

335495



PATENTE DE INVENCION

=====

FMC Nº 5244

\_\_\_\_\_

335495

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA TRANSFORMAR ALCOHOL  
ALILICO EN GLICEROL".

\_\_\_\_\_

*Solicitante:* FMC CORPORATION, entidad norteamericana,  
residente en: 633 Third Avenue, New York,  
New York, EE.UU. de A.

\_\_\_\_\_

El presente invento se refiere a un proce-  
dimiento perfeccionado para preparar glicerol a partir  
de alcohol alílico.

Según el invento, el glicerol se prepara ha-  
ciendo reaccionar una solución acuosa de alcohol alílico

5.

335495



- con ácido peracético en un disolvente orgánico, que es al menos parcialmente soluble en agua, para completar de una forma sustancial la conversión del reactivo límite, a temperaturas comprendidas entre unos 20°C y el punto de ebullición del sistema. A la finalización de la reacción el glicerol se recupera separando por destilación el disolvente orgánico, ácido peracético y agua para dejar una parte de elevada temperatura de ebullición que contiene glicerol. La parte de elevada temperatura de ebullición se destila mediante destilación inflamable al vacío para obtener glicerol crudo, en general con una pureza superior al 90%.
- 5.
  - 10.

- La preparación de glicerol, a partir de la reacción de alcohol alílico con ácido peracético en un disolvente orgánico en un proceso de una etapa, parece implicar la epoxidación del alcohol alílico a glicidol y la conversión del peracético a ácido acético, seguido de la hidroxilación prácticamente inmediata del glicidol. Los reactivos generales son: alcohol alílico, ácido peracético y agua, que dan por resultado la formación de glicerol y ácido acético. Las mezclas de reacción utilizadas pueden contener excesos de diversos reactantes.
- 15.
  - 20.

- Para llevar a cabo el proceso de elaboración, el alcohol alílico se usa en solución acuosa que contiene de 5 a 200 moles de agua por mol de alcohol alílico. Las concentraciones preferidas son de 10 a 100 moles de agua por mol de alcohol alílico, en condiciones de elaboración óptimamente económicas obtenidas con una proporción del orden de 40 a 1 a 60 a 1.
- 25.

- 30. El ácido peracético se usa en un disolvente

335495



- orgánico o disolvente miscible, al menos parcialmente soluble en agua, que tiene un punto de ebullición inferior a 110°C. Estos disolventes son de preferencia cetonas de peso molecular bajo, ésteres, éteres, alcoholes, como son la acetona, metiletilcetona, acetato de etilo, acetato de isopropilo, metilal, isopropanol, dioxano, metanol, solos o en mezcla con disolventes insolubles en agua, como son el cloroformo, tetracloruro de carbono, y freones. La solución de ácido peracético deberá contener aproximadamente de un 15% a un 40% y preferiblemente de un 23% a un 27% de ácido peracético. La solución puede contener también de aproximadamente un 5% a un 10% de ácido acético. Así, el requisito fundamental del disolvente es que tenga suficiente poder disolvente para el ácido acético para formar al menos una solución al 15%, y de que se use en la zona de la reacción en una cantidad tal que al comienzo de la reacción la concentración de ácido peracético en el disolvente sea del orden del 15% al 40% en peso. Parece ser que teniendo ácido peracético en el disolvente inerte se obtiene un efecto moderador y de inhibición. La conversión del alcohol alílico a éteres indeseables de glicerol queda inhibida. En general, la conversión del alcohol alílico a subproductos indeseados se mantiene por debajo del 10%. A pesar de que es preferible operar a temperaturas inferiores a 110°C, en general la temperatura superior de la reacción está limitada por la temperatura de ebullición del disolvente. Deberá tener una temperatura de ebullición suficientemente por debajo de la del glicerol para que se realice la separa-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



335495

ción final mediante destilación de una forma técnicamente sencilla y efectiva. Una diferencia en temperatura de unos 50°C a 100°C es suficientemente amplia.

- Puesto que el alcohol alílico y el ácido peracético reaccionan en una proporción molar de uno a uno y la reacción ocurre en presencia de un exceso de cualquiera de los reactivos, el fabricante dispone de unas ciertas tolerancias. Es preferible en general operar con un exceso de alcohol alílico, pero la proporción de alcohol alílico a ácido peracético puede ser del orden de 0,5:1 a 4:1. La proporción preferible es la comprendida entre 1,3:1 a 2:1.
- 5.
  - 10.

