pues, en efectuar en continuo, la esterificación de estos ácidos por un alcohol alifático, de preferencia el metanol, utilizado con dicho objeto en
- 155. cantidad no inferior a la cantidad teóricamente equivalente, a una temperatura entre 300 y 400°C., a una presión no inferior a 300 atmósferas y de preferencia superior a 500 atmósferas y a una velocidad volumétrica de 1 a 20 litros, expresada en litros de ácidos grasos por hora y
- 160. por litro de cámara de esterificación y en someter después



165. directamente a la hidrogenación catalítica continua, y sin purificación previa, los productos -ésteres formados, ácidos grasos no transformados, alcohol en exceso y agua- prácticamente en las mismas condiciones de presión y de temperatura, a la velocidad volumétrica de 0,5 a 4, expresada en litros de ésteres alquílicos por hora y por litro de cámara de catalisis, empleándose el hidrógeno en exceso de 4 a 100 veces la cantidad teóricamente necesaria para la reducción de los ésteres en alcoholes.
170. En estas condiciones, se obtienen, con rendimientos elevados y regulares, los alcoholes alifáticos superiores en estado muy puro, sin necesidad de purificación intermedia, ni precalentamiento y compresión antes de la hidrogenación, lo cual mejora el balance energético del conjunto de las operaciones, simplifica considerablemente la instalación y, a pesar de la necesidad de utilización de materiales resistentes a las presiones y temperaturas elevadas, reduce los gastos de inmovilización.
175. Los ejemplos, no limitativos, que se dan a continuación, ilustran la aplicación del procedimiento a algunos modos de ejecución práctica, particularmente interesantes, sobrentendiéndose que la invención comprende igualmente las modificaciones que, sin salirse del área del presente procedimiento, puede introducir toda persona perita en la materia.
- 180.
- 185.

EJEMPLO 1 -

190. En un tubo de acero inoxidable de 5 m. de longitud de un diámetro interno de 17 mm. con calefacción externa, se introdujo en continuo y en proporciones moleculares iguales, metanol y una mezcla de 90 p. en peso de

222825



195. ácido láurico y 10 partes de ácido mirístico a una velocidad volumétrica de 10 litros de mezcla por hora y por litro de cámara de reacción. Previamente comprimidos a 750 atmósferas los reactivos se pusieron a una temperatura de unos 305° - 310°C. durante su paso al tubo.

200. Los productos de reacción que salieron de este tubo, se mezclaron con hidrógeno comprimido a 750 atm. y precalentado a 305°C. después se introdujeron directamente en continuo, al pie de una columna de hidrogenación, de un volumen útil de 6 litros y de una altura de 1,25 m. guarnecida de catalizador de cromito de cinc y de cobre sobre carbón activo y provista de tabiques para mejorar el contacto entre los productos de esterificación y el hidrógeno. Las condiciones operatorias, en este columna fueron las siguientes:

- presión de 750 atm.
  - 6 m<sup>3</sup> de hidrógeno por litro de mezcla reaccional.
  - velocidad volumétrica de 1 litro de mezcla reaccional por hora y por litro de cámara catalítica.
- 210.

En cabeza de la columna, se recogió una mezcla de alcoholes en C<sup>12</sup>-C<sup>14</sup> de índice hidróxilo igual a 267.

EJEMPLO 2 -

215. En las mismas condiciones que en el Ejemplo 1, a partir de una mezcla equimolecular de ácidos grasos de aceite de palma y de metanol, se obtuvo un rendimiento de 95% en alcoholes alifáticos superiores.

EJEMPLO 3 -

220. En el mismo dispositivo que en el Ejemplo 1, se trataron ácidos grasos procedentes de la hidrólisis de

222825



sebo.

Una mezcla de 62 partes en peso de estos ácidos y 38 partes de metanol, a una presión de 500 atm. se calentó a 330°C. durante su paso por el tubo de esterificación.

225.

Los productos de esta esterificación que no contenían más que 6% de ácidos grasos no transformados, se sometieron a hidrogenación a 330°C. y 500 atm., a una velocidad volumétrica de 0,8 (expresada en litros de ésteres por hora por litro de cámara de catalisis), habiéndose utilizado el hidrógeno en cantidad correspondiente de 10 a 12 m<sup>3</sup> por litro de ésteres metílicos.

