

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 328**

51 Int. Cl.:

C07C 29/128 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 69/26 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.11.2012 PCT/GB2012/052726**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13072664**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.11.2012 E 12784656 (6)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 2614043**

54 Título: **Procedimiento para la producción de alcoholes grasos a partir de ácidos grasos**

30 Prioridad:

17.11.2011 GB 201119871

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.07.2017

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY DAVY TECHNOLOGIES LIMITED (100.0%)
10 Eastbourne Terrace
London W2 6LG, GB**

72 Inventor/es:

**APPLETON, PAUL;
WOOD, MICHAEL ANTHONY y
WILD, ROBERT**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 626 328 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 producción de alcoholes grasos a partir de ácidos grasos.

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes grasos. Más especialmente, se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes grasos detergentes. Aún más especialmente, se refiere a un procedimiento para la producción y refinado de productos de alcoholes grasos obtenidos por la hidrogenación de ésteres.
- 10 **[0002]** Los alcoholes grasos, o alcoholes superiores como se denominan algunas veces, son alcoholes alifáticos monohídricos que contienen seis o más átomos de carbono y derivan de fuentes naturales o se sintetizan a partir de materias primas de petróleo. A menudo se clasifican por su utilización de mercado. Como el principal uso final de los alcoholes primarios que contienen entre aproximadamente 6 y aproximadamente 11 átomos de carbono es la producción de ésteres plastificantes, tales alcoholes se denominan frecuentemente alcoholes plastificantes.
- 15 Para alcoholes superiores, por ejemplo, de aproximadamente 11 a aproximadamente 20 átomos de carbono, el uso principal es la producción de detergentes sintéticos y, por tanto, tales alcoholes se denominan frecuentemente alcoholes detergentes. La distinción entre alcoholes plastificantes y alcoholes detergentes es un tanto arbitraria y los alcoholes detergentes pueden tener a partir de 10 átomos de carbono. Además, existe alguna producción de ésteres de ftalato a partir de un "oxo" alcohol C₁₃ y también alguna producción, por ejemplo, de tensioactivos no iónicos a
- 20 partir de alcoholes C₈ a C₁₀.
- [0003]** Aunque existen algunos productos naturales que contienen ésteres que pueden hidrogenarse para producir alcoholes del intervalo plastificante, es más usual que estos se produzcan sintéticamente a partir de materias primas de petróleo, por ejemplo, por el así denominado procedimiento "oxo", un procedimiento que también
- 25 se designa como oxonación o hidroformilación. Por otro lado, los alcoholes del intervalo detergente se producen típicamente por hidrogenación de ésteres de ácidos grasos de alquilo de bajo peso molecular. Tales ésteres pueden producirse por transesterificación de triglicéridos naturales o por esterificación de los ácidos grasos obtenidos por hidrólisis de los triglicéridos. Algunos ejemplos de triglicéridos que pueden usarse como materias primas incluyen
- 30 aceites naturales, como aceite de coco, aceite de colza y aceites de palma, y grasas animales como manteca, sebo y aceites de pescado. Como estas materias primas naturales contienen mezclas de triglicéridos, los productos de alcohol obtenidos por hidrogenación son también mezclas de n-alcoholes de diferentes pesos moleculares. Un procedimiento para llevar a cabo la esterificación se describe en el documento US5536856. En este procedimiento, la esterificación del ácido graso se lleva a cabo en un reactor de columna con una pluralidad de bandejas de esterificación, cada una con una retención de líquido predeterminada y con una carga de un catalizador de esterificación sólido. El ácido graso desciende por el reactor de columna en contra de una corriente ascendente de vapor de un alcohol de alquilo inferior como metanol. El alcohol suministrado está relativamente seco y el agua de esterificación se retira de la parte superior de la columna en la corriente de vapor. El éster producto se recupera del sumidero del reactor. A medida que el líquido desciende por las bandejas, encuentra un alcohol de alquilo inferior progresivamente más seco, lo que lleva la reacción de esterificación hacia una conversión del 100 %. El éster puede
- 35 alimentarse después a un reactor depurador operado en condiciones de fase líquida.
- [0004]** Una vez producidos, estos ésteres pueden hidrogenarse para dar los alcoholes deseados. Sin embargo, como se discute en detalle en el documento US5138106, existe un problema para el refinado de las mezclas de alcohol producto porque uno o más de los ésteres de alquilo en la mezcla de ésteres que se somete a
- 45 hidrogenación tendrán generalmente puntos de ebullición similares a los de uno de los alcoholes producto, lo que hace extremadamente difícil, si no imposible, la separación de cualquier éster de alquilo no convertido de la mezcla de alcoholes producto. La solución propuesta en el documento US5138106 es usar un procedimiento para la recuperación de un alcohol o alcoholes grasos de una fracción de alcoholes grasos que contiene una gran cantidad molar de al menos un alcohol graso y una pequeña cantidad molar de al menos un éster de ácido graso inferior, que
- 50 comprende someter la fracción de alcoholes grasos a transesterificación para convertir sustancialmente la totalidad de cualquier éster de ácido graso de alquilo inferior presente en la mezcla alimentada por intercambio de ésteres con una cantidad correspondiente de un alcohol o alcoholes grasos en un alcohol inferior y un éster de cera derivado de un alcohol graso y un ácido graso. El alcohol inferior se separa después de la mezcla de reacción por vaporización para producir una mezcla intermedia de productos de transesterificación que contiene un alcohol o alcoholes grasos
- 55 y un éster o ésteres de cera. Esta mezcla se destila a continuación para producir una fracción de cabeza, que contiene el alcohol o alcoholes grasos y no contiene sustancialmente ningún éster de ácido graso de alquilo inferior, y un residuo de destilación, que comprende un alcohol o alcoholes grasos y un éster o ésteres de cera. Este residuo se somete después a una segunda transesterificación en presencia de un alcohol inferior añadido para reconvertir el éster o ésteres de cera en un éster o ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior y un alcohol o alcoholes grasos. El

