

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 567 465**

51 Int. Cl.:

C07C 29/86 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

C07C 53/00 (2006.01)

C07C 53/126 (2006.01)

C07C 29/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2011 E 11166000 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2522650**

54 Título: **Procedimiento para purificar alcoholes grasos en bruto**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.04.2016

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

JOSTEN, HORST;
DIMITROVA, PEPA y
TRAN ANH, TRUC

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 567 465 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 purificar alcoholes grasos en bruto

Campo de la invención

5 La presente invención pertenece al área de la producción de alcoholes grasos y se refiere a un método mejorado para purificar corrientes de alcoholes grasos procedentes de la hidrogenación respectiva de ésteres metílicos de ácidos grasos.

Estado de la técnica

10 Los alcoholes grasos representan materiales de partida importantes para diversos tipos de productos de consumo, como por ejemplo cosméticos y detergentes. Normalmente, se obtienen a partir de aceites vegetales por ejemplo mediante transesterificación con metanol para formar ésteres metílicos y posterior hidrogenación. Los ésteres metílicos por ejemplo de aceite de palmiste o coco se dividen normalmente en fracciones C₆₋₁₀, C₁₂₋₁₄ y C₁₆₋₁₈ mediante destilación en columnas de fraccionamiento a vacío. Las diferentes fracciones se hidrogenan luego por separado.

15 En la etapa de hidrogenación los ésteres metílicos se convierten en alcoholes grasos y metanol. Debido a reacciones secundarias se forman subproductos adicionales tales como por ejemplo agua, hidrocarburos y ésteres de cera. Además, puesto que la conversión de la hidrogenación no es completa al 100%, quedan ésteres metílicos residuales en las fracciones de alcohol graso en bruto. Obviamente, se desea retirar estos subproductos no deseados a un nivel que sea aceptable en cuanto a la posterior conversión o aplicación.

20 Por tanto, retirar metanol y agua de los alcoholes grasos en bruto mediante separación en una unidad de destilación instantánea sencilla representa estado de la técnica. Con el fin de separar también otros compuestos de bajo punto de ebullición como hidrocarburos y trazas restantes de metanol y agua, se aplica normalmente un fraccionamiento adicional en una columna de separación superior. Para la retirada de compuestos de alto punto de ebullición tales como ésteres de cera, los alcoholes grasos se fraccionan adicionalmente en una columna de destilación superior. Alternativamente los alcoholes grasos pueden purificarse en una columna con extracción de corriente lateral. En realidad, estas operaciones convencionales requieren mucha energía y equipo técnico. Además, el material de desecho, aunque tiene un alto contenido en componentes orgánicos, no tiene ninguna aplicación y se usa normalmente como combustible (bastante caro) para generar vapor y energía.

30 Esta técnica anterior se da a conocer en - KREUTZER U R: "MANUFACTURE OF FATTY ALCOHOLS BASED ON NATURAL FATS AND OILS", JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. (JAOCS) ED. 2, SPRINGER, DE, vol. 61, n.º 2, 1 de febrero de 1984 (01-02-1984), páginas 343-348, XP000673352, ISSN: 0003-021X, DOI: 10.1007/BF02678792, que forma el preámbulo de la reivindicación 1.

35 El documento GB 825 359 A da a conocer la purificación de alcoholes grasos obtenidos a partir de un procedimiento con oxo. Esta técnica anterior da a conocer un procedimiento para la purificación de alcoholes sin procesar que contienen éster que tienen 6-19 átomos de carbono mediante tratamiento con una disolución alcalina alcohólica seguido por lavado con agua para separar los alcoholes grasos. Se obtiene una fase oleosa que contiene el alcohol graso y una fase acuosa.

