



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 425**

51 Int. Cl.:
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03785708 .3**
96 Fecha de presentación : **02.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1569890**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos lineales o ramificados por rectificación reactiva con catálisis heterogénea con reactor previo.**

30 Prioridad: **10.12.2002 DE 102 57 525**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.08.2011

73 Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Gutsche, Bernhard;**
Topphoff, Magnus;
Rössler, Harald y
Reuter, Erich

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 363 425 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de ésteres de ácidos grasos lineales o ramificados por rectificación reactiva con catálisis heterogénea con reactor previo.

Campo de la invención.

5 Se propone un nuevo procedimiento para llevar a cabo la esterificación en continuo de ácidos (grasos) con 1 hasta 22 átomos de carbono con monoalcoholes con 1 hasta 10 átomos de carbono, con dialcoholes y, respectivamente, con trialcoholes con 2 hasta 5 átomos de carbono o con mezclas de los mismo, en fase líquida según un procedimiento a contracorriente, en presencia de catalizadores heterogéneos en el reactor previo y en la columna de reacción.

10 Estado de la técnica.

Se conocen procedimientos para llevar a cabo la esterificación en continuo de ácidos grasos, véase la publicación del autor H. Stage Chemiker-Ztg./Chem.Appartaur 87, Nr. 18, 661 – 666 (1963). La publicación describe la esterificación de ácidos grasos con metanol y con n-butanol en columnas de reacción, que comprenden varias partes, que se hacen trabajar a la presión normal con platos de rebote del vapor. De manera usual, la esterificación industrial continua de los ácidos grasos se lleva a cabo, sin embargo, en varias etapas en columnas de platos a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 5 y 30 bares, véase la publicación DE 2503195 C.

En la publicación EP 0 334 154 B1 (Henkel) se describe un procedimiento para llevar a cabo la esterificación en continuo, catalizada de forma homogénea, de ácidos grasos con alcoholes, a contracorriente en fase líquida, en una columna de reacción, siendo aportados los catalizadores y los ácidos grasos sobre el plato situado en el punto más alto y los alcoholes son aportados sobre el plato situado en el punto más bajo y se hacen reaccionar a una presión de cabeza en la columna de reacción situada en el intervalo comprendido entre 200 y 900 hPa. Por medio de este procedimiento se evitarían reacciones paralelas no deseadas tal como, por ejemplo, la deshidratación de los monoalcoholes ramificados. En este procedimiento, que está catalizado de forma homogénea, tiene que eliminarse, además, el catalizador homogéneo al final de la reacción. De este modo, no solamente se producen elevadas pérdidas de cantidades del catalizador sino que, también, se producen elevadas pérdidas de producto. Se conoce por la publicación WO 90/11114 (Henkel) un procedimiento discontinuo para llevar a cabo la conducción de una reacción catalizada de forma heterogénea.

En general, en el caso de los procedimientos discontinuos, catalizados de forma heterogénea, se lleva a cabo un desmenuzado del catalizador sólido, cuando se lleve a cabo una adición directa en el reactor, por medio de órganos de agitación y dicho catalizador tiene que ser separado por filtración después de la reacción. En la publicación WO 90/11114 se describe ahora un procedimiento, según el cual se mezclan previamente en un reactor los eductos y, a continuación, se transfieren por medio de una bomba hasta un recipiente con el catalizador, externo. La mezcla de la reacción fluye a continuación a través de un evaporador de capa delgada o de película descendente. Por medio del control permanente, por ejemplo del índice de acidez, se determina el avance de la reacción. En este procedimiento debe considerarse como un inconveniente el hecho de que se trata de un procedimiento discontinuo. Como inconvenientes de las formas de proceder en discontinuo deben citarse los tiempos muertos que se producen con ocasión de las cargas, las descargas, los calentamientos y los enfriamientos, los elevados costes energéticos y el elevado coste de personal, de acuerdo con la publicación del autor E. Fitzer, Technische Chemie, 4 edición, (1995).

