

PATENTE DE INVENCION
=====

227 366

(I/109).

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento y aparato para la preparación de alcoholes alifáticos superiores".

=====

Solicitante : SOCIETE BELGE DE L'AZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY, entidad belga,
residente en 4, Boulevard Piercot,
LIEGE, Bélgica.

=====

Este invento se refiere a un procedimiento perfeccionado para la preparación de alcoholes alifáticos superiores (llamados alcoholes pesados o alcoholes grasos) partiendo de materias grasas que comprenden, especialmente, aceites y grasas animales y vegetales.

5.

Es sabido que pueden prepararse alcoholes grasos por hidrogenación catalítica directa de las materias grasas.

10.

De este modo, sin embargo, se desvaloriza el glicerol que, en las materias grasas tratadas, existe



227366

en estado de glicéridos de los ácidos grasos superiores y que de este modo se reduce a alcohol isopropílico y glicol propilénico, productos de menor valor comercial. Además, se produce un consumo importante de catalizador y de hidrógeno.

15.

Si, con objeto de recuperar el glicerol en el estado en que se encuentra, se procede a una hidrólisis previa de las materias grasas, se liberan de éstas los ácidos grasos, sustancias cuya elevada corrosividad complica considerablemente la hidrogenación catalítica directa, o, que para evitar este último inconveniente deben transformarse en ésteres (por ejemplo metílicos), antes de su hidrogenación.

20.

Dado que, como se sabe, los ésteres de ácidos grasos superiores se prestan especialmente bien a la hidrogenación para pasar a alcoholes grasos, puede ser ventajoso en ciertos respectos, tanto técnicos como económicos, prepararlos directamente partiendo de las materias grasas, por transesterificación o alcoholisis de estas últimas, y su transformación inmediata en alcoholes grasos por hidrogenación catalítica bajo presión.

25.

30.

Este invento tiene más especialmente por objeto un procedimiento y un conjunto de aparatos para realizar, en marcha continua y con rendimientos elevados, la sucesión de operaciones que transforman las materias grasas en alcoholes grasos, por transesterificación (alcoholisis, por ejemplo metanolisis) de aquellas, seguida de hidrogenación catalítica, bajo presión, de los ésteres alcohólicos (por ejemplo metílicos) obtenidos

35.

40.

227366



- como productos intermedios en la etapa de transesterificación. Accesoriamente, el invento tiene también por objeto la hidrogenación complementaria en alcoholes grasos saturados, de los alcoholes grasos no saturados
45. que, por los métodos de hidrogenación corrientes, que tratan de conseguir la reducción de la función carboxílica en función hidroxílica, se forman durante el tratamiento de materias primas que contengan ácidos grasos no saturados.
50. Otros objetos de este invento consisten en simplificar, por dispositivos técnicos adecuados, el método de trabajo y la instalación; en facilitar la realización de las operaciones; en mantener un régimen estable de producción; en permitir un control y una
55. regulación fáciles y rápidos de las distintas etapas de transformación de las materias; en suministrar productos terminados puros y de calidad constante; en permitir la recuperación del glicerol en estado de producto comercial, así como la preparación, bien de
60. mezclas de alcoholes grasos saturados y no saturados, o bien de alcoholes grasos saturados, solamente; en coordinar las distintas operaciones de transformación, separación y depuración de las materias que intervienen en el procedimiento, a fin de asegurar la continuidad
65. de la marcha, la utilización racional perfecta de las materias primas, intermedias y auxiliares, así como la recuperación y la nueva utilización completa de éstas últimas. Algunos otros objetos accesorios de este invento se evidenciarán en el curso de la descripción detallada
70. del procedimiento y de los aparatos.



227366

75. Este invento consiste, esencialmente en una combinación juiciosa y nueva del conjunto de los aparatos mediante los cuales se realizan, conjugadas, las operaciones de transesterificación de los glicéridos de ácidos grasos y de hidrogenación de los ésteres (por ejemplo metílicos) formados como productos intermedios.

80. Para ello, en el caso de la transesterificación mediante un exceso de metanol, la operación se lleva a cabo bajo una presión que llega o incluso excede de 100 kg/cm², a la temperatura de unos 250°C. por paso de la mezcla de reacción sobre un catalizador a base de silicato de zinc, de composición especial. Los productos resultantes de esta operación, o sea, el glicerol y el o los ésteres metílicos de los ácidos grasos y el exceso de reactivo, o sea el metanol, se separan por distintas operaciones de "descompresión", destilación, lavado y decantación, obteniéndose así el glicerol en un estado de concentración y de pureza tal, que puede elaborarse fácilmente en forma de producto comercial, a la vez que se recupera el exceso de metanol y, después de su rectificación, se utiliza de nuevo como agente de esterificación.