- La reacción tiene lugar dentro de una amplia gama de temperaturas, por ejemplo, de 20°C a 110°C. Se realiza preferiblemente dentro del orden de 50°C a 100°C, siendo las temperaturas óptimas las comprendidas entre 50°C y 70°C. Las velocidades más lentas de reacción se obtienen con las temperaturas más bajas. La reacción tiene lugar fácilmente a presión atmosférica que por conveniencia es la preferida. No obstante, también puede realizarse a presión reducida o a presión elevada. En las condiciones preferidas, la reacción es esencialmente completa, y la terminación de la reacción se nota por la desaparición de ácido peracético de la mezcla de la reacción, en unas 2 a 8 horas. Estos tiempos han sido observados en experimentos realizados en lotes o tandas y experimentos semicontinuos como los ilustrados por el procedimiento del Ejemplo I.
- 15.
  - 20.
  - 25.

- Se prevé que el tiempo del proceso de elaboración podría variar considerablemente del citado, par-
- 30.

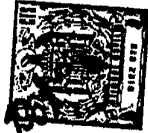
335495



5. ticularmente en un proceso continuo que implique el reciclaje de los reactivos no convertidos. Deberá notarse que la condición preferida es realizar la reacción con un exceso de alcohol alílico hasta la desaparición de ácido peracético, haciendo del reciclaje del alcohol alílico la etapa a seguir en la repetición del proceso.

10. Cuando ha terminado la hidroxilación, se fracciona la mezcla de la reacción y se separa por destilación el disolvente orgánico. Entonces se suele tomar una segunda fracción para producir una mezcla que contiene agua, disolvente residual, ácido acético y alcohol alílico sin reaccionar si es que queda algo. Cualquier ácido acético remanente se separa entonces
15. por destilación a presión reducida dejando glicerol y componentes de elevada temperatura de ebullición que se destilan al vacío para obtener glicerol crudo. Como variante, el ácido acético puede extraerse a partir de la solución acuosa con un disolvente como puede ser
20. el acetato de alquilo o un éter de alquilo y se recupera el glicerol por evaporación de la fase acuosa. Los residuos son en gran parte éteres de gliceril. El glicerol crudo contiene normalmente: de un 90 a un 93% de glicerol; algún producto éster o productos de alcohol alílico denominados "monoacetina" en una cantidad comprendida entre un 2 a un 6%; y pequeñas cantidades, generalmente inferiores al 1% de éter de digliceril y ácido acético. Cuando se desee, se puede obtener un glicerol más refinado empleando técnicas tradicionales
25. de purificación.
- 30.

335495



11 ENE 1950

El procedimiento del invento se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos siguientes. Todas las partes y porcentajes se dan en peso.

EJEMPLO I -

5. Se realizó la reacción en un matraz de cinco litros con cinco cuellos, equipado con dos embudos de separación, un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador. Se echó en el matraz acetona, 100 mililitros. Se depositaron 980 gramos de un ácido peracético en solución de acetona que contenía 2,5 moles de ácido peracético y una pequeña cantidad de ácido acético y una mezcla acuosa que contenía 1500 mililitros de agua y 193 gramos (3,25 moles) de alcohol alílico al 98% en los respectivos embudos de separación y se pasaron entonces simultáneamente al matraz con agitación durante un período de aproximadamente una hora, durante cuyo tiempo se mantuvo la temperatura del matraz a 54-56°C. Se agitó la mezcla a 54-55°C durante 3,5 horas más, después de cuyo período habían desaparecido 2,43 moles (97%) del ácido peracético y 2,32 moles del alcohol alílico.
- 10.
- 15.
- 20.

- Entonces se destiló la mezcla de la reacción para separar la acetona, ácido acético y agua y se purificó el residuo con una resina intercambiadora de ión y con un carbón vegetal activado. La proporción molar de glicerol a éter de digliceril era de 20 a 1. La producción de glicerol basada en el alcohol alílico consumido fue del 90%.
- 25.

EJEMPLO II -

30. Se usó un matraz de cinco litros y cuatro

335495



5. cuellos equipado con un embudo separador, un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador. Se depositaron en el matraz 193 gramos (3,25 moles) de alcohol alílico al 98% y 2000 mililitros de agua. Entonces se añadieron 980 gramos de una solución de ácido peracético (2,5 moles) en acetona durante un período de  $\frac{1}{2}$  hora. Después se agitó la mezcla durante tres horas mientras se mantenía la temperatura a 55-58°C. Se destiló la mezcla de la reacción para separar acetona,
10. agua, alcohol alílico y ácido acético y después se destiló la fracción de elevada temperatura de abullición al vacío mediante destilación inflamable para obtener 204,1 gramos de glicerol crudo y 12,7 gramos de residuo, esencialmente éter de digliceril. La producción de glicerol basada en el alcohol alílico excedió del 90%.
- 15.