alcohol inferior sin reaccionar se evapora después de la mezcla de reacción. El alcohol o alcoholes grasos y el éster o ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior pueden reciclarse a continuación.

[0005] Un procedimiento alternativo para la producción de alcoholes grasos se describe en el documento US5157168. En este procedimiento, un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos se esterifica con un alcohol inferior para formar el éster o ésteres de ácidos grasos correspondientes. Este éster o mezcla de ésteres se somete después a hidrogenación para dar un producto que comprende un ácido graso o alcoholes que a continuación se refinan. Las condiciones tanto de la esterificación como de la hidrogenación se seleccionan de manera que la corriente de producto no contenga sustancialmente ningún éster.

[0006] Un procedimiento para la separación de ésteres de alquilo inferior se describe en el documento DE102007033636 y requiere la transesterificación de una fracción de alcohol graso o una mezcla de alcoholes grasos para dar un alcohol graso, un éster de cera y un alcohol de alquilo inferior. Simultáneamente, el alcohol de alquilo inferior se descarga completamente de la mezcla de reacción en presencia de un gas inerte, preferentemente nitrógeno. El éster de cera se separa del producto obtenido. La transesterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo, preferentemente un catalizador de silicalita de titanio.

[0007] Una versión simplificada de un esquema de flujo de la producción de alcoholes grasos se ilustra esquemáticamente en la figura 1. Un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos se somete a esterificación en el reactor 1. El producto de la reacción de esterificación se retira por la tubería 2 y se pasa al vaporizador 3, donde se vaporiza antes de su paso por la tubería 4 al reactor de hidrogenación 5, donde tiene lugar la hidrogenación para dar el alcohol deseado. El producto de alcohol crudo tiene generalmente un contenido residual de ésteres de alquilo de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 5 % en peso. Aunque pueden alcanzarse conversiones superiores, ello va acoplado a una reducción significativa del rendimiento.