85. En cuanto a los ésteres metílicos formados, pueden conducirse directamente a la instalación de hidrogenación o, sometidos a una presión que llegue a 300 kg/cm² o exceda de ellos, se hacen reaccionar con hidrógeno, por paso, a temperaturas determinadas, sobre uno o varios catalizadores específicos, de hidrogenación.

90. Según que las materias grasas iniciales contengan o no, exclusiva o parcialmente, glicéridos de ácidos grasos no saturados y que se trate de producir

100.



227366

exclusivamente alcoholes saturados, la hidrogenación ha de realizarse bien en presencia de dos tipos de catalizadores selectivos diferentes, funcionando sucesivamente a temperaturas distintas, o bien en presencia de un solo tipo de catalizador.

105.

El primero de estos dos tipos de catalizadores, es entonces a base, por ejemplo, de cromito de zinc y de cobre y se utiliza a una temperatura comprendida entre 300 y 360° C, para la reducción en alcoholes de los ácidos grasos esterificados, mientras que el segundo es a base de silicato de níquel y se emplea a una temperatura comprendida entre 180 y 250° C para la saturación de los dobles enlaces de los alcoholes no saturados, todavía presentes en la mezcla de reacción resultante de la hidrogenación primaria de la función carboxílica esterificada de los ácidos grasos, constituyentes de la materia prima.

110.

115.

En el caso de tratarse de recuperar como tales la totalidad o una parte de los alcoholes no saturados, obtenidos en la hidrogenación primaria, sobre catalizadores a base de cromito de zinc y de cobre, puede ahorrarse una hidrogenación secundaria sobre catalizador a base de silicato de níquel, o bien someter solamente a la hidrogenación secundaria una parte de la mezcla de reacción que sale de la hidrogenación primaria, para ajustar a voluntad el índice de yodo.

120.

125.

A causa de que los dos tipos de catalizadores funcionan a temperaturas completamente distintas o sea, por ejemplo, a unos 325° C el primero, y 200° C aproximadamente el segundo, la mezcla de reacción ha de enfriarse

130.



17 MAR 1966

227366

- parcialmente entre las dos etapas de hidrogenación . Por el contrario, no es necesario, ni aún indicado, separar, entre las dos etapas, el metanol liberado en la hidrogenación primaria, ya que no entorpece la evolución
135. de la hidrogenación secundaria y puede recuperarse sin gastos suplementarios y volverse a enviar hacia la etapa de transesterificación, al separar los alcoholes grasos, producto final del conjunto de operaciones de transesterificación y de hidrogenación.
140. La aplicación práctica del procedimiento y los aparatos a utilizar para este efecto, se describen a continuación, mediante un ejemplo no limitativo, aclarado por el esquema de fabricación representado por la fig. 1.
- El aceite o la grasa a tratar, eventualmente
145. fluidificado y/o mantenido en esta condición por un caldeo previo adecuado, y que llega por la tubería 1, y el metanol, en exceso con respecto a la cantidad estequiométricamente necesaria, y suministrado por el conducto 2, se mezclan íntimamente en una bomba 3.
150. La mezcla, sometida a una presión del orden de 100 kg/cm^2 y a una temperatura del orden de 250° C por un sistema de compresión y de caldeo previo (no representado en el esquema), se introduce en la base de un tubo de catalisis 4, lleno de catalizador a base
155. de silicato de zinc, y perfectamente calorifugado, en el que se realiza la transesterificación a una temperatura próxima a los 250° C .
- Transformada, por su paso a través del catalizador, en una mezcla de ésteres metílicos de los ácidos
160. grasos, de glicerol y de metanol en exceso, la masa de

227366

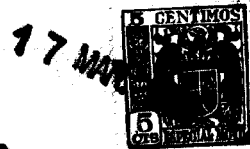


reacción se retira por el conducto 5 dirigiéndose hacia la columna 6 en la que, introducida a un nivel intermedio y para separar por volatilización la mayor parte del metanol de los ésteres metílicos formados y del glicerol liberado, se descomprime bruscamente desde 165. la presión de 100 kg/cm^2 , aproximadamente, a una presión aproximada de $1,2$ a 2 kg/cm^2 y, en la parte superior de esta columna, se introducen también, por la tubería 15, las aguas glicerizadas de la columna de lavado 14. 170.

Los vapores de metanol se conducen, por el conducto 7, a una columna de rectificación 8 desde la cual, después de condensación por refrigeración, el metanol recuperado, vuelve a introducirse, por el conducto 175. 9, en la bomba 3.

