



222826

PATENTE DE INTRODUCCION

(br.b. 527.076)

222826

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE ALCOHOLISIS DE ACEITES, GRASAS O
CERAS".

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

La presente invención se relaciona con un pro-
cedimiento para la alcoheisis de aceites, grasas o ceras,
caso particular aplicado al reemplazamiento del constitu-
yente alcohólico de un éster por otro alcohol, métodos
5. que se designan con el nombre de transesterificación.

Como ya se sabe, los aceites y grasas (trigli-
ceruros de ácidos grasos superiores, saturados o no, que
contienen de 6 a 24 átomos de carbono) y las ceras (ésteres
de ácidos grasos superiores y de alcoholes grasos superio-
10. res) pueden, por tratamiento por medio de alcoholes grasos

222826

16 JUL 1956



inferiores, que contienen de preferencia de 1 a 6 átomos de carbono, ser transesterificados en ésteres compuestos de ácidos grasos y de alcoholes inferiores, con liberación de los alcoholes inicialmente combinados con los ácidos grasos (-glicerina, en el caso de los aceites y de las grasas -alcoholes superiores inicialmente combinados con el ácido, cuando se trata de las ceras).

Estos procedimientos de alcoholisis presentan un interés industrial considerable, por cuanto que permiten obtener, por una parte, la glicerina, o los alcoholes superiores y, por otra parte, los ácidos grasos superiores de los aceites, grasas y ceras, en forma de ésteres susceptibles de utilizaciones diversas, de ellas particularmente la transformación fácil, por hidrogenación catalítica, en sus alcoholes grasos superiores correspondientes.

Según la técnica corriente, la alcoholisis de las materias grasas y de las ceras puede ejecutarse según distintas variantes, consistiendo uno de estos métodos, por ejemplo, en tratar la grasa o el aceite con un exceso de alcohol, tal como el metanol, en presencia de un catalizador ácido, tales como los ácidos clorhídrico, sulfúrico, sulfónicos, etc. según, por ejemplo, Haller (C. R. 143 pp. 657 y 803 de 1906 y 144 p. 462 de 1907) y Chavanne (patente belga 422.877 de 1937). A este método, más bien lento, se prefiere actualmente en general, el tratamiento de las materias por un exceso de alcohol, en presencia de un catalizador alcalino, por ejemplo, sosa o potasa cáustica, carbonatos alcalinos, piridina, cal, etc. Este procedimiento, considerablemente más expeditivo, presenta



222826

- sin embargo, aún varios inconvenientes, porque el catalizador alcalino da lugar a la formación de jabones, y ésto particularmente en el caso en que las materias grasas, de calidad inferior, no son neutras, sino que
45. contienen ácidos grasos libres y/o humedad y si el alcohol utilizado no es rigurosamente anhidro. Debido a este hecho, la separación ulterior de los productos reaccionales, se hace, por lo general, difícil y, a causa de la necesidad de destruir, por adición de un
50. ácido, los jabones formados, los productos obtenidos contienen ácidos grasos como impureza perjudicial.

- Según otros métodos, con objeto de reducir el exceso de alcohol, por otra parte necesario, se trabaja bajo presión, sin o con catalizadores alcalinos.
55. Sin catalizador, por ejemplo, según el procedimiento de la patente americana N° 2.177.407 de Du Pont de Nemours, la duración de la reacción es, sin embargo, aún excesiva y con catalizador alcalino, por ejemplo, según los procedimientos de las Patentes inglesas N° 587.532 y N°
60. 587.533 de la Colgate Palmolive Peet Co., se disminuye bien la duración de la reacción y se obtiene, a temperatura y presión más bajas, mejores rendimientos, pero no se evitan, sino por el contrario, se agravan los inconvenientes debido a la formación de los jabones.