Se conoce por la publicación EP 0474996 A1 (CW Hüls) un procedimiento para llevar a cabo la obtención de ésteres a partir de alcoholes y de ácidos por medio de reacciones en equilibrio en fase líquida sobre intercambiadores de iones. La reacción se lleva a cabo en un reactor previo y en una columna de rectificación con reactores adicionales, externos. Como consecuencia de la elevada sollicitación térmica de intercambiador de iones en una columna de destilación con reacción y como consecuencia de la difícil separación por destilación en presencia de intercambiadores de iones, la esterificación y la rectificación tienen que llevarse a cabo en espacios independientes. Sin embargo, estos inconvenientes son vencidos de manera fiable por medio del procedimiento de conformidad con la invención.

El objeto de la publicación SU 671223 consiste en un procedimiento para llevar a cabo la esterificación de ácidos carboxílicos, estando ilimitado el componente alcohólico al metanol. El procedimiento está caracterizado por dos etapas de esterificación, haciéndose reaccionar en primer lugar a los ácidos carboxílicos y a una primera cantidad del metanol hasta un grado de esterificación desconocido. Entre las dos etapas de esterificación se somete al producto intermedio a una rectificación, con lo que se separan agua y metanol. El producto intermedio se combina a continuación con metanol fresco y se prosigue la esterificación en un segundo reactor. Se conoce por la publicación EP 0141975 A2 (CW Hüls) un procedimiento para llevar a cabo la obtención de ésteres del ácido acético, según el cual se distingue también entre la esterificación previa y la esterificación principal.

La tarea consistía en desarrollar un procedimiento económico para llevar a cabo la esterificación de ácidos (grasos) con alcoholes, debiendo ser el procedimiento un procedimiento continuo, con catálisis heterogénea, exento de los inconvenientes que ya han sido citados. Por otra parte, deberían mejorarse el color y el olor de los productos, como consecuencia de una menor sollicitación térmica durante la obtención.

5 De manera especial, era importante desarrollar un procedimiento mejorado para llevar a cabo la esterificación de alcoholes y de ácidos, en presencia de intercambiadores de iones que solo pueden ser sometidos a sollicitaciones térmicas reducidas, según el cual no es necesario llevar a cabo una separación, desde el punto de vista de la instalación, entre el intercambiador de iones y la columna de rectificación. En el caso del procedimiento, de conformidad con la invención, el catalizador se encuentra tanto en el reactor previo así como, también, en la
10 columna de rectificación. No se requiere una separación en el espacio. Estas tareas se resolvieron por medio del procedimiento de conformidad con la invención.

Descripción de la invención.

15 El objeto de la invención es un procedimiento para llevar a cabo la esterificación en continuo de ácidos (grasos) con 1 hasta 22 átomos de carbono con monoalcoholes con 1 hasta 10 átomos de carbono, con dialcoholes y, respectivamente, con trialcoholes con 2 hasta 5 átomos de carbono o con mezclas de los mismos, en fase líquida en un procedimiento a contracorriente, en presencia de catalizadores heterogéneos en el reactor previo (1) y en la columna de reacción (3), caracterizado porque

- 20 (i) se eligen un reactor previo de lecho fijo (1) y una unidad de separación entre el grupo que está constituido por los recipientes con expansión instantánea y los separadores de fases (2) que están conectados aguas arriba de la columna de reacción (3) para llevar a cabo la disminución de la viscosidad de la mezcla de la reacción y
- (ii) se elimina del sistema el agua que se forma durante la reacción por medio de una unidad de separación (2) para llevar a cabo el desplazamiento del equilibrio de la reacción por delante de la columna de reacción (3).