40 El documento GB 1 173 217 A da a conocer la purificación de alcoholes grasos obtenidos a partir de un procedimiento de reducción con sodio. Esta técnica anterior da a conocer un procedimiento para producir alcoholes grasos a partir de grasas y aceites que comprende las etapas de esterificar las grasas o aceites con butanol con el fin de formar los correspondientes ésteres butílicos, reducir los ésteres butílicos resultantes con sodio para obtener una mezcla que comprende butilato de sodio, glicerol, alcoholes alifáticos y una cantidad minoritaria de jabones, calentar dicha mezcla con agua para hidrolizar dicho butilato de sodio para dar hidróxido de sodio y butanol y lavar dicha mezcla hidrolizada para eliminar el hidróxido de sodio, los jabones y el glicerol de la misma y obtener una disolución butanólica acuosa de alcoholes alifáticos.

45 Por tanto, un objeto de la presente invención ha sido desarrollar un procedimiento mejorado para la purificación de alcoholes grasos, en particular para retirar ésteres de las fracciones hidrogenadas, que sea más eficaz, más fácil de manejar y por supuesto más barato. Simultáneamente el procedimiento debe proporcionar los subproductos no deseados con una calidad tal que puedan comercializarse como producto valioso.

Descripción de la invención

50 El objeto de la presente invención es un procedimiento para purificar simultáneamente alcoholes grasos y obtener una fracción de ácidos grasos libres,

en el que

(a) los alcoholes grasos que se someten a purificación son alcoholes grasos de calidad técnica que se obtienen a partir de grasas y aceites renovables, como por ejemplo aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de coco, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, sebo y aceite de pescado

5 (b) los alcoholes grasos que se someten a purificación comprenden o bien

(i) de 12 a 18 átomos de carbono y se obtienen como el destilado de la hidrogenación de los respectivos ésteres alquílicos, o bien

(ii) de 6 a 36 átomos de carbono y se obtienen como la cola de destilación a partir de la hidrogenación de los respectivos ésteres alquílicos

10 (c) alcoholes grasos en bruto que comprenden hasta el 70% en peso de ésteres alquílicos y/o ésteres de cera se tratan con bases alcalinas en una cantidad suficiente para convertir esencialmente dichos ésteres en jabones alcalinos,

que se caracteriza porque

15 (d) dichos jabones alcalinos se separan de dichos alcoholes grasos mediante extracción para producir una fracción purificada de alcoholes grasos y una fase de jabón acuosa, y

(e) dicha fase de jabón se trata con ácidos minerales fuertes con el fin de liberar los ácidos grasos de los jabones.

Sorprendentemente, se ha observado que pueden retirarse incluso grandes partes de ésteres metílicos y/o ésteres de cera de alcoholes grasos mediante transesterificación usando bases alcalinas y formando jabones alcalinos según las siguientes ecuaciones:



25 Según la presente invención es posible reducir el índice de saponificación a un valor como máximo de 0,5, que representa una especificación típica para alcoholes grasos. En comparación con lo que se conoce a partir del estado de la técnica y se encuentra de hecho en el mercado, el procedimiento es más fácil de realizar y también más ventajoso en cuanto a consumo de energía y a la producción de una fase separada de ácidos grasos libres, que pueden comercializarse como un producto valioso en vez de tratarse como material de desecho sin valor. En particular, las ventajas son

30 • Aumento del rendimiento de producto, puesto que los ésteres de cera se convierten en alcoholes grasos y jabones alcalinos. La pérdida de rendimiento es de sólo aproximadamente el 50% (p/p) de la concentración de éster de cera. En el procedimiento del estado de la técnica, los ésteres de cera se pierden completamente en el residuo de destilación.

• No hay pérdida de alcohol graso por medio de destilación.

• Reducción de la energía debido a la eliminación de la etapa de destilación superior.

• Ahorros con respecto al vapor a alta presión, el agua de refrigeración y el vapor motriz para la unidad de vacío.

35 • La calidad del color del alcohol graso no se ve afectada, puesto que la transesterificación se realiza a baja temperatura.