65. Los catalizadores, tanto ácidos como alcalinos, utilizados en estas reacciones de catalisis homogénea, tienen además un defecto común, que es el de que su acción no es únicamente catalítica. A causa de su naturaleza, son susceptibles, en efecto, en las condiciones operato-
70. rias de alcoholisis, de combinarse con uno u otro de los



222826

- componentes de la transesterificación, de modo no tan solo intermedio, es decir, catalítico, sino durable, lo cual, provocando su desaparición progresiva del medio reaccional, termina por debilitar e hasta anular completamente la acción catalítica y por introducir en el medio impurezas indeseables, tales como sales y, por ejemplo, cloruros alquílicos (cloruro de metilo), en el caso de catalisis clorhídrica o jabones (o ácidos grasos) y sales en la catalisis alcalina.
- 75.
80. Para evitar los inconvenientes de los diferentes procedimientos anteriores de que queda hecha referencia, se ha recurrido, según la presente invención, a la vez a una presión relativamente elevada del orden de 100 atmósferas en el caso de la metanolisis y a la catalisis heterogénea por medio de catalizadores fijos, no susceptibles de combinarse de un modo duradero con las substancias que participan en la transesterificación.
- 85.
90. Se ha confirmado en efecto, que el aumento de la temperatura y, por consiguiente de la presión, pueden en gran parte, suplir a los catalizadores alcalinos, generalmente empleados como catalizadores más activos de alcoholisis. Sin embargo, a temperaturas elevadas, del orden de 275 a 280°C., que corresponden a las presiones de unas 100 atmósferas, y a las que se llegan a realizar rendimientos de alcoholisis industrialmente aceptables, la glicerina liberada sufre ya, por pirolisis, una destrucción bastante considerable, que puede alcanzar y hasta sobrepasar el 25%. Es, pues, muy importante descender la temperatura por medio de un catalizador apropiado,
- 95.
100. evidentemente, otro que ácido o alcalino, no susceptible



222826

105. particularmente de formar jabones y que actúe de preferencia en medio heterogéneo. Por los trabajos de E. Fischer (Berichte 53, B, 1920 pp. 1634-44) se sabía que, entre otros, el estaño, el cadmio, el plomo, el cinc, y ciertos compuestos de estos metales, pueden utilizarse para la catalisis heterogénea de alcoholisis.

110. El principio de emplear catalizadores fijos de alcoholisis ya había hallado una aplicación práctica parcial en los procedimientos de las patentes inglesas 634.411 y americana 2.521.742 de la Lever Bros & Unilever Ltd., para el tratamiento de materias grasas de calidad inferior (por ejemplo, sebo y grasas brutas) que encierran ácidos grasos libres. Estos procedimientos consisten, en efecto, en hacer atravesar las materias grasas por una

115. corriente de vapor de un alcohol que pueda contener hasta 6 átomos de carbono en la molécula, en presencia de un catalizador elegido entre los óxidos insolubles de los elementos de los grupos III a VIII del sistema periódico de los elementos, por ejemplo, óxidos de aluminio, de

120. silicio, de tungsteno, de circonio, utilizados separadamente o en mezcla. Este tratamiento a la vez que considera principalmente la esterificación de los ácidos grasos libres, puede, sin embargo, intensificarse suficientemente, para llegar a la alcoholisis de una parte

125. de los gliceruros por transesterificación. El hecho, sin embargo, de que, según estos procedimientos, para obtener la transesterificación, la alcoholisis catalítica heterogénea debe aún completarse por una alcoholisis catalítica homogénea, alcalina, demuestra que las condiciones operativas y en particular los catalizadores preconizados, no

130.

222826



permiten realizar la escisión total de las materias grasas en ácidos grasos y glicerina.

135. El poder catalítico de las sustancias susceptibles de favorecer la catalisis heterogénea de la alcoholisis, habiéndose revelado además como muy específico y bastante variable de un catalizador al otro, pueden prácticamente tenerse en cuenta un número más bien limitado de materias, como catalizadores industriales utilizables. Entre estas últimas, el silicato de cine se ha revelado
140. como más particularmente apropiado para la alcoholisis de los aceites y grasas, así como de las ceras.