#### EJEMPLO III -

20. Se usó un matraz de dos litros y cuatro cuellos de fondo redondo, equipado con un embudo separador, un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador. Se depositaron en el matraz 77 gramos (1,3 moles) de alcohol alílico al 98%, 500 mililitros de agua destilada y 500 mililitros de acetona. Entonces se añadieron 480 mililitros de ácido peracético (76 gramos) en una
25. solución de acetona durante un período de  $\frac{1}{2}$  hora. Se dejó reposar la mezcla hasta el día siguiente (15 horas) y después se calentó a 62-65°C durante 1,5 horas, después de lo cual se observó una desaparición del 98% del ácido peracético. Se destiló la mezcla de la reacción para separar acetona, alcohol alílico, agua y ácido acético y
- 30.

335495



- después se separó la parte de elevada temperatura de ebullición por destilación inflamable al vacío para obtener glicerol crudo (75,6 gramos) y un residuo (8,2 gramos). El glicerol crudo contenía un 92,9% de glicerol. La producción de glicerol, basada en la conversión de alcohol alílico fue superior al 90%.
- 5.

- Parece ser que la reacción implica la epoxidación del enlace insaturado de alcohol alílico y la supresión de esterificación de glicerol y más importante, la supresión de la formación de subproducto que se cree resulta de la reacción del glicidol consigo mismo o con glicerol.
- 10.

EJEMPLOS IV-XIII -

- Empleando el mismo procedimiento que en el Ejemplo I, la síntesis puede realizarse sustituyendo la acetona por: metiletacetona, metilal, isopropanol, dioxano, metanol, o sus mezclas o las mezclas de éstos con acetato de etilo, acetato de isopropilo, cloroformo y tetracloruro de carbono. La presencia del disolvente en la zona de reacción y su uso para llevar el ácido peracético parece ejercer un efecto de represión sobre las reacciones secundarias o parásitas hasta el grado de que se obtienen fácilmente producciones del 90% o más de glicerol, basadas en la conversión de alcohol alílico. O sea, que los productos de reacciones secundarias se mantienen en un 6-8% o menos. La recuperación del glicerol se ve favorecida por el uso de disolventes de temperaturas de ebullición inferiores a 110°C, pero resultan útiles los disolventes que tengan un punto de ebullición inferior al del glicerol.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

335405



- El glicerol es un producto químico de uso común que halla empleo en diversos grados, desde el de relativamente crudo hasta el del glicerol químicamente puro. Los grados más puros encuentran usos en las industrias de cosmética y artículos para baño y como humectantes.
- 5.

- 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 indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Norteamérica, con fecha 11 de Enero de 1966, bajo el número Ser. 519.951, acogiéndose por lo tanto, a los beneficios 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 PARA TRANSFORMAR ALCOHOL ALILICO EN GLICEROL"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- 1ª.- Procedimiento para transformar alcohol alílico en glicerol, caracterizado porque comprende el hacer reaccionar una solución acuosa de alcohol alílico con una solución de ácido peracético en un disolvente orgánico que tiene una temperatura de ebullición inferior a la del glicerol y, que es al menos parcialmente soluble en la mezcla de la reacción, a temperaturas comprendidas entre 20°C y 110°C, y recuperar dicho

-10-  
335495



glicerol partiendo de la mezcla de la reacción.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución acuosa de alcohol alílico contiene de 5 a 200 moles, preferiblemente de 10 a 100 moles, de agua por mol de alcohol alílico.

3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución de ácido peracético contiene de un 15% a un 40%, y preferiblemente de un 23% a un 27%, de ácido peracético.

10. 4ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de alcohol alílico a ácido peracético es del orden de 0,5:1 a 4:1 y, preferentemente de 1,3:1 a 2:1.

15. 5ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura de la reacción es del orden de 50°C a 100°C.

6ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el disolvente es acetona, acetato de etilo, metilal o dioxano.

20. 7ª.- "Procedimiento para transformar alcohol alílico en glicerol"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de diez hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

FMC CORPORATION.

J. GÓMEZ ACEDO Y MORENO  
Firmados E. Ferrández Ruiz

11 ENE 1967