[0008] Como se discute anteriormente, cualquier éster residual puede ser especialmente difícil de separar del alcohol producto y su presencia puede hacer la pureza del producto inaceptable para los usuarios finales si la cantidad presente es mayor de aproximadamente el 0,15 %. Para resolver esta cuestión, el producto de la hidrogenación se alimenta entonces por la tubería 6 a un reactor de ésteres de cera 7, donde se hace reaccionar en presencia de un catalizador de titanio líquido que se añade por la tubería 8. En este caso, el éster residual, que generalmente es un éster de metilo, se hace reaccionar con el alcohol producto para formar un éster de cera a través de un mecanismo de transesterificación catalizado homogéneamente.

[0009] El producto de la reacción se pasa entonces por la tubería 9 a la columna de refinado de alcoholes 10, donde los alcoholes producto pueden separarse fácilmente del éster de cera por destilación convencional. Los alcoholes producto se retiran por la tubería 11. Las sustancias ligeras se retiran en cabeza por la tubería 12, junto con una purga de alcanos.

[0010] El éster de cera residual podría retirarse simplemente. Sin embargo, esto representaría una pérdida para la economía del procedimiento. Por lo tanto, el éster de cera residual y el catalizador de titanio se retiran por la tubería 13 y se pasan a un reactor de reversión de ésteres de cera 14, donde se hacen reaccionar con un alcohol seco, como metanol, añadido en la tubería 15 en gran exceso molar. El éster de cera se revierte al éster, como el éster de metilo, y el alcohol producto. La corriente del reactor de reversión se alimenta después por la tubería 16 al vaporizador 3 para separar el alcohol y el éster de alquilo del catalizador de titanio. Una purga de las sustancias pesadas, incluido el catalizador de titanio, se retira del vaporizador por la tubería 17.

[0011] Aunque esta disposición sí ofrece ciertas ventajas sobre los procedimientos de la técnica anterior, se presentan varios problemas. En primer lugar, en la reacción para formar el éster de cera se usa un catalizador de titanato líquido. Aunque este catalizador es satisfactorio para catalizar la reacción, puede hidrolizarse en la columna de refinado 10 o en el reactor de reversión 14. La hidrólisis es potenciada por cualquier presencia de agua y aunque sea un alcohol seco lo que se añade al reactor de reversión 14 por la tubería 15, todavía contendrá pequeñas cantidades de agua. Si el catalizador se hidroliza, puede depositarse TiO_2 en el reactor de reversión o en el vaporizador de ésteres. Esto es un problema ya que hace necesaria una parada periódica del sistema para poder eliminar el TiO_2 depositado. Incluso antes del alcanzarse el momento en que debe realizarse la parada para eliminar el TiO_2 depositado, su acumulación puede conducir a un bajo rendimiento, ya que las vías de flujo óptimo quedan perturbadas.

[0012] Otro problema es que la reversión del éster de cera a ésteres de alcoholes inferiores y los alcoholes producto deseados puede conducir a un contenido de alcanos mayor que el deseado en el producto de alcohol

crudo, debido al reciclaje de alcoholes en el bucle de reversión. Esto supone una reducción de la eficiencia total del procedimiento.

[0013] Otro problema adicional se refiere al alcohol inferior añadido al reactor de reversión 14. Este no ha de contener esencialmente nada de agua para reducir los problemas de hidrólisis. La necesidad de usar un alcohol sin agua aumenta los costes de la reacción.

[0014] Cuando el catalizador de titanio se hidroliza, ya no puede seguir actuando para catalizar la transesterificación del éster de cera para dar el éster de alquilo inferior y, por tanto, la tasa de conversión disminuye al producirse la hidrólisis. Si esta reacción tiene una baja tasa de conversión, el éster de cera no se revertirá y se perderá del procedimiento en la purga de sustancias pesadas tomada del vaporizador. Esto conduce a una reducción de la eficiencia total del procedimiento.

[0015] Otro problema se refiere a la producción de alcanos. Los alcanos son productos secundarios formados en todo el reactor de hidrogenación. Al aumentar las sustancias pesadas, también aumenta la temperatura requerida para vaporizar los líquidos y, por tanto, también aumenta la temperatura del catalizador de hidrogenación. Esto puede llevar a una mayor producción de alcanos y por tanto a una pérdida de la eficiencia de alimentación.