El procedimiento de alcoholisis, que utiliza en catalisis heterogénea, silicato de cine, puede utilizarse, por ejemplo, del modo siguiente:

145. El aceite y el alcohol (por ejemplo, el metanol, pero que puede ser también otro alcohol que no tenga, de preferencia, más de 12 átomos de carbono), íntimamente mezclados, por ejemplo, por disolución o emulgación, son impulsados a presión (de por ejemplo 100 atm., en el caso
150. del metanol) primero en un recalentador (por ejemplo, de la clase pipe-still) donde la mezcla se lleva a la temperatura requerida (275 a 280°C., en el caso de metanolisis) y después en una cámara de reacción, por ejemplo, tubular, guarnecida de catalizador de silicato de cine, dispuesto
155. en tabiques, manteniéndose esta cámara de reacción por toda su extensión a una temperatura constante a unos 280°C., mediante por ejemplo, un calentamiento eléctrico exterior y por calorifugación.

160. Después de reacción, la mezcla de ésteres, por ejemplo, metílicos, de glicerina, de aceite no transfor-

222826



165. mado y del exceso de alcohol, por ejemplo, metanol, se refrigera, se expande y se inyecta al pie de una torre de lavado, guarnecida, por ejemplo, de anillos Raschig, que recorre en contra-corriente con agua, animada de un movimiento descendente. El agua arrastra con ella, la glicerina y el exceso de alcohol, que se separan después por destilación y evaporación, mientras que los ésteres y el aceite, más ligeros e insolubles en el agua, atraviesan ascensionalmente la capa acuosa, para ser evacuados en cabeza de la columna de lavado.
- 170.

- Según una variante ventajosa del procedimiento, los productos de la alcoholisis pueden separarse también por destilación en continuo del exceso de alcohol inmediatamente después de la salida de la mezcla reaccional del tubo de catalisis, destilación efectuada, por ejemplo, por "flashing" por medio del calor sensible de la mezcla, lo cual gracias a la eliminación del alcohol, que actúa en la mezcla reaccional como tercer disolvente, tiene por efecto provocar la decantación de los ésteres y de la glicerina en dos capas, fáciles de separar, sin necesidad de dilución inútil y onerosa por agua de lavado.
- 175.
- 180.

- Para aumentar el grado de transesterificación, puede ser conveniente, en el caso del tratamiento de gliceruros, efectuar la alcoholisis en dos etapas. A dicho efecto, los productos de la transesterificación, que salen de un primer reactor, después de separación del exceso de alcohol utilizado, son enviados a un decantador caliente, donde la glicerina decantada es extraída en continuo, mientras que la mezcla de ésteres y de gliceruros, incompletamente transformados, es enviada con el alcohol a un segundo
- 185.
- 190.



222826

reactor para ser sometida en él a una nueva transesterificación. Gracias a esta eliminación intermedia de la glicerina, el grado de transesterificación puede así mejorarse aún.

195.

La invención se ilustra por los ejemplos de ejecución no limitativos que se indican a continuación, relativos a la alcoholisis de aceite de coco, por medio de diversos alcoholes, refiriéndose el primer ejemplo, más particularmente a la separación de los productos de

200.

esta alcoholisis por lavado con agua y destilación, y los otros, a la separación por decantación, después de eliminación previa del exceso de alcohol por "flashing".

EJEMPLO 1 -

205.

Una mezcla de aceite de coco y una mezcla de 50% de octanol y de 50% de decanol en la relación ponderal de 1 : 1 precalentada a 250°C. a una presión de 40 at. se envió, a la velocidad volumétrica de 1 litro de mezcla por litro de catalizador por hora, a un horno de transesterificación calentado a 250° y guarnecido de

210.

catalizador de silicato de cine. El producto reaccional, después de refrigeración a 60°C. y expansión, se lavó en una columna por agua caliente, para eliminar la glicerina. El rendimiento de transformación del aceite de coco en ésteres octanólicos y decanólicos era de 80%.

215.

EJEMPLO 2 -

220.