La mezcla de los ésteres metílicos, del glicerol del metanol restante y de agua, se lleva, por la tubería 10, a un depósito de decantación 11, del fondo del cual se extrae, por el tubo 12, glicerol bruto al 80-92%, 180. mientras que por el tubo 13 se manda el líquido que sobrenada a una columna de lavado 14 en la que el glicerol restante se separa de los ésteres por lavado con agua, que, cargada del glicerol restante se manda a la parte superior de la columna 6, por el conducto 15, 185. con objeto de facilitar en seguida la decantación del glicerol en el depósito de decantación 11.

Los ésteres metílicos, lavados y separados de las aguas glicerizadas, por decantación en la columna 14, se mandan, por la tubería 16, a un recipiente 17 190. desde donde, pasando en corriente continua por el

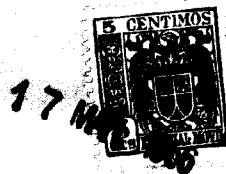


227366

compresor 18, que los comprime a 400 kg/cm^2 , se conducen a un dispositivo de mezcla 19 para adicionarles hidrógeno a la presión de 400 kg/cm^2 suministrado por la tubería 20.

195. La mezcla íntima de los ésteres metílicos y de hidrógeno, a la presión de 400 kg/cm^2 , se calienta previamente en el cambiador de temperatura 21, por medio de la mezcla de reacción o de una parte de élla, ya tratada en la instalación de hidrogenación, y luego se elevada a 325°C en un caldeador previo adecuado 21A.

200. Así calentada, la mezcla se introduce en seguida en la cámara de reacción 22 de un primer dispositivo o tubo de hidrogenación relleno de catalizador a base de cromito de zinc y de cobre, bajo la acción del cual, por una reacción exotérmica, los ésteres metílicos de los ácidos grasos se transforman en alcoholes grasos y metanol. Para resistir la temperatura elevada producida por la reacción catalítica, esta cámara está construída con acero inoxidable, de pequeño espesor desde luego ya que, para resistir a las fuertes presiones desarrolladas, se encierra a su vez en un tubo resistente no expuesto directamente a la temperatura elevada y construído de acero al carbono, de espesor suficiente para resistir la presión. Este modo de construcción, 205. a la vez que reduce considerablemente el coste de los tubos de catalisis exotérmica bajo presión, proporciona sin embargo una seguridad muy grande de funcionamiento. Merced a deflectores dispuestos en la cámara de reacción 22 y entre los cuales se aloja el catalizador, se 210. limita la segregación de la mezcla de ésteres y de 215. 220.



227366

hidrógeno y la formación de caminos preferentes que, en este caso, el hidrógeno podría abrirse a través de la masa catalítica, y se mantiene una mezcla perfectamente homogénea que reacciona bajo un régimen térmico estable, sin inactivación o puesta fuera de circuito de determinadas partes del catalizador, que la reacción sobrecalentaría, o que la mezcla de reacción no atravesaría.

225. La hidrogenación sobre catalizador a base de cromito de zinc y de cobre en el tubo de catalisis 22 influye principalmente sobre la función carboxílica, que reduce a función hidroxílica, pero afecta sólo parcialmente los dobles enlaces de los ácidos grasos no saturados. Salvo en el caso del tratamiento de materias 235. grasas que sólo contengan ácidos grasos saturados, la mezcla que sale del tubo 22 contiene pues alcoholes grasos saturados y no saturados, el metanol liberado y el exceso de hidrógeno. Por este hecho, la mezcla de alcoholes grasos que se separarían, se caracterizaría 240. por un índice de yodo más o menos elevado, inconveniente para ciertas utilizaciones de estos alcoholes.

Para suprimir los dobles enlaces de los alcoholes no saturados, se transforman éstos en alcoholes saturados correspondientes, enviando por la tubería 23, 245. la mezcla que sale del tubo 22, primero a un sistema de refrigeración 24, para reducir su temperatura de 325° C aproximadamente, a unos 190° C e, inmediatamente, a un segundo de catalisis 25, de construcción análoga al primero pero lleno de catalizador a base de silicato de 250. níquel y que funciona a una temperatura media del orden



227366

de 180-200° C.

Por dispositivos automáticos de regulación térmica (no representados en el esquema) que actúan sobre los sistemas de caldeo previo 21, 21A y de refrigeración 24, la mezcla de reacción, a la entrada de cada uno de los dos tubos catalíticos, se elevada a una temperatura próxima a la de iniciación de la reacción, o sea del orden de 325° C en el primer tubo, y de 190° C en el segundo. Las reacciones exotérmicas de hidrogenación se realizan pues en las condiciones más favorables o sea a un régimen estable, facilmente controlable por regulación del paso de hidrógeno y dando lugar solamente a una formación despreciable de productos secundarios, fáciles de eliminar luego de la mezcla de alcoholes grasos superiores y de metanol, que resulta después de la extracción del exceso de hidrógeno.