230.

Los rendimientos en alcoholes alifáticos superiores, principalmente (C<sup>16</sup> a C<sup>18</sup>) han sido elevados y regulares, como lo indican los resultados, que se resumen en la Tabla que sigue, de análisis efectuados después de diferentes duraciones de funcionamiento del procedimiento.

235.

Horas de marcha del procedimiento.	Tº de esterificación en °C.	Grado de esterificación	Tº de hidrogenación en °C.	Prod. hidrogenados I N D I C E.		
				de acid. sap.		hidroxilo
-	-	-	-	-	-	-
78	320	94	332	0	2.5	192
140	325	94	330	0	2	197
212	325	95	335	0	2	196
300	325	94	335	0	5	196



- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
255. indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción, por diez años en España: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE ALCOHOLES
260. ALIFATICOS SUPERIORES"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1º - Procedimiento de preparación de alcoholes alifáticos superiores, partiendo de ácidos grasos correspondientes, caracterizándose porque en continuo, se esterifican estos ácidos grasos con un alcohol, a una temperatura entre 300 y 400°C. y a una presión superior a
265. 300 atmósferas, sometiéndose directamente a la hidrogenación catalítica continua, sin purificación previa, los productos de esta esterificación, en sensiblemente las mismas condiciones de presión y de temperatura.
270. 2º - Procedimiento de preparación de alcoholes alifáticos superiores, partiendo de ácidos grasos correspondientes, caracterizándose porque en continuo se esterifican estos ácidos grasos con un alcohol, a una temperatura entre 300 y 400°C., una presión superior a 300 at-
275. mósferas y una velocidad volumétrica de 1 a 12, expresada en litros de ácidos grasos por hora y por litro de cámara de reacción, y porque a una velocidad volumétrica de 0,5 a 4, expresada en litros de ésteres alquílicos por hora y por litro de cámara de hidrogenación se someten directa-
280. mente a la hidrogenación catalítica continua, sin purifica-

222.25



ción previa, los productos de esta esterificación, en sensiblemente las mismas condiciones de presión y de temperatura.

285. 3<sup>a</sup> - Procedimiento de preparación de alcoholes alifáticos superiores, caracterizándose porque en continuo se esterifican estos ácidos grasos con un alcohol, a una temperatura entre 300 y 400°C., una presión superior a 300 atmósferas y a una velocidad volumétrica de 1 a 12 litros de ácidos grasos por hora y por litro de cámara de reacción y porque a una velocidad volumétrica de 0,5 a 4 litros de ésteres alquílicos por hora y por litro de cámara de hidrogenación, se someten directamente a la hidrogenación catalítica continua, sin purificación previa, los productos de esta esterificación, en sensiblemente las mismas condiciones de presión y de temperatura, utilizándose el hidrógeno en cantidad superior a la cantidad estequiométricamente necesaria para la reducción de los grupos carboxílicos esterificados en grupos hidroxílicos.

300. 4<sup>a</sup> - Procedimiento de preparación de alcoholes alifáticos superiores, caracterizándose porque, en continuo, se esterifican estos ácidos grasos por metanol, a una temperatura entre 300 y 350°C. a una presión no inferior a 500 atmósferas y a una velocidad volumétrica de 1 a 12 litros de ácidos grasos por hora y por litro de cámara de reacción, y porque a una velocidad volumétrica de 0,5 a 4 litros de ésteres metílicos por hora y por litro de cámara de hidrogenación, se someten directamente a la hidrogenación catalítica continua sin purificación previa, los productos de esta esterificación en sensiblemente las

222825



mismas condiciones de presión y de temperatura, utilizándose el hidrógeno en cantidad de 4 a 100 veces la cantidad estequiométricamente necesaria para la reducción de los grupos carboxílicos esterificados en grupos hidroxílicos.

315.

5º - Procedimiento de preparación de alcoholes alifáticos superiores; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara,

Madrid, - 6 JUL. 1955

SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES  
PRODUITS CHIMIQUES DU MARLY;

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET  
P.P.