

229178

PATENTE DE INVENCION

(I/113)

13 JUN



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la preparación de alcoholes
"alifáticos superiores no saturados".

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

La presente invención se relaciona con un
procedimiento perfeccionado para la preparación de
alcoholes alifáticos superiores no saturados, por hidro-
genación de los ácidos grasos no saturados libres
5. correspondientes, o de sus derivados, tales como sus
ésteres de alcoholes mono - o polivalentes - .

Ya es conocido preparar alcoholes alifáticos
superiores a partir de ácidos o de ésteres derivados de
materias grasas, por hidrogenación en caliente y bajo
10. presión, en presencia de un catalizador particularmente



activo para la reducción del grupo carboxílico de las materias de partida en función hidroxílica.

5. En los procedimientos de hidrogenación catalítica utilizados hasta ahora, los catalizadores y las condiciones operatorias son tales que además de la reducción del grupo carboxílico, se produce una saturación importante de los dobles enlaces o uniones, eventualmente presentes en las materias de partida.

10. Se ha descubierto, sin embargo, que un procedimiento que permita, por hidrogenación de ácidos grasos no saturados o de sus derivados, obtener alcoholes alifáticos superiores no saturados con rendimientos elevados, presentaba una importancia industrial, pues los productos tensio-activos de síntesis preparados a partir de fracciones ricas en estos alcoholes, poseen para ciertos usos, propiedades superiores a las de los productos correspondientes preparados a partir de alcoholes saturados.

15. Los diferentes métodos propuestos hasta ahora, basados en la utilización de catalizadores de hidrogenación selectiva de los grupos carboxílicos y/o en la aplicación de condiciones operatorias especiales que permitan preservar las dobles uniones, no han dado resultados económicamente interesantes, porque a consecuencia de una transformación incompleta de las materias de partida o de la formación de cantidades importantes de compuestos secundarios, los rendimientos en alcoholes superiores no saturados, eran relativamente reducidos.

20. Ahora bien, se ha descubierto que un catalizador de hidrogenación constituido por una mezcla íntima o por una combinación de óxido de cromo, de óxido de cinc y de

25.

30.



5. óxido de aluminio, permite orientar selectivamente la reacción de hidrogenación hacia una reducción completa del grupo carboxílico en función hidroxílica, y preservar en su totalidad o en su mayor parte, los dobles enlaces o uniones eventualmente presentes en las materias de partida. Parece que el óxido de aluminio, en esta composición catalítica, ejerce no tan solo el efecto conocido de promotor de hidrogenación de las uniones no-saturadas $C = O$, sino también el de inhibidor de saturación de los dobles enlaces $C = C$.
10. El óxido de aluminio ejerce particularmente esta doble acción cuando se le incorpora, en la composición catalítica, en una cantidad correspondiente a por lo menos un 3% en peso del óxido de cinc. Numerosos ensayos han demostrado que, en las condiciones operatorias generalmente utilizadas en la práctica corriente para la hidrogenación de las materias grasas, una proporción molecular óxido de aluminio/óxido de cinc, que varía de 1/18 a 1/4 (o sea un 3,5 a 13,5% de óxido de aluminio con relación al peso de óxido de cinc) conducía a rendimientos elevados en alcoholes alifáticos superiores no saturados a partir de los ácidos grasos correspondientes o de sus ésteres.
15. La acción inhibidora de los catalizadores conteniendo óxido de aluminio por lo que toca a la saturación de las dobles uniones de estas materias de partida no queda influenciada por los tratamientos de activación a los que estos catalizadores pueden someterse. Así, pues, se les puede reducir previamente, por ejemplo, a 300-350° C. y a una presión de 250 a 500 atmósferas, en una corriente
- 20.
- 25.
- 30.



de hidrógeno eventualmente diluida por un gas, tal como el nitrógeno o el anhídrido carbónico, inerte, por lo que toca a las composiciones catalíticas. También se les puede utilizar directamente, teniendo lugar la reducción en presencia del hidrógeno en el curso de la reacción.

5.

Otra forma de activación de estos catalizadores consiste en utilizarlos en forma finamente dividida, de preferencia sobre un soporte conveniente, tal como amianto en fibras, Kieselguhr, gel de sílice, o carbón activo.

10.

Dotados de una actividad y de una selectividad elevadas, los catalizadores utilizados en el procedimiento de la presente invención, no deben adaptarse a la naturaleza de las materias primas a hidrogenar. Así, se pueden tratar alternativamente los productos de partida más variados, tales como los ácidos grasos no saturados, y los ésteres de estos últimos y de alcoholes mono- o polivalentes, en mezcla o no, con los compuestos saturados correspondientes. Para la hidrogenación de ácidos libres, es conveniente, sin embargo, hidrogenar en presencia de metanol, para evitar una degradación demasiado rápida de los catalizadores y reducir la acción corrosiva de estos ácidos sobre la instalación.

15.

20.

En cada caso particular, las condiciones óptimas dependen evidentemente de la materia a tratar, pero se ha establecido que a las presiones de hidrógeno comprendidas entre 200 y 400 atmósferas, la reacción se orienta en el sentido de formación de alcoholes superiores.

25.