[0016] El crecimiento de la demanda de alcoholes del intervalo detergente de origen natural, como los derivados del aceite de coco o de palmiste, ha impulsado el deseo de proporcionar un procedimiento mejorado que aborde algunos y preferentemente todos los problemas anteriores.

[0017] Se ha encontrado ahora que el uso de un catalizador de transesterificación sólido en el reactor de ésteres de cera permite alterar la lámina de flujo para usar una fase de hidrogenación líquida sobre la corriente del fondo del refinado de alcoholes. De este modo, cualquier éster no convertido presente como éster de cera en la corriente del fondo de la zona de refinado puede convertirse en alcohol producto y retornarse después a la zona de destilación para su recuperación. Además, las sustancias pesadas pueden retirarse de la etapa de hidrogenación en fase líquida.

[0018] Por lo tanto, según la presente invención se proporciona un procedimiento para la producción de un alcohol o alcoholes grasos que comprende:

(a) someter un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos a esterificación con un alcohol inferior en un reactor de esterificación mantenido en condiciones de esterificación para formar una corriente que comprende el éster o ésteres de alquilo inferior correspondientes;

(b) vaporizar la corriente de la etapa (a);

(c) someter la corriente vaporizada de la etapa (b) a hidrogenación en una primera zona de hidrogenación operada en condiciones de hidrogenación para formar una corriente que comprende un alcohol o alcoholes grasos y una cantidad de un éster o ésteres de alquilo inferior sin convertir;

(d) someter la corriente de la etapa (c) a transesterificación en un reactor de ésteres de cera mantenido en condiciones de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación sólido, para así convertir al menos una porción de éster de ácido graso de alquilo inferior por intercambio de ésteres con una cantidad correspondiente de un alcohol o alcoholes grasos en un alcohol inferior y un éster o ésteres de cera derivados de un alcohol graso y un ácido graso;

(e) separar el alcohol graso o los alcoholes grasos y el éster de cera o los ésteres de cera de la etapa (d) por destilación para dar un producto de alcohol o alcoholes y una corriente que comprende un éster o ésteres de cera;

(f) pasar dicha corriente que comprende un éster o ésteres de cera a una segunda zona de hidrogenación que opera en condiciones para efectuar una hidrogenación en fase líquida para revertir el éster o ésteres de cera a un alcohol o alcoholes grasos; y

(g) retornar el alcohol o alcoholes grasos a la etapa de separación (e).

[0019] En una disposición, es posible retirar una purga de sustancias pesadas de la segunda zona de

hidrogenación. Esta purga puede pasarse al vaporizador, de manera que puede recuperarse cualquier alcohol producto en la purga.

[0020] El uso de un catalizador de transesterificación sólido en el reactor de ésteres de cera de la etapa (d) y una hidrogenación en fase líquida en la etapa (f) permite que al menos una porción de cualquier éster o ésteres sin reaccionar de la etapa de hidrogenación (c) y preferentemente la totalidad de cualquier éster o ésteres sin reaccionar de la etapa de hidrogenación (c) se conviertan en un éster o ésteres de cera, de manera que el éster o ésteres no se retiren con el alcohol o alcoholes producto de la etapa de destilación y, después, la corriente recuperada de la zona de destilación que comprende el éster o ésteres de cera se revierte a un alcohol o alcoholes grasos que pueden reciclarse a la etapa de separación (e). Sin embargo, deberá entenderse que la corriente del éster o ésteres de cera recuperada del fondo de la columna de la etapa de refinado puede comprender algún alcohol o alcoholes grasos.

[0021] Este procedimiento de la presente invención ofrece diversas ventajas. Un beneficio es que se minimiza la producción de alcanos. Además, el éster o ésteres de cera formados no contienen metales y pueden revertirse fácilmente por hidrogenación en fase líquida. Un beneficio especialmente importante de este procedimiento es que el uso de un catalizador sólido en el reactor de ésteres de cera significa que no se forman depósitos de TiO_2 en los reactores. Otra ventaja más es que se necesita purgar una menor cantidad de sustancias pesadas, con lo que se minimizan las pérdidas del sistema.