Tal como se ha indicado anteriormente, la mezcla de reacción que entonces está sometida aún a la presión de régimen próxima a 400 kg/cm², se utiliza inmediatamente para el caldeo parcial de la mezcla a someter a la hidrogenación y, para ello, por el conducto 26 se manda al cambiador 21 donde se enfría a unos 80° C y desde el cual, por el tubo 27 pasa al separador 28, para separar el exceso de hidrógeno que vuelve a introducirse, siempre bajo presión, por el tubo 29, en el mezclador 19, mientras que la mezcla de alcoholes grasos y de metanol se manda, por el tubo 30, primero a un dispositivo de descompresión 31, en el que la presión se reduce, en dos etapas, de 400 kg/cm² a 25 kg/cm² y luego a unos 2 kg/cm² y después se lleva a una instalación

227366



de destilación 22, para la separación del metanol reintroducido por los tubos 33, 9 y 2 hacia la bomba 3, y de los alcoholes grasos, enviados por el tubo 34 a dispositivos de depuración y de elaboración
285. finales.

Debe tenerse presente que este invento no se limita en modo alguno a la construcción de la instalación que acaba de describirse a título de ejemplo, ni a las condiciones de trabajo específicamente indicadas, sino
290. que comprende todas las variantes que puedan idearse en el cuadro de ambos.

Así, como se indica en la fig. 2, el dispositivo de hidrogenación en dos etapas puede alojarse en un cuerpo único, en el que la mezcla de reacción procedente
295. del calentador previo 21A, pasa sucesivamente a través del catalizador a base de cromito de zinc y de cobre, contenido en el departamento 22', del refrigerador 24' y del catalizador a base de silicato de níquel, contenido en el departamento 25', antes de extraerse por el
300. conducto 26.

Puede también realizarse la transesterificación en dos etapas, eliminando en el intermedio el glicerol ya liberado, con objeto, aumentando así el grado de transesterificación, de mejorar todavía el rendimiento
305. en glicerol.

Mediante ligeras modificaciones, el aparato de acuerdo con este invento permite, recuperar también, en mezcla con los alcoholes saturados que acompañan y de los que pueden separarse por medios conocidos, los
310. alcoholes no saturados, procedentes de la transesterifi-

227366



cación de materias grasas no saturadas, e hidrogenadas en seguida sobre catalizador a base de cromito de zinc y de cobre solamente.

315. Para ello, de la tubería 23 y por el conducto 35, se deriva hacia el cambiador 21, y desde éste hacia los dispositivos de separación y de depuración, toda o una parte de la mezcla de reacción, que ha experimentado la hidrogenación en el tubo 22.

320. Para mejorar el balance térmico del conjunto de las operaciones pueden instalarse también ventajosamente recuperadores o cambiadores suplementarios, para utilizar más aún, especialmente, el calor desprendido por las dos etapas de hidrogenación, para el caldeo, por ejemplo, de los distintos dispositivos de separación por destilación, y de depuración, anejos a la instalación verdadera de fabricación.

En cuanto a los catalizadores a emplear en las distintas etapas del procedimiento, se preparan del modo siguiente.

330. 1) Catalizador de silicato de zinc granulado, para transesterificación: en una solución de 200 litros de silicato de sosa técnico a 36° Bé en 2.000 litros de agua, se vierte, con agitación enérgica, una solución de acetato de zinc que se prepara introduciendo 70 kg. de ácido acético al 85% en una suspensión de 40 kg. de óxido de zinc en 100 litros de agua, calentada a 70° C. Se aumenta en seguida la mezcla de las dos soluciones a 3.000 litros, se separa por decantación el precipitado formado, que se lava con agua hasta que el líquido de lavado esté exento de sales. Se escurre y orea el preci-

335.

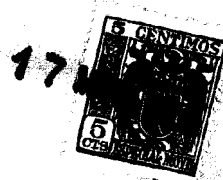
340.

227366



pitado lavado, se le seca primero hacia 40 a 50° C hasta una consistencia suficientemente sólida, y finalmente a 130° C. Así se obtienen de 100 a 110 kg. de catalizador.