25 En el procedimiento, de conformidad con la invención, se hace pasar la mezcla de la reacción, que está constituida por los ácidos (grasos) y por los alcoholes, a través de un reactor de lecho fijo (reactor previo). En este caso, tiene lugar una conversión parcial para dar los ésteres correspondientes. Esta mezcla de la reacción, ya parcialmente convertida, esencialmente de baja viscosidad, se conduce hasta la columna de reacción, que está cargada con el catalizador, una vez llevada a cabo la separación del agua, que se ha generado en la reacción, por medio de una unidad de separación. De este modo, por medio del empleo de un reactor previo puede disminuirse claramente la
30 viscosidad de la corriente del educto, con lo cual se consigue un flujo homogéneo a través del lecho fijo en la columna. La separación prematura del agua que se forma durante la reacción, como paso previo a la ulterior reacción de esterificación en la columna de reacción, desplaza al equilibrio de la reacción en favor de los ésteres que se han formado. Se producen mejores propiedades del producto, así como un aumento de los rendimientos. De este modo pueden ser alcanzadas en el procedimiento descrito conversiones de hasta un 99,9 % inclusive, con relación a los componentes difícilmente volátiles empleados. Por otra parte, por medio del procedimiento de conformidad con la invención se reprimen las reacciones secundarias y, respectivamente, las reacciones paralelas. Además de la ventaja de la purificación sencilla del catalizador en el reactor previo este actúa, al mismo tiempo, a modo de depurador "Scavenger" para llevar a cabo la captación de los posibles venenos del catalizador, con lo cual se prolongan claramente los tiempos de servicio del catalizador de la columna de reacción y, de este modo, pueden
40 hacerse efectivos menores costes de producción.

Instalación.

45 El procedimiento de la invención se explica a continuación por medio de una instalación preferente, haciéndose referencia al dibujo (figura 1). Sin embargo, esto no debe limitar el objeto de la invención. Elemento central de una instalación de este tipo está constituido por el reactor previo (1), por la columna de reacción (3), que presenta la separación del agua (unidad de separación) (2) y que presenta una pluralidad de platos de campana, cuya columna de reacción está coronada por la sección de rectificación (4). Tanto el reactor previo así como, también, la columna de reacción están cargados con catalizador. Los ácidos y los alcoholes son conducidos a través del reactor previo, que está cargado con el catalizador. En ese caso tiene lugar una conversión parcial, para llevar a cabo la formación de los ésteres. El producto, que ha sido sometido a una esterificación previa, es conducido en estado líquido, cuya viscosidad ha sido ya disminuida, a través de una unidad de separación (2), que se encuentra situada entre el
50 reactor previo y la columna de reacción. En este caso, es eliminada el agua, que se forma durante la reacción, a partir de la mezcla de la reacción parcialmente convertida. De este modo, el equilibrio de la reacción de esterificación es desplazado en el sentido de los productos, lo cual conduce a un rendimiento mayor en ésteres.

55 La separación del agua que se forma durante la reacción se lleva a cabo, de conformidad con el alcohol empleado, por medio de procedimientos de expansión instantánea o con un separador de fases. En ese caso el agua es

5 separada de distintas maneras, de conformidad con el alcohol empleado. De este modo, cuando sean utilizados alcoholes de cadena corta, constituidos por el metanol y, respectivamente por el etanol, el agua es separada de la corriente del proceso con ayuda de un recipiente de expansión instantánea, junto con una parte del alcohol. De la misma manera, cuando sean utilizados ácidos carboxílicos de cadena corta (por ejemplo el ácido acético en el caso de una obtención de triacetina) se purga, a partir de la corriente, el agua que se forma, junto con una parte del ácido acético. Cuando sean utilizados otros alcoholes, tales como el butanol y, respectivamente, el 2-etilhexanol, puede ser empleado un separador de fases para llevar a cabo la separación del agua. Por otra parte, para llevar a cabo la separación pueden ser utilizados procedimientos adecuados de membrana.

10 La mezcla de la reacción, parcialmente convertida, se alimenta a continuación en la columna de reacción (3). El catalizador heterogéneo está directamente dispuesto sobre los platos de la columna. La columna (3) se hace trabajar según el procedimiento a contracorriente. En general, en este caso son alimentados los componentes de bajo punto de ebullición, por ejemplo los alcanoles, en la cola de la columna, los componentes de elevado punto de ebullición, tal como el producto de la reacción parcialmente convertido, son alimentados en el plato situado en el punto más alto de la columna de rectificación con reacción (3). Sin embargo, en el caso de la esterificación de la glicerina con el ácido acético es alimentado el ácido por la cola de la columna, a título de componente de bajo punto de ebullición.