Alcoholes grasos

Preferiblemente, los alcoholes grasos que se someten a purificación son de la siguiente fórmula general (I)



40 en la que R^1 representa un residuo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado y opcionalmente sustituido con hidroxilo con de 6 a 36 átomos de carbono y de 0 ó 1 a 5 dobles enlaces. Ejemplos típicos son alcohol

5 caprílico, alcohol caprinílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol cetearílico, alcohol oleílico, alcohol linolínico, alcohol linolenílico, alcohol elaidílico, alcohol 12-hidroxi-estearílico, alcohol ricinolílico, alcohol gadoleílico, alcohol erucílico, alcohol behenílico, sus mezclas y los alcoholes grasos de calidad técnica que pueden obtenerse a partir de grasas y aceites renovables, como por ejemplo aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de coco, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, sebo y aceite de pescado.

Los alcoholes grasos que se someten a purificación comprenden o bien

- (i) de 12 a 18 átomos de carbono y se obtienen como el destilado a partir de la hidrogenación de los respectivos ésteres alquílicos, o bien
- 10 (ii) de 6 a 36 átomos de carbono y se obtienen como la cola de destilación a partir de la hidrogenación de los respectivos ésteres alquílicos.

Normalmente los alcoholes grasos en bruto comprenden del 1 al 60% en peso de ésteres alquílicos y/o del 5 al 40% en peso de ésteres de cera.

Purificación de destilados de alcoholes grasos

15 El procedimiento se ilustra mediante la figura 1. En una primera realización, los alcoholes grasos en bruto de la etapa de hidrogenación se mezclan con bases alcalinas alcohólicas, preferiblemente NaOH o KOH en metanol en equipos de mezclado, preferiblemente una mezcladora (1) estática, la mezcla se precalienta por medio de un economizador (2) y se envía a un primer evaporador, preferiblemente un evaporador (3) de película descendente. La reacción de alquilo y/o ésteres de cera con las bases se produce principalmente durante el calentamiento en el economizador y evaporador. Preferiblemente, el evaporador está diseñado con un recipiente de fondo grande con el fin de proporcionar el tiempo de reacción requerido de aproximadamente 10 a 30 min. La homogeneización y el mezclado de la mezcla de reacción se realizan normalmente mediante una bomba (4) de recirculación. La eficacia de mezclado puede controlarse ajustando la velocidad de recirculación. Como alternativa, la disolución alcalina alcohólica puede añadirse al alcohol graso en bruto en una mezcladora (5) estática, que se instala en la línea de recirculación. La temperatura en el recipiente de recepción se ajusta a de aproximadamente 80 a aproximadamente 120, y preferiblemente de aproximadamente 90 a aproximadamente 110°C mediante el control del vapor al evaporador. La concentración de metanol en el producto de cola a estas temperaturas es normalmente de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 10% en peso, lo que es necesario para una buena disolución de la base alcalina en el alcohol graso.

30 También se prefiere quitar una parte de la mezcla de reacción del bucle de recirculación, se mezcla con agua a de aproximadamente 90 a aproximadamente 120°C preferiblemente en una mezcladora (6) estática y se alimenta a un separador (8) por gravedad, donde la mezcla se divide en una fase de alcohol graso ligera reducida en contenido en éster de cera y una fase de agua pesada que contiene los jabones alcalinos. La temperatura en el recipiente de separación es preferiblemente de aproximadamente 80 a aproximadamente 120°C para permitir una buena separación de fases. El separador se hace funcionar normalmente a de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 barg con el fin de evitar la evaporación del metanol y agua. Dependiendo de la concentración de álcali mínima requerida en la fase de alcohol graso, puede realizarse una etapa de lavado adicional en contracorriente en una o dos etapas.

40 Posteriormente, se quita el alcohol graso del separador de fases como la fase ligera y se envía a un segundo evaporador, también preferiblemente un evaporador (7) de película descendente, donde los alcoholes, por ejemplo metanol, se retiran mediante destilación. La fase acuosa se envía a una etapa de división de jabón para la recuperación del ácido graso tal como se describió anteriormente.