Una mezcla de aceite de coco y de metanol a 33% (en peso) de metanol, precalentado a una presión de 100 at. a 240°-280°C., se envió, a la velocidad volumétrica de 1 litro de mezcla por litro de catalizador por hora, en un horno de catalisis, guarnecido de silicato



222826

225. de cine y calentado a 250°C. Los productos reaccionales de la transesterificación se han expandido (por "flashing") en una torre guarnecida de anillos Raschig. El metanol que se evapera así, se ha condensado en un refrigerante para ser reciclado, mientras que en la base de la torre se extrajo una mezcla de ésteres metílicos y de glicerina que se separaron por decantación. La glicerina disuelta en los ésteres se ha recuperado después por lavado con agua. El rendimiento de transesterificación fué de 85%.

230. EJEMPLO 3 -

Se ha operado como en el Ejemplo 2, pero después de "flashing" del metanol y decantación de la glicerina, se sometieron a una nueva metanolisis los ésteres metílicos, extraídos por la base de la torre y cargados aún de gliceruros incompletamente transformados, lo cual lleva a 93% el rendimiento de transesterificación.

235. EJEMPLO 4 -

Una mezcla de aceite de coco y de n-butanol, en la relación ponderal de 1 : 1 se envió a la velocidad volumétrica de 0,6 litro de mezcla por litro de catalizador de silicato de cine a un horno de reacción, mantenido a 250°C. a 50 at. de presión.

240. Después de reacción, el exceso de alcohol butílico se ha eliminado por "flashing" y los ésteres butílicos, lavados con agua caliente se obtuvieron con un rendimiento de transesterificación de 85%.

245. El catalizador de silicato de cine, utilizado para la alcoholisis, según la invención, se puede preparar del modo siguiente:

222826



250. EJEMPLO DE PREPARACION DEL CATALIZADOR DE SILICATO DE
CINC GRANULADO -

En una cuba de acero inoxidable cargada con 200 litros de silicato de sosa a 36° Bé. diluidos en 2.000 litros de agua, se deja correr o se vierte con agitación enérgica, una solución de acetato de cinc, obtenida por tratamiento a 70-80° C., de 43 kg. de óxido de cinc por 70 kg. de ácido acético a 80%. Se lleva esta mezcla a 3.000 litros, se agita, se deja que se deposite el precipitado formado, se sifona el líquido claro que sobrenada y se lava el precipitado con agua por agitaciones, decantaciones y sifonados sucesivos hasta que se eliminan todas las sales solubles. Seorea después la pasta lavada, se la embute y son presecados los embutidos entre 40-50° C., hasta la consistencia suficiente, para permitir su transporte a un secador donde se secan a 130° C. Se obtienen así 100 a 110 kg. de catalizador.

Con relación a ciertos otros catalizadores, tales como el hidrato de estaño en forma de pastilla, que permiten una mayor velocidad volumétrica, el silicato de cinc embutido resulta considerablemente más económico, a la vez que es lo suficientemente activo para su utilización en explotación industrial. Es particularmente un catalizador muy resistente y poco sujeto al envenenamiento, teniendo hasta la facultad de funcionar como una especie de masa purificadora que retiene el azufre orgánico y los metales de los productos sometidos a la transesterificación. Su duración de vida en las condiciones expuestas en los ejemplos, sobrepasa las 1.000 horas.

En los casos de metanolisis por catalisis heterogénea con silicato de cinc, la presión óptima se sitúa

280.

222826



285. a unas 100 atm. es decir, ligeramente por encima de la tensión crítica (78 atm.) del metanol y, un aumento hasta muy considerable de la presión, por ejemplo, a unas 800 atmósferas, es prácticamente inoperante. Gracias a esta conjugación de puesta en práctica de una presión moderada con la de catalisis heterogénea, con silicato de zinc, el procedimiento según la invención, a pesar de exigir una instalación más onerosa y de construcción más delicada, se distingue particularmente de los procedimientos habituales por catalisis alcalina, entre otras, por las ventajas que se resumen a continuación.