15 La reacción ulterior de esterificación tiene lugar en la columna. El producto de la reacción formado es retirado por la cola de la columna. Una elaboración adicional del producto en bruto se lleva a cabo por medio de una destilación y, en caso dado, por medio de una desodorización. Los componentes, que son separados por medio de la destilación, pueden ser reciclados de nuevo hasta el proceso por introducción en el reactor previo (1) y/o por medio de la alimentación en la cola de la columna (3).

20 En la sección de rectificación (4) que corona la columna de reacción, es separada por destilación una mezcla, que está constituida por los productos de bajo punto de ebullición (alcohol y, respectivamente, ácido) y por agua. De conformidad con los productos de bajo punto de ebullición, que hayan sido empleados, es diferente la elaboración ulterior de la mezcla a través de la unidad de separación (5). De este modo, cuando sean empleados los alcoholes de cadena corta, constituidos por el metanol y, respectivamente, por el etanol, la separación del agua se lleva a cabo con ayuda de una columna adicional. Cuando sean empleados otros alcoholes, tales como el butanol y, respectivamente, el 2-etilhexanol, puede ser empleado un separador de fases para llevar a cabo la separación del agua. Otra posibilidad consiste en que pueden ser empleados, también, procedimientos de membrana para vencer, por ejemplo, los puntos azeótropos en el sistema.

25 El producto de bajo punto de ebullición, que ha sido separado, se alimenta de nuevo, en parte, en forma de reciclo en la columna (3) y, respectivamente, como alimentación en el reactor previo (1). El procedimiento, de conformidad con la invención, se caracteriza además porque es empleado nitrógeno como agente de arrastre adicional (agente de arrastre) para llevar a cabo la separación del agua producida durante la reacción. El nitrógeno es alimentado en el plato situado en el punto más bajo de la columna. Por medio del empleo del nitrógeno se aumenta además la carga de vapor en la parte inferior de la columna, con lo cual se impide un "calado" de la fase líquida. Por otra parte, por medio del empleo del nitrógeno se consigue una relación de empleo más conveniente de los ácidos (grasos) con respecto al alcohol. Cuando se emplea nitrógeno puede ser empleada una cantidad de alcohol menor que cuando se trabaja de la manera convencional, con una carga fija de vapor, necesaria, en la columna. Esto conduce a una producción más ventajosa desde el punto de vista económico. Al mismo tiempo, la introducción de nitrógeno a través de la columna de reacción provoca una desodorización de la mezcla de la reacción. De este modo pueden ser obtenidos productos que presenten, en caso dado, ya un olor perfecto desde el punto de vista sensorial, sin tener que llevar a cabo una desodorización adicional. Esto es especialmente ventajoso para el empleo de estos productos en la industria cosmética.

30 Por lo tanto, en una forma preferente de realización se reivindica un procedimiento caracterizado porque es alimentado nitrógeno en el plato situado en el punto más bajo de la columna de reacción (3) para aumentar la carga de vapor en la parte inferior de la columna de reacción. Así mismo, es especialmente preferente un procedimiento caracterizado porque es alimentado nitrógeno como agente de arrastre en el plato situado en el punto más bajo de la columna de reacción (3) para llevar a cabo una eliminación adicional del agua que se forma durante la reacción. Por otra parte, es preferente un procedimiento, caracterizado porque es alimentado nitrógeno en el plato situado en el punto más bajo de la columna de reacción (3), para llevar a cabo una desodorización.

Reactor previo.

35 En una forma preferente de realización, el reactor previo (1) es un reactor de lecho fijo. En el reactor de lecho fijo está retenido el material del catalizador por medio de elementos adecuados, por ejemplo por medio de cribas de barras.