345. 2) Catalizador de cromito de zinc y de cobre, para hidrogenación de la función carboxílica: A una solución, que contenga 10 kg. de CuO, 180 kg. de ácido acético al 85% y 500 litros de agua, se añaden primero, progresivamente, 114 kg. de ZnO y en seguida 125 kg. de
350. CrO₃. Se calienta hasta disolución completa y en la solución en ebullición se vierten 500 litros de carbón activo granulado, previamente secado a unos 130°C. Evaporando luego la solución, que empapa el carbón activo y batiendo la mezcla mientras dura la evaporación, se
355. obtienen 500 litros de catalizador de cromito de zinc y de cobre.
360. 3) Catalizador de silicato de níquel para saturación de los enlaces olefínicos: Se trata, por una solución de sosa cáustica al 20%, una solución de silicato de sosa técnico de 36°Bé (que tiene aproximadamente la composición Na²O.3SiO²), para obtener una composición Na²O.SiO² + 1/10 Na²O. En esta solución se introduce una solución de nitrato de níquel en 250
365. litros de agua que contenga 20 kg. de níquel metálico, y previamente neutralizado a un pH de 6,5 aproximadamente, por adición de Na₂CO₃ en polvo. Se ajusta el pH a 7 aproximadamente, por adición moderada de la solución de níquel, se diluye en seguida, mediante agua, al
370. volumen de 3.000 litros, se separa por decantación el precipitado de silicato de níquel formado y se lava éste



227366

375. hasta que el líquido de lavado no contenga sales. A la masa húmeda se le incorpora, por amasado el 1% de amianto en fibras, lavado con ácido nítrico al 10%, lo cual representa aproximadamente el 5% con respecto a la masa seca. Se escurre y seca primero a 40-50° C hasta una consistencia suficientemente sólida, y luego a 130° C. Se obtienen aproximadamente 50 kg. de catalizador.

380. Los ejemplos siguientes permitirán comprender mejor este invento, que no se limita a las condiciones de trabajo especiales que se indican .

EJEMPLO 1.

385. Se ha comprimido a 100 atmósferas y se ha introducido, a la velocidad volumétrica de 0,5 litro de aceite por hora, por litro de catalizador, en el tubo de transesterificación calentado a la temperatura de 250° C y lleno de catalizador de silicato de zinc, una mezcla de 1.270 kg. de aceite de coco y de 633 kg. de metanol. Los productos de la reacción que salen del tubo de catalisis, se han descomprimido bruscamente, para librarlos de la mayor parte del exceso de metanol, mientras que los ésteres metílicos se han separado, por decantación, de 142 kg. de glicerina (en solución al 85%). Los ésteres se han hidrogenado a continuación por un gran exceso de hidrógeno, entre 320 y 325° C bajo una presión de 400 atmósferas, y los alcoholes brutos se han separado, por expansión brusca, del metanol nuevamente puesto en libertad, y se han destilado a continuación, operación que ha proporcionado 1.000 kg. de

395. alcoholes destilados.

400.



227366

La reacción de transesterificación da lugar a un equilibrio, y la proporción de recuperación de la glicerina en un solo paso, excede difícilmente del 85%. Realizando la transesterificación en dos fases, y

405. separando entre ellas la glicerina ya liberada, se rebasa fácilmente una proporción de recuperación del 90%. Para ello, la mezcla de ésteres metílicos, de aceite de coco no transformado, de glicerina y de metanol en exceso, se enfria en un cambiador de temperatura y, bajo presión,

410. se lleva, a unos 50° C, a un decantador. La glicerina que contiene agua y metanol, se retira continuamente, mientras que la mezcla de ésteres y de aceite de coco restante, con adición de metanol (para sustituir el arrastrado por la glicerina) se somete nuevamente a la

415. reacción en un segundo tubo de transesterificación, tal como se describe en el ejemplo 2 siguiente.

EJEMPLO 2.

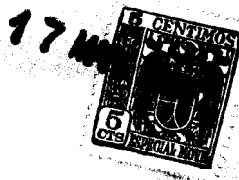
Se ha comprimido a 100 atmósferas y se ha enviado a un primer tubo de transesterificación, calentado

420. a la temperatura de 250 a 280° C y lleno de catalizador de silicato de zinc, una mezcla de 633 kg. de metanol y de 1.270 kg. de aceite de coco que de este modo se ha transesterificado parcialmente.

En la mezcla de aceite de coco restante,

425. de ésteres metílicos, de glicerina y de metanol en exceso, enfriada a 50° C, se han inyectado 125 kg. de agua para facilitar la decantación de la glicerina que se ha retirado continuamente. A los ésteres decantados, se ha añadido una cantidad de metanol igual a la que se ha

430. retirado al mismo tiempo que la glicerina, y la mezcla



227366

- recalentada a 260° C se ha enviado, a la velocidad volumétrica 1, a un segundo tubo de transesterificación, para terminar en él la reacción. Por descompresión brusca se ha eliminado en seguida la mayor parte del
435. exceso de metanol y, por decantación, se han separado 151 kg. de glicerina, en solución al 85%. Los ésteres metílicos, comprimidos en presencia de un gran exceso de hidrógeno, a 400 atmósferas, se han hidrogenado entre 325 y 330° C sobre catalizador de cromito de cobre
440. y de zinc lo cual, después de expansión brusca y destilación, ha proporcionado 1.000 kg. de alcoholes grasos.