290. La fabricación, sencilla y rápida, funciona en continuo con un catalizador de gran duración de actividad. Los productos de la reacción son relativamente puros, no estando sobre todo manchados por jabones o impurezas resultantes de la destrucción de los jabones por un ácido mineral, es decir, por ácidos grasos y sales minerales. Debido a este hecho, todos los productos interesantes de la alcoholisis pueden fácilmente separarse unos de otros y obtenerse en estado puro sin dificultades. Esto sucede particularmente en el caso de la glicerina, que, sin otra purificación, se recupera directamente en estado comercial de "glicerina de saponificación", exenta de sales minerales, así como para el exceso de alcohol (metanol) que, recuperado sin gastos suplementarios por "flashing", puede utilizarse directamente en el procedimiento, exceso que, pudiendo, por consiguiente, ser más importante, favorece la ejecución de la alcoholisis misma.

300. Sin embargo, para evitar la hidrolisis parcial de las materias grasas que produciría ácidos grasos libres,

305.

310.

222826



es de aconsejar que la alcoholisis se ejecute por medio de alcohol (metanol) anhidro.

315. Con relación a los procedimientos anteriores de alcoholisis por catalisis heterogénea (patente inglesa N° 643.411 y patente americana N° 2.521.742) es conveniente hacer observar, que en estos procedimientos, la reacción, efectuada por otra parte, según un modo de ejecución diferente, no llegando a la escisión completa de los glicéruros, debe completarse por una alcoholisis alcalina, causa de dificultades operatorias y de impurezas en los productos que, precisamente, se ha tratado de evitar por el procedimiento de la presente invención.
- 320.

- N O T A -

325. 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, 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 10 años en España: "PROCEDIMIENTO DE ALCOHOLISIS DE ACEITES, GRASAS O CERAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 330.

335. 1º - Procedimiento de alcoholisis de aceites, grasas o ceras, caracterizándose porque mediante paso por un catalizador heterogéneo fijo, a base de silicato de cinc y a presión próxima a y de preferencia ligeramente superior a la presión crítica del alcohol a esterificar, se hace reaccionar el producto a alcoholizar con un exceso de alcohol alifático monovalente que contiene por molécula, de preferencia, de 1 a 12 átomos de carbono en cadena
- 340.

222826



recta y que, mediante operaciones subsiguientes apropiadas, se separan unos de otros, los productos que hayan pasado sobre el catalizador.

345. 2º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizándose porque se separan unos de otros, los productos que hayan pasado sobre el catalizador, tratándolos con agua, separando, por efecto de gravitación el éster obtenido que sobrenada, de con el extracto acuoso y, por destilación fraccionada del extracto acuoso, el alcohol liberado por la reacción de con el exceso de alcohol utilizado.

350. 3º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizándose porque se separan unos de otros los productos que hayan pasado sobre el catalizador, por destilación continua del exceso de alcohol, inmediatamente después de la reacción catalítica y por decantación del éster obtenido de con el alcohol liberado.

355. 4º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3, caracterizándose porque el producto tratado es un trigliceruro de un ácido carboxílico que contiene de 6 a 24 átomos de carbono, y caracterizándose además porque después de separación de la glicerina liberada, se somete a una segunda alcoholisis la mezcla resultante de éster y de gliceruros incompletamente transformados.

360. 5º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicación 1 a 4, caracterizándose porque el producto sometido a la alcoholisis es un trigliceruro de un ácido carboxílico conteniendo de 6 a 24 átomos de carbono y el alcohol a esterificar es el metanol.

370.



375.

6º - Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizándose por que el catalizador de silicato de cinc se obtiene mediante precipitación de una solución acuosa de silicato alcalino por una solución acuosa de una sal de cinc, separación, creado, embutido y secado del precipitado formado.

380.

7º - Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 6, caracterizándose por que el silicato alcalino empleado es silicato de sosa y la sal de cinc es el acetato de cinc.

385.

8º - Procedimiento de alcoholisis de aceites, grasas o ceras; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 de Julio de 1955.

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

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P.P.