Columnas de la reacción y sección de rectificación.

Como columnas de la reacción (3), que son adecuadas para el procedimiento, deben citarse en general todas las columnas de platos usuales, tales como las columnas de platos perforados, especialmente sin embargo las columnas con platos de campanas con elevados niveles, de líquido. Los representantes típicos de estas columnas están descritos en la publicación EP - B-0033929 y en la publicación DE - A - 3146142. El empleo de esta generación de columnas es ventajoso puesto que tiene que hacerse efectivo un exceso de alcohol menor que en las columnas convencionales, con objeto de alcanzar una conversión completa. El catalizador está directamente aplicado en la columna de reacción (3) sobre los platos de la columna.

Temperatura y presión.

La reacción tiene lugar en el reactor de lecho fijo a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 150, de manera preferente a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 80 y 120°C y a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 1 y 10 bares, de manera preferente a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 1 y 5 bares. La esterificación en la columna de rectificación reactiva tiene lugar a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 200, de manera preferente a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 80 y 150°C y a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 0,1 y 10 bares, de manera preferente a presiones situadas en el intervalo comprendido entre 0,1 y 5 bares. En una forma preferente de realización se reivindica, por lo tanto, un procedimiento caracterizado porque la esterificación se lleva a cabo a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 200°C, de manera preferente a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 80 y 150°C.

Alcanoles.

Los alcanoles adecuados son los monoalcanoles lineales o ramificados, los dialcanoles y, respectivamente, los trialcanoles o las mezclas de los mismos. En una forma preferente de realización son empleados los monoalcoholes lineales o ramificados con 1 hasta 10, de manera preferente con 1 hasta 8 átomos de carbono. En ese caso se trata, por ejemplo, del metanol, del etanol, del propanol, del butanol, del pentanol y del hexanol así como de sus isómeros. De manera especialmente preferente son esterificados los ácidos (grasos) con el iso-propanol o con el 2-etilhexanol. A título de dialcanoles y, respectivamente, de trialcanoles lineales o ramificados con 2 hasta 5 átomos de carbono pueden ser empleados, por ejemplo, la glicerina, el etanodiol, el 1,2-propanodiol, el 1,3-propanodiol, el butanodiol y el pentanodiol, sus isómeros, así como sus semiésteres. Por lo tanto, en una forma ventajosa de realización son esterificados los ácidos (grasos) con dialcanoles y, respectivamente, con trialcanoles con 2 hasta 5 átomos de carbono, de manera preferente con dialcanoles y, respectivamente, con trialcanoles con 2 hasta 3 átomos de carbono, de manera especial con la glicerina.

Ácidos (grasos).

Como productos de partida, para llevar a cabo la obtención de los ésteres, son adecuados los ácidos (grasos) con un total de 1 hasta 22 átomos de carbono. Se entenderá por el concepto de ácidos (grasos) tanto los ácidos carboxílicos monovalentes y polivalentes así como, también, los ácidos grasos alifáticos. Los ácidos carboxílicos adecuados son el ácido fórmico, el ácido acético, así como el ácido adípico, el ácido dodecanodionico, el ácido cítrico, el ácido isoftálico. Se entenderá por ácidos grasos alifáticos aquellos ácidos carboxílicos alifáticos de la fórmula (I),



en la que R^1CO significa un resto acilo alifático, lineal o ramificado, con 6 hasta 22 átomos de carbono y con 0 y/o con 1, con 2 o con 3 dobles enlaces. Ejemplos típicos son el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido caprínico, el ácido láurico, el ácido isotridecanoico, el ácido mirístico, el ácido palmítico, el ácido palmoleico, el ácido esteárico, el ácido isoesteárico, el ácido oleico, el ácido elaidínico, el ácido petroselinico, el ácido linoleico, el ácido linolénico, el ácido elaeosteárico, el ácido araquínico, el ácido gadoleico, el ácido behémico y el ácido erúxico así como sus mezclas industriales que se forma, por ejemplo, con ocasión de la disociación a presión de las grasas y de los aceites naturales, con ocasión de la reducción de los aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen o con ocasión de la dimerización de ácidos grasos insaturados. Son preferentes los ácidos grasos industriales con 12 hasta 18 átomos de carbono tales como, por ejemplo, los ácidos grasos de coco, de palma, de pepitas de palma o de sebo. Por otra parte, es preferente el empleo de ácidos grasos de cabeza con 6 hasta 12 átomos de carbono, que se forman en grandes cantidades, de manera especial, con ocasión de la elaboración de las mezclas de los ácidos grasos de origen natural.