Purificación de residuos de alcohol graso

45 Básicamente, una segunda realización de la presente invención se refiere a un procedimiento para la purificación de fracciones de alto punto de ebullición, según el cual se mezclan residuos de alcohol graso en bruto con bases alcalinas alcohólicas y se someten a transesterificación en un recipiente con agitación para producir un producto de transesterificación intermedio que se somete a destilación en dos etapas para producir una corriente purificada de alcoholes grasos. Los residuos de las etapas de destilación se someten a un tratamiento con ácidos minerales fuertes para obtener los ácidos grasos libres.

50 Por tanto, un procedimiento alternativo de la invención es saponificar residuos de destilación de las destilaciones de alcoholes grasos actuales con bases alcalinas en metanol u otros alcoholes con el fin de dividir los ésteres de cera contenidos en los alcoholes grasos y destilar la mezcla para recuperar alcoholes grasos tal como se expone en la figura 2. Normalmente, los residuos de destilación contienen ésteres de cera en el intervalo de aproximadamente el

30 a aproximadamente el 70% en peso, siendo el resto principalmente alcoholes grasos. Durante la saponificación con bases alcalinas como NaOH o KOH los ésteres de cera se transforman en jabones de ácidos grasos y alcoholes grasos libres. La mezcla de reacción debe suministrarse entonces a una destilación, preferiblemente una destilación en dos etapas por ejemplo en un evaporador de película renovada, en la que los alcoholes grasos libres se recuperan casi cuantitativamente a partir de la mezcla. La pérdida de alcoholes grasos en el residuo de jabón del evaporador puede mantenerse en el intervalo de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 30% en peso.

Preferiblemente, el residuo de destilación y las bases alcalinas alcohólicas se alimentan de manera continua por medio de una mezcladora (1) estática y un precalentador (2) a un recipiente (3) con agitación, donde la transesterificación se aplica a una temperatura de aproximadamente 120°C y un tiempo de residencia de aproximadamente 30 min. La mezcla de reacción se envía entonces en primer lugar a un separador (4) de metanol, por ejemplo un evaporador de película descendente, donde la mezcla se destila a de aproximadamente 500 mbar a presión atmosférica y finalmente a un segundo evaporador, también preferiblemente un evaporador (5) de película renovada, donde la mezcla se destila a un vacío de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 mbar y temperaturas de hasta aproximadamente 250°C. Los alcoholes grasos recuperados se condensan y los jabones alcalinos se descargan del evaporador como residuo.

División del jabón

La liberación de los ácidos grasos libres de sus jabones alcalinos puede realizarse según el estado de la técnica, por ejemplo tratando la disolución acuosa con ácidos minerales fuertes como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Básicamente, también es posible usar cualquier otro ácido orgánico que sea lo suficientemente fuerte como para reemplazar a los ácidos grasos en sus sales. Una vez que ha tenido lugar la división, los ácidos grasos en bruto se lavan con agua y se separan de la fase acuosa mediante sedimentación por gravedad.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se mezclaron 100 g de alcohol graso C₁₂/C₁₄ con un índice de saponificación de 0,88 y un contenido en éster de cera del 0,51% (p/p) con 14 g de NaOH 0,1 mol/l en metanol y se calentaron en un matraz durante 60 min a 85°C a reflujo. Se retiró entonces el metanol mediante destilación en un evaporador rotatorio. Después de eso se añadieron 20 g de agua desionizada y se lavó el producto en el rotavapor durante 30 min a 80°C. Se decantó luego la mezcla en un embudo de decantación y se secó la fase orgánica en el evaporador rotatorio. El índice de saponificación resultante de la fase orgánica fue de 0,38 y el contenido en éster de cera del 0,26% (p/p). El contenido en sodio medido en la fase orgánica fue de 150 ppm y 1.700 ppm en la fase acuosa.