Para interrumpir la reacción en esta fase y evitar la

30.

formación de compuestos secundarios tales como hidrocarburos



y éteres óxidos, se deben adoptar temperaturas que se sitúan entre 300 y 330^o C. y velocidades volumétricas que pueden variar de 0,5 a 2 litros de materia prima por hora y por litro de catalizador.

5. Los ejemplos siguientes, dados a título ilustrativo y no limitativo, indican el modo en que se puede preparar un catalizador, en particular de cromito de cinc y de alumina y su utilización en el procedimiento de hidrogenación según el invento.

10. EJEMPLO 1 - PREPARACION DEL CATALIZADOR.

En una cuba de acero inoxidable de 20 litros, sobre un baño de aire, se introducen 7 litros de agua destilada en la que se disuelven 3872 gr. de acetato de cinc (o sean 17,64 moles. de acetato de cinc a 2 moléculas de agua). Se calienta esta solución a 50^o C. y se la añaden 1960 gr. de anhídrido crómico (ó sean 19,6 moles.), después 400 gr. de acetato de aluminio (ó 1,96 mole.).

20. Se agita a la vez que se calienta a 90^o C. y se introduce inmediatamente y con lentitud carbón activo granulado, seguidamente descenizado y desulfurado, y a 100^o C. Se continúa la calefacción y el agitado hasta que se elimina prácticamente el total del agua presente. Los granos de carbón activos, impregnados de cromito de cinc y de alumina, se secan después en la estufa a 25. 110^o C. en una corriente de nitrógeno.

El análisis del catalizador así preparado dá

Cr	12,20 %
Zn	14,40 %
Al	0,52 %

30.



Se reduce esta mezcla catalítica por una corriente gaseosa comprendiendo 75% de hidrógeno y 25% de nitrógeno en volumen, a una temperatura de 350° C. y una presión de 500 atmósferas. Se la puede utilizar, sin embargo, directamente, teniendo lugar la reducción en presencia de hidrógeno en el curso de las reacciones de reducción de los ácidos grasos no saturados, o de sus ésteres.

5.

EJEMPLO 2 -

10.

Se introduce 1 litro del catalizador previamente reducido, preparado según el Ejemplo 1, en un tubo de acero que puede resistir la presión y temperatura elevadas y equipado de un dispositivo de introducción de hidrógeno bajo presión y de una bomba para la introducción, a caudal y a temperatura constantes, de una mezcla de 38 partes en peso de metanol y de 62 partes en peso de ácido oléico de índice de iodo = 85, siendo la velocidad volumétrica de paso del ácido de 0,8 litro por hora y por litro de catalizador.

15.

20.

La reacción de hidrogenación tiene lugar a presión de hidrógeno de 375 atmósferas y a una temperatura de 315° C. En estas condiciones se obtiene un producto que, después de eliminación de modo conocido del metanol, posee las características siguientes:

25.

Indice ácido	<	0,1
Indice saponificación		0,2
Indice hidroxilo		207
Indice iodo		68

Este análisis indica:

30.

a) una hidrogenación prácticamente total del



ácido oléico en alcoholes grasos superiores.

b) la preservación de 75,5 % de los dobles enlaces presentes en el ácido antes de hidrogenación.

EJEMPLO 3 -

5. Acidos grasos de sebo, teniendo un índice de iodo de 55, se han sometido a la hidrogenación, a 320° C., siendo las otras condiciones operatorias las mismas que en el ejemplo precedente. Los alcoholes correspondientes obtenidos poseían aún un índice de iodo de 42.

10. En las mismas condiciones, pero en presencia de un catalizador constituido por óxido de cromo y por óxido de cinc, sin óxido de aluminio, se han obtenido alcoholes teniendo un índice de iodo de 35 solamente.

EJEMPLO 4 -

15. Según el modo operatorio descrito en el ejemplo 1, se ha preparado mutatis mutandis, un catalizador teniendo una proporción en óxido de aluminio correspondiente a un 10% del peso del óxido de cinc.

20. Acidos grasos de aceite de palma, con índice de iodo = 18,5 han dado por hidrogenación según el ejemplo 2, pero a una temperatura de 320° C. alcoholes correspondientes cuyo índice de iodo era 17, lo cual representa 86% de preservación de dobles uniones.

N O T A

25. 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

30. que el invento corresponde a una solicitud de patente



presentada en Bélgica con fecha 2 de agosto de 1955, nº 540.285, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España:

5.

"Procedimiento para la preparación de alcoholes alifáticos superiores no saturados"; caracterizándose por lo siguiente:

10.

1º.- Procedimiento para la preparación de alcoholes alifáticos superiores no saturados, mediante hidrogenación de ácidos alifáticos carboxílicos no saturados, de peso molecular elevado o de sus ésteres, caracterizándose porque se utiliza un catalizador constituido de óxido de cromo, de óxido de cinc y de óxido de aluminio, correspondiendo la proporción en óxido de aluminio de este catalizador, a , por lo menos, 3% del peso del óxido de cinc.

15.

2º.- Procedimiento para la preparación de alcoholes alifáticos superiores no saturados; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 JUN 1956

SOCIETE BELGE DE LAZOTE ET DES PRODUITS
CHIMIQUES DU MARLY.

J. GÓMEZ ACIBO Y MADEI
P. P.