De conformidad con una forma preferente de realización son empleados los ácidos (grasos) con 6 hasta 22 átomos de carbono, de manera preferente son empleados los ácidos (grasos) con 8 hasta 18 átomos de carbono, de manera especial son empleados los ácidos (grasos) con 10 hasta 16 átomos de carbono. De conformidad con otra forma ventajosa de realización se reivindica un procedimiento según el cual se lleva a cabo la esterificación de los ácidos carboxílicos con 1 hasta 5 átomos de carbono con dialcanoles y, respectivamente, con trialcanoles con 2 hasta 3

átomos de carbono, de manera especial se lleva a cabo la esterificación del ácido acético con la glicerina.

Catalizador.

En el procedimiento, de conformidad con la invención, son empleados catalizadores que se eligen entre el grupo que está formado por los intercambiadores de aniones o por los intercambiadores de cationes básicos o ácidos, de base orgánica o inorgánica o las arcillas ajustadas de manera ácida, las zeolitas o las tierras de blanqueo elaboradas de manera especial, así como los catalizadores a base de los metales de transición. Es especialmente preferente el empleo de los intercambiadores de cationes fuertemente ácidos, de catalizadores a base de óxidos de los metales de transición y, respectivamente, a base de polisiloxanos organofuncionales. En una forma especial de realización, es preferente el empleo de los intercambiadores de cationes ácidos a título de catalizador. A modo de ejemplo, se hará referencia en ese caso al catalizador Amberlyst 17 (XE-386) de la firma Rohm & Haas. De manera preferente, son empleados los componentes de elevado punto de ebullición (por ejemplo los ácidos (grasos)) con relación a los componentes de bajo punto de ebullición (por ejemplo los monoalcanoles) en la relación molar - calculado para la reacción de un grupo carboxilo con un grupo hidroxilo - de 1 : 2 como máximo, de manera preferente de 1 : 1,5, de manera especial de 1 : 1. Es decir, que los componentes de bajo punto de ebullición deben estar presentes en un exceso doble, como máximo.

Cuando sean empleados ácidos (grasos) polivalentes y, respectivamente, dialcanoles o trialcanoles, la relación molar debe ser multiplicada y adaptada de manera correspondiente, teniendo en consideración los productos deseados (ésteres parciales y/o completos). Nuevamente, en ese caso, debe cumplirse que los componentes de bajo punto de ebullición estén presentes en un exceso doble, como máximo. A título de ejemplo, deben indicarse en ese punto que, para llevar a cabo la reacción de la glicerina (componente de punto de ebullición elevado) con el ácido acético (componente de bajo punto de ebullición), estos deben ser empleados, como máximo, en la relación de 1 : 6 (es decir con un exceso duplicado del ácido acético), de manera preferente deben ser empleados en la relación de 1 : 4,5, de manera especial deben ser empleados en la relación de 1 : 3.

Ejemplos.