Ejemplo 2

Se mezclaron 100 g de alcohol graso C₁₂/C₁₄ con un índice de saponificación de 0,88 y un contenido en éster de cera del 0,51% (p/p) con 14 g de KOH 0,1 mol/l en metanol y se calentaron en un matraz durante 60 min a 85°C a reflujo. Se retiró entonces el metanol con un evaporador rotatorio. Después de eso se añadieron 20 g de agua desionizada y se lavó el producto durante 30 min a 80°C en el evaporador rotatorio. Se decantó luego la mezcla en un embudo de decantación. Tras la separación de fases se secó la fase orgánica en el evaporador rotatorio. El índice de saponificación resultante fue de 0,38 y el contenido en éster de cera del 0,25% (p/p). El contenido en potasio medido fue de 330 ppm en la fase orgánica y 2.800 ppm en la fase acuosa.

Ejemplo 3

Se mezclaron 100 g de un residuo de destilación que contenía el 6% en peso de éster metílico, el 34% en peso de éster de cera y el 60% en peso de alcohol graso libre con 120 g de NaOH 0,1 mol/l en metanol y se hicieron reaccionar durante 30 min a 120°C en un autoclave. Posteriormente, se destiló el metanol de la mezcla en un evaporador rotatorio a 130°C y presión atmosférica. La mezcla resultante tenía un contenido en metanol residual del 1,1% (p/p). Se alimentó luego la mezcla a un evaporador de película renovada a 1 mbar y 235°C. Se lograron 71 g de destilado que contenían el 1,6% de metanol, el resto alcoholes grasos libres. Los 35 g restantes de residuo contenían todavía el 26,2% (p/p) de alcohol graso libre.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para purificar simultáneamente alcoholes grasos y obtener una fracción de ácidos grasos libres, en el que
- 5 (a) los alcoholes grasos que se someten a purificación son alcoholes grasos de calidad técnica que se obtienen a partir de grasas y aceites renovables, como por ejemplo aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de coco, aceite de oliva, aceite de soja, aceite de colza, sebo y aceite de pescado
- (b) los alcoholes grasos que se someten a purificación comprenden o bien
- (i) de 12 a 18 átomos de carbono y se obtienen como el destilado a partir de la hidrogenación de los respectivos ésteres alquílicos, o bien
- 10 (ii) de 6 a 36 átomos de carbono y se obtienen como la cola de destilación a partir de la hidrogenación de los respectivos ésteres alquílicos
- (c) alcoholes grasos en bruto que comprenden hasta el 70% en peso de ésteres alquílicos y/o ésteres de cera se tratan con bases alcalinas en una cantidad suficiente para convertir esencialmente dichos ésteres en jabones alcalinos,
- 15 caracterizado porque
- (d) dichos jabones alcalinos se separan de dichos alcoholes grasos mediante extracción para producir una fracción purificada de alcoholes grasos y una fase de jabón acuosa, y
- (e) dicha fase de jabón se trata con ácidos minerales fuertes con el fin de liberar los ácidos grasos de los jabones.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se someten a purificación alcoholes grasos que
- 20 siguen la fórmula general (I)
- $$R^1OH \quad (I)$$
- en la que R^1 representa un residuo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado y opcionalmente sustituido con hidroxilo con de 6 a 36 átomos de carbono y/o de 1 a 5 dobles enlaces.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/o 2, caracterizado porque dichos alcoholes grasos en bruto
- 25 comprenden del 1 al 60% en peso de ésteres alquílicos y/o del 5 al 40% en peso de ésteres de cera.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 3, caracterizado porque la purificación de los alcoholes grasos en bruto según la etapa (a) conduce a una fracción de alcoholes grasos purificados que muestran un índice de saponificación de como máximo 0,5.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos destilados de alcoholes grasos en bruto se
- 30 mezclan con bases alcalinas alcohólicas y se someten a transesterificación en un evaporador.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho evaporador es un evaporador de película descendente.
7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 y/o 6, caracterizado porque dicho evaporador se hace funcionar a una temperatura de desde 80 hasta 170°C.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 7, caracterizado porque una primera parte del producto de reacción que sale del evaporador se recircula y se alimenta a la parte superior del evaporador.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 8, caracterizado porque una segunda parte del producto de reacción que sale del evaporador se mezcla con agua y se alimenta a un separador por gravedad, donde la mezcla se separa para dar una primera fase de alcohol graso ligera y una fase de agua pesada que
- 40 contiene los jabones alcalinos.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 5 a 9, caracterizado porque dicha fase de alcohol graso ligera se somete a una destilación en un segundo evaporador con el fin de retirar los alcoholes restantes, mientras que dicha fase de agua pesada se somete a un tratamiento con ácidos minerales fuertes para

obtener los ácidos grasos libres.