[0022] El término "alcohol graso" indica un alcohol lineal que contiene de aproximadamente 6 a aproximadamente 26 átomos de carbono. Preferentemente, los alcoholes grasos contienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Por tanto, en una disposición preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de alcoholes grasos detergentes. Los alcoholes grasos detergentes típicos incluyen hexanol, octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, 1-octadecenol y similares, y mezclas de los mismos.

[0023] El término "alquilo inferior" indica un alquilo C_1 a C_4 , incluidos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y sec-butilo. El radical alquilo inferior preferido es metilo. De manera similar, el término "alcohol inferior" abarca alcoholes C_1 a C_4 , incluidos metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y sec-butanol. El alcohol inferior preferido es metanol.

[0024] Con el término "ácidos grasos" se indican ácidos alifáticos lineales saturados, insaturados o poliinsaturados, como ácidos carboxílicos lineales de alquilo, alquenoilo o hidroxialquenoilo que contienen de aproximadamente 6 a aproximadamente 26 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 átomos de carbono. Algunos ejemplos de tales ácidos grasos son ácido decanoico (ácido cáprico), ácido dodecanoico (ácido láurico), ácido tetradecanoico (ácido mirístico), ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico (ácido palmítico), ácido heptadecanoico (ácido margárico), ácido octadecanoico (ácido esteárico o ácido isosteárico), ácidos octadecenoicos (ácido oleico, ácido linoleico o ácido linoléico), ácido hidroxiocetadecenoico (ácido ricinoleico), ácido eicosanoico (ácido arquídico) y ácido docosanoico (ácido behénico). Las mezclas de ácidos grasos tienen importancia especial como materias primas a partir de las que se preparan los ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior usados como material de partida en la etapa de hidrogenación. Tales mezclas de ácidos grasos pueden obtenerse por hidrólisis de triglicéridos de origen natural, como aceite de coco, aceite de colza, aceites de palma, sebo, manteca y aceites de pescado. Si se desea, tales mezclas de ácidos grasos pueden someterse a destilación para eliminar los ácidos de menor punto de ebullición que tienen un punto de ebullición menor que una temperatura elegida y producir así una mezcla de ácidos "rematada por arriba", o para eliminar los ácidos de mayor punto de ebullición que tienen un punto de ebullición mayor que una segunda temperatura elegida y producir así una mezcla de ácidos "rematada por abajo", o para eliminar tanto los ácidos de menor como de mayor punto de ebullición y producir así una mezcla de ácidos "rematada por arriba y por abajo".

[0025] En un procedimiento preferido de la presente invención, la esterificación del ácido graso o la mezcla de ácidos grasos con el alcohol inferior (p. ej., metanol) se efectúa por un procedimiento en el que el ácido graso o la mezcla de ácidos grasos y el alcohol inferior se hacen pasar en flujo de contracorriente a través de un reactor de columna que dispone de una pluralidad de bandejas de esterificación montadas una sobre otra, cada una de ellas adaptada a contener un volumen de líquido predeterminado y una carga de catalizador de esterificación sólido en la misma, medios de descenso de líquido asociados a cada una de las bandejas de esterificación adaptados para permitir el paso de la fase líquida hacia abajo en el reactor de columna desde dicha bandeja de esterificación pero para retener en la misma el catalizador de esterificación sólido, y medios de ascenso de vapor asociados a cada bandeja de esterificación adaptados para permitir la entrada del vapor en la bandeja de esterificación desde abajo y agitar la mezcla de líquido y catalizador de esterificación sólido en dicha bandeja, en que el ácido graso o la mezcla

de ácidos grasos se suministran en fase líquida a la más alta de dicha pluralidad de bandejas de esterificación, mientras que el alcohol inferior se suministra en forma de vapor por debajo de la más baja de dicha pluralidad de bandejas de esterificación, en que un vapor que comprende el alcohol inferior y el agua de esterificación se recupera de una parte superior del reactor de columna y en que un éster o mezcla de ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior se recuperan de una parte inferior del reactor de columna .