25 Ejemplo 1.

Como catalizador para la reacción es empleado el producto Amberlyst 17 (XE-386) de la firma Rohm & Haas. El catalizador se dispone inicialmente en una camisa doble de vidrio calentada ($V_{max} = 200$ ml; $D = 20$ mm) como reactor de lecho fijo y en la columna de reacción (27 platos de campana, $D = 50$ mm, una campana por plato). La esterificación subsiguiente del ácido acético con la glicerina se lleva a cabo a 85°C . La glicerina se alimenta en el reactor inicial junto con una parte del ácido acético ($AC/Gli = 4/1$ [mol/mol]). La corriente volumétrica es de 169 g/h. Después de la primera etapa de la reacción, la conversión es del 56 %. El producto, que ha sido sometido a una esterificación previa, es alimentado en estado líquido en el plato situado en el punto más alto de la columna de reacción. El ácido acético es recalentado a contracorriente y es empleado en estado de vapor con una corriente volumétrica de 268 g/h. En la cabeza de la columna se retira ácido acético / agua y el producto de la reacción es retirado por la cola de la columna. La presión en la cabeza, dentro de la columna, es de 200 mbares. La conversión con relación a la glicerina es del 88,7 % en la cola. Con objeto de llegar a la conversión deseada, de un valor >98 %, es recorrida dos veces la columna, con lo que se alcanza una conversión prácticamente completa (99,9 %) con relación a la glicerina. Las condiciones de funcionamiento se eligieron análogas a las de la primera pasada. En la tabla 1 se han representado las composiciones de las muestras del producto después de la primera pasada y después de la segunda pasada. Para llevar a cabo la elaboración del producto de la reacción se efectuaron una reacción final con anhídrido del ácido acético, una separación del ácido acético y una destilación de la triacetina.

Tabla 1.

Composición de las muestras del producto.

Proporción en masa [%en peso]						
Pasada	Ácido acético	Glicerina	Agua	Monoacetina	Diacetina	Triacetina
1	52,0	0,1	0,6	0,3	13,7	33,4
2	50,6	-	<0,1	-	0,7	48,7

Ejemplo 2.

Se repite la forma de proceder del ejemplo 1 y, a modo de catalizador para la reacción, es empleado el producto Amberlyst 17 (XE-386) de la firma Rohm & Haas. La esterificación subsiguiente del ácido acético con la glicerina se lleva a cabo a 85°C. La glicerina se alimenta en el reactor previo junto con una parte del ácido acético (AC/Gli = 1/1 [mol/mol]). La corriente volumétrica es de 174 g/h. Después de la primera etapa de la reacción, la conversión es del 23,5 %. El producto, que ha sido sometido a una esterificación previa, es alimentado en estado líquido por el plato situado en el punto más alto de la columna de reacción. El ácido acético, en estado de vapor, es empleado a contracorriente, con una corriente volumétrica de 262 g/h. En la cabeza de la columna se retira ácido acético/agua y el producto de la reacción es retirado por la cola de la columna. La conversión, con relación a la glicerina, es de un 65 % en la cola. Para llevar a cabo la elaboración del producto de la reacción se verifican una reacción final con anhídrido del ácido acético, una separación el ácido acético y una destilación de la triacetina.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la esterificación continua de ácidos (grasos) con 1 hasta 22 átomos de carbono con monoalcoholes con 1 hasta 10 átomos de carbono, con dialcoholes y, respectivamente, con trialcoholes con 2 hasta 5 átomos de carbono, o con mezclas de los mismos, en fase líquida en el procedimiento a contracorriente, en presencia de catalizadores heterogéneos en el reactor previo (1) y en una columna de reacción (3), caracterizado porque
- (i) se elige un reactor previo de lecho fijo (I) y una unidad de separación entre el grupo que está constituido por los recipientes de expansión instantánea y los separadores de fases (2), que está conectada aguas arriba de la columna de reacción (3), para llevar a cabo la disminución de la viscosidad de la mezcla de reacción y
- 10 (ii) se separa del sistema el agua que se forma durante la reacción por medio de la unidad de separación (2), con objeto de desplazar el equilibrio de la reacción por delante de la columna de reacción (3).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se alimenta nitrógeno en el plato situado en el punto más bajo de la columna de reacción (3) con objeto de aumentar la carga de vapor en la parte inferior de la columna de reacción.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 y/o 2, caracterizado porque se alimenta nitrógeno, como agente de arrastre, en el plato situado en el punto más bajo de la columna de reacción (3) para llevar a cabo la separación adicional del agua que se forma durante la reacción.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se alimenta nitrógeno en el plato situado en el punto más abajo de la columna de reacción (3), para llevar a cabo una desodorización.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la esterificación se lleva a cabo a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre 50 y 200°C.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se esterifican ácidos (grasos) con monoalcoholes con 1 hasta 10 átomos de carbono.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se esterifican ácidos (grasos) con dialcoholes y, respectivamente, con trialcoholes con 2 hasta 5 átomos de carbono.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque como ácidos (grasos) son empleados, de manera preferente, los ácidos grasos con 6 hasta 22 átomos de carbono.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque son esterificados ácidos carboxílicos con 1 hasta 5 átomos de carbono con dialcoholes y, respectivamente, con trialcoholes con 2 hasta 3 átomos de carbono.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque son empleados catalizadores para la esterificación elegidos entre el grupo que está formado por los intercambiadores de aniones o los intercambiadores de cationes básicos o ácidos de base orgánica o inorgánica o por las arcillas ajustadas de forma ácida, las zeolitas o las tierras de blanqueo elaboradas de manera especial, así como los catalizadores a base de metales de transición.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque son empleados intercambiadores de cationes ácidos a modo de catalizadores.