- 5 11. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos residuos de alcohol graso en bruto se mezclan con bases alcalinas alcohólicas y se someten a transesterificación en un recipiente con agitación para producir un producto de transesterificación intermedio que se somete a una destilación en dos etapas para producir finalmente una corriente purificada de alcoholes grasos.
12. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y/u 11, caracterizado porque los residuos de las etapas de destilación, que contienen los jabones de ácidos grasos, se someten a un tratamiento con ácidos minerales fuertes para obtener los ácidos grasos libres.
- 10 13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 12, caracterizado porque se aplican ácidos minerales seleccionados del grupo que consiste en ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

Fig. 1: Transesterificación y separación de éster de cera y éster metílico a partir de alcoholes grasos en bruto

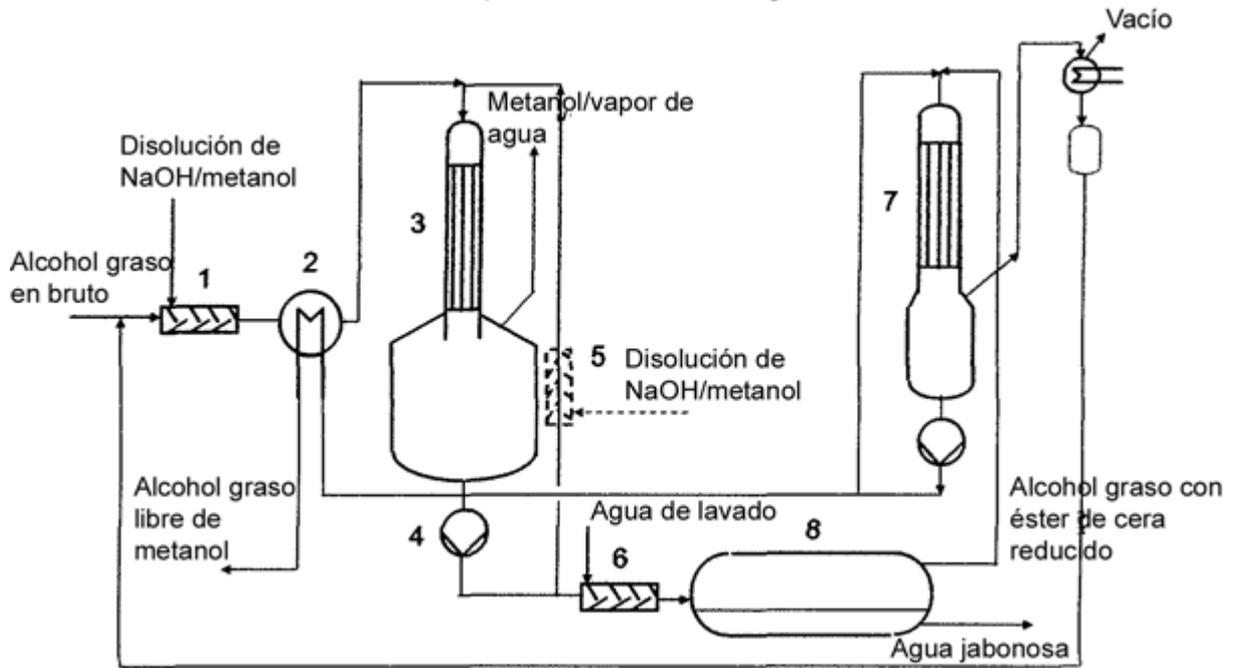


Fig. 2: Transesterificación y separación de éster de cera y éster metílico a partir de residuos de destilación