En los ejemplos anteriores, relativos al tratamiento de aceite de coco, la hidrogenación se había limitado a la fase única de reducción de la función

445. carboxílica de los ácidos grasos por medio de catalizadores de cromito de cobre y de zinc, que no afecta a la mayor parte de los enlaces dobles de los ácidos grasos no saturados. En el ejemplo siguiente que se refiere al tratamiento de sebo que contiene ácidos grasos no saturados, en proporciones más elevadas, la hidrogenación

450. se ha realizado en dos etapas, sucesivas, primero sobre catalizador de cromito de cobre y de zinc, y, a continuación, sobre catalizador de silicato de níquel.

EJEMPLO 3.

455. Una mezcla de 1.220 kg. de sebo, de un índice de yodo de 55, y de 458 kg. de metanol, previamente calentada, a 250° C y comprimida a 100 atmósferas, tratada como en el ejemplo 1, en el tubo de transesterificación, proporcionó 115 kg. de glicerina en solución
460. al 85%.



227366

- Los ésteres metílicos, en mezcla con un exceso de hidrógeno, comprimidos a 400 atmósferas y previamente calentados a 325° C, se han hecho pasar por un primer tubo de hidrogenación lleno de catalizador de cromito de cobre y de zinc. La mezcla de alcoholes obtenida, cuyo índice de yodo era de 30-35, se ha enfriado a unos 200° C y se ha hecho pasar por un segundo tubo de hidrogenación lleno de catalizador de silicato de níquel. La mezcla de reacción, descomprimida en seguida bruscamente para eliminar la mayor parte del metanol, ha proporcionado, por destilación, 1.090 kg. de alcoholes brutos, de un índice de yodo de 0,3 a 0,5.
- 465.
- 470.

El tratamiento análogo, con dos etapas de hidrogenación, del aceite de coco, se ha realizado de acuerdo con el ejemplo siguiente:

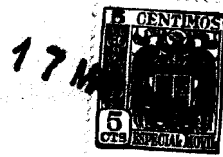
475.

EJEMPLO 4.

- En una instalación, como la representada en la fig. 1, se han introducido en el tubo 4 de transesterificación, 1.270 kg. de aceite de coco y 633 kg. de metanol, haciendo circular en aquél la mezcla a la velocidad volumétrica de 0,5 litro, por hora, de aceite por litro sobre catalizador, a la presión de 100 kg/cm² y a la temperatura de 250°C. en un catalizador de silicato de zinc. Llevando en seguida la mezcla de reacción a la columna 6 y expansionándola en ésta bruscamente a la presión de 1,2 kg/cm², por volatilización seguida de condensación, se han recuperado 482 kg. de metanol que han vuelto a introducirse en el aparato.
- 480.
- 485.

Del recipiente de decantación 11 se han retirado 142 kg. de glicerol en solución al 85% y a

490.



227366

495. continuación se han separado los ésteres del glicerol restante, por lavado con agua en la columna 14. Las aguas de lavado se han enviado a la columna 6 lo cual permite recuperar en el depósito 11 el glicerol restante aún en los ésteres después de la decantación, e incluso llevar a cabo la separación del glicerol de los ésteres, por decantación en el recipiente 11.

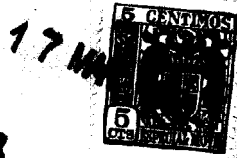
500. Los ésteres metílicos, sometidos sucesivamente a la hidrogenación, primero sobre catalizador de cromito de zinc y de cobre, a la presión de 400 kg/cm^2 a la temperatura de 325°C en el tubo de catalisis 22, y después sobre catalizador de silicato de níquel, a la presión de 400 kg/cm^2 a la temperatura de 200°C en el tubo de catalisis 25, después de la descompresión y
505. separación de la mezcla de reacción en sus componentes, han proporcionado 1.060 kg. de mezcla de alcoholes grasos brutos, que contenía principalmente los alcoholes de C_8 a C_{18} así como 100 kg. de metanol que se ha vuelto a introducir al ciclo.

510. El índice de yodo del aceite de coco era de 10, y el de los alcoholes grasos obtenidos, de 0,3.

N O T A

515. 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. También se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Bélgica con fecha 10 de mayo de 1955,
520. nº 538076, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios

227366



525. que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento y aparato para la preparación de alcoholes alifáticos superiores"; caracterizándose por lo siguiente:

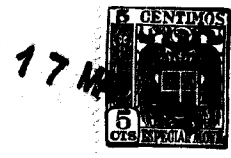
530. 1ª.- Procedimiento para la preparación de alcoholes alifáticos superiores, caracterizado por partirse de materias que contengan aceites y grasas vegetales y animales, y además por una serie continua de operaciones, consistentes primero en tratar catalíticamente las materias grasas, bajo presión y a temperaturas elevadas, por un alcohol alifático monovalente, en exceso, para liberar así el glicerol y transformar

535. las materias grasas en ésteres del alcohol monovalente con los ácidos carboxílicos; en separar a continuación el exceso de alcohol y el glicerol, de los ésteres formados por esta transesterificación; en tratar catalíticamente estos ésteres, bajo presión y a temperaturas elevadas, por hidrógeno en exceso, para transformar sus

540. componentes carboxílicos en alcoholes grasos superiores; en separar el exceso de hidrógeno y el alcohol de transesterificación recuperado, y en recoger los alcoholes grasos superiores.

545. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado por realizarse la transesterificación de las materias grasas en ésteres de alcohol monovalente, mediante un catalizador de silicato de zinc.

550. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en



227366

la reivindicación 2ª, caracterizado por utilizarse metanol para la transformación de las materias grasas en ésteres.

555. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado por realizarse la transesterificación a una presión del orden de 100 kg/cm² y a una temperatura comprendida entre 250 y 280º C.

560. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado por realizarse la transesterificación a una presión superior a 100 kg/cm² y a una temperatura comprendida entre 250 y 280º C.

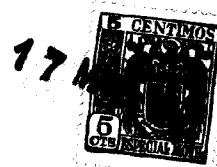
565. 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por recuperarse la mayor parte del exceso de alcohol de la mezcla de reacción, por descompresión brusca de ésta y re-condensación del alcohol así vaporizado.

570. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por separarse el glicerol de los ésteres, mediante un lavado con agua, la decantación, y la concentración del extracto acuoso, por medio de la evaporación.

575. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por realizarse la hidrogenación de los ésteres para convertirlos en alcoholes grasos superiores saturados y no saturados, mediante un catalizador de cromito de zinc y de cobre.

580. 9ª.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracte-

227366



585. rizado por realizarse, subsidiariamente, la hidrogenación para convertir los alcoholes no saturados, -obtenidos en la etapa de hidrogenación sobre catalizador de cromito de zinc y de cobre-, en alcoholes saturados, mediante un catalizador de silicato de níquel.

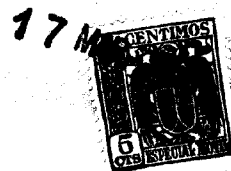
590. 10^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 8^a, caracterizado por realizarse la hidrogenación de la función carboxílica, sobre catalizador de cromito de zinc y de cobre, a una presión del orden de 400 kg/cm² y a una temperatura comprendida entre 320 y 330^a C.

595. 11^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 9^a, caracterizado por realizarse la hidrogenación de los alcoholes no saturados, sobre catalizador de silicato de níquel, a una presión del orden de 400 kg/cm² y a una temperatura del orden de 180 a 200^a C.

600. 12^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 9^a y 11^a, caracterizado por realizarse en dos aparatos distintos, la hidrogenación de la función carboxílica sobre catalizador de cromito de zinc y de cobre y la hidrogenación de los alcoholes no saturados sobre catalizador de silicato de níquel, y por enfriar hasta unos 200^a C la mezcla de reacción durante su paso de un aparato de hidrogenación al otro.

610. 13^a.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 9^a y 11^a, caracterizado por realizarse en dos departamentos distintos de un mismo aparato, la hidrogenación de la función carboxílica sobre catalizador de cromito de zinc y de cobre y la

227366



hidrogenación de los alcoholes no saturados, sobre catalizador de silicato de níquel y por enfriar, hasta unos 200° C en un departamento intermedio, la mezcla de reacción antes de su paso de uno de los departamentos de hidrogenación al otro.

615.

14°.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por consistir en separar y reintroducir el exceso de hidrógeno empleado para la hidrogenación, en separar luego, por descompresión brusca la mayor parte del alcohol auxiliar de transesterificación y, por destilación, el resto de los alcoholes grasos superiores producidos.

620.

15°.- Procedimiento para la preparación de alcoholes alifáticos superiores, caracterizado por partirse de materias grasas, que comprenden aceites y grasas vegetales y animales, y por consistir en tratar primero las materias grasas por metanol en exceso, sobre catalizador de silicato de zinc, bajo una presión del orden de 100 kg/cm² y a una temperatura comprendida entre 250 y 280° C, en recuperar la mayor parte del exceso de metanol, por descompresión brusca y re-condensación; en separar el glicerol de los ésteres, por lavado con agua, decantación y concentración del extracto acuoso mediante evaporación, y en realizar en seguida, en dos etapas, la hidrogenación de los ésteres para convertirlos en alcoholes grasos saturados, mediante el paso, con hidrógeno en exceso, bajo la presión de 400 kg/cm², sucesivamente por catalizador de cromito de zinc y de cobre, a una temperatura comprendida

625.