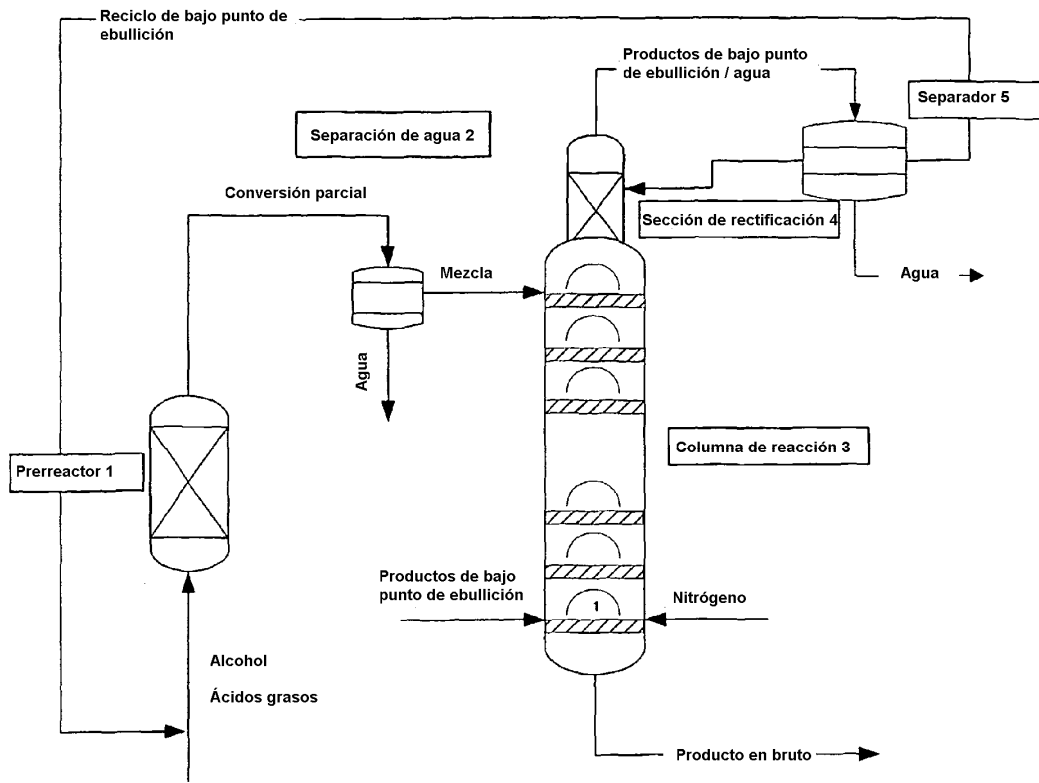


Figura 1: Concepto del procedimiento para llevar a cabo la obtención económica de ésteres de cadena larga de ácidos grasos