630.

635.

640.

227366

17 MAR.



entre 320 y 330°C, y por catalizador de silicato de níquel, a una temperatura de entre 180 y 200°C, en separar y re-introducir el exceso de hidrógeno y en separar a continuación, por descompresión brusca, la mayor parte del metanol recuperado y, por destilación, el resto, de los alcoholes grasos superiores producidos.

645. 16ª.- Aparato para la aplicación práctica del procedimiento especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por comprender esencialmente un tubo de catalisis que funciona sometido a presión y lleno de catalizador de silicato de zinc; dispositivos para asegurar una circulación continua de la mezcla comprimida y previamente calentada de materias grasas y de alcohol a través del tubo de catalisis; dos tubos de hidrogenación, montados en serie y que funcionan sometidos a presión, el primero con catalizador de cromito de zinc y de cobre, y el segundo con catalizador de silicato de níquel; un sistema de refrigeración, para la mezcla de reacción, entre los dos tubos de hidrogenación, y dispositivos accesorios para la compresión y el caldeo previo de la mezcla de materias grasas y de alcohol y de la mezcla de ésteres y de hidrógeno; la separación y la re-introducción del alcohol de transesterificación auxiliar recuperado y del exceso de hidrógeno, y la separación del glicerol y de los alcoholes grasos superiores producidos.

665. 17ª.- Aparato, según lo especificado en la reivindicación 16ª, caracterizado porque los dos tubos de hidrogenación están sustituidos por un tubo único

670.

227366

17 MAR



de hidrogenación, con dos departamentos de hidrogenación y un departamento intermedio de refrigeración.

18^a.- Procedimiento y aparato para la preparación de alcoholes alifáticos superiores; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

17 MAR. 1956

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

J. GÓMEZ ACERÓ Y MOUET
P. R.



FIG. 1

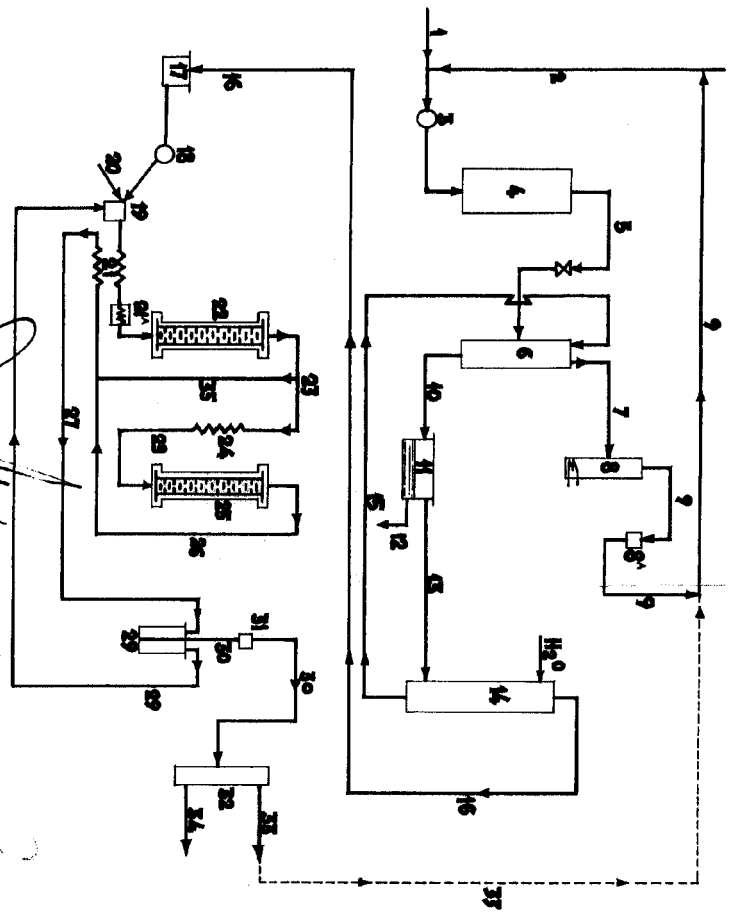
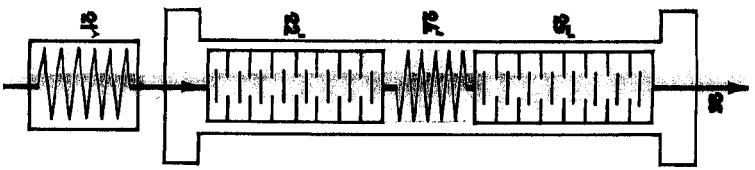


FIG. 2



MARLY DE 1956
 SOCIÉTÉ BELGE DE L'AZOTE ET DES PRO-
 DUITS CHIMIQUES DU MARLY. P. P.