[0026] En un procedimiento tal, el contenido de agua del vapor de alcohol inferior suministrado al reactor de columna debe ser menor de aproximadamente el 5 % molar y el número de bandejas de esterificación y las condiciones de reacción deben seleccionarse de tal manera que la corriente del éster o ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior tenga un bajo contenido de ácido de menos de aproximadamente el 1 % molar, calculado sin alcoholes inferiores, y un contenido de ésteres, también expresado sin alcoholes, de al menos aproximadamente el 99 % molar.

[0027] El procedimiento de la invención utiliza la corriente de vapor del alcohol inferior para arrastrar el agua de esterificación producida en el reactor de esterificación, pero sin llevar consigo cantidades significativas del ácido o ácidos grasos o del éster o ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior.

[0028] Para la esterificación en el reactor de esterificación pueden usarse cualquier tipo de condiciones de reacción adecuadas. Las condiciones de esterificación usadas en el reactor de columna incluirán normalmente el uso de temperaturas elevadas de hasta aproximadamente 160 °C, por ejemplo, una temperatura en el intervalo desde aproximadamente 80 °C hasta aproximadamente 140 °C, preferentemente en el intervalo desde aproximadamente 100 °C hasta aproximadamente 125 °C. Tales temperaturas de operación estarán determinadas por factores como la estabilidad térmica del catalizador de esterificación, la cinética de la reacción de esterificación y la temperatura del vapor del alcohol inferior alimentado a la base del reactor de columna a la presión de entrada pertinente. Las presiones de operación típicas en la entrada de vapor del reactor de columna varían de aproximadamente 10 kPa (0,1 bar) a aproximadamente 2.500 kPa (25 bar). Puede usarse una velocidad espacial horaria del líquido a través del reactor de columna en el intervalo de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹, típicamente de aproximadamente 0,2 h⁻¹ a aproximadamente 5 h⁻¹, o de aproximadamente 2 h⁻¹.

[0029] El ácido graso o la mezcla de ácidos grasos se suministran en forma líquida a una parte superior del reactor de columna o en una mezcla con el alcohol inferior, en disolución en el producto de éster reciclado o en disolución en un disolvente o diluyente inerte para los mismos. Es posible hacer reaccionar previamente el alcohol inferior y el ácido graso o la mezcla de ácidos grasos antes de su introducción en el reactor de columna. La mezcla de reacción resultante contiene una mezcla de un éster o una mezcla de ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior, agua y el alcohol inferior.

[0030] Generalmente una mezcla de vapor sale del reactor de columna como producto de cabeza. Debe preverse el lavado de dicha mezcla de vapor con el alcohol inferior en forma líquida para arrastrar los restos de ésteres de ácidos grasos o de ácidos grasos de vuelta al reactor de columna. Este producto de cabeza del reactor de columna puede condensarse y tratarse de manera conocida para separar sus constituyentes, rechazando el agua de esterificación recuperada y reciclando el alcohol inferior para su reutilización en una forma tan seca como sea practicable con las limitaciones económicas pertinentes. Cuanto menor sea el contenido de agua del vapor del alcohol inferior que se suministra a la más baja de dichas bandejas de esterificación, tanto más podrá desplazarse la reacción de equilibrio de esterificación hacia una conversión del 100 % en éster y tanto menor será la acidez residual del producto que contiene los ésteres recuperado del fondo del reactor de columna. Sin embargo, a menudo debe llegarse a un compromiso entre el coste de proporcionar, por ejemplo, un alcohol sustancialmente más seco para su vaporización en el reactor de columna, por un lado, y el coste de proporcionar y operar cualquier instalación de procesamiento posterior que pueda ser necesaria para mejorar el producto de éster hasta la calidad requerida si se usa un alcohol menos seco. Esto variará de un alcohol inferior a otro y dependerá de la interacción entre el agua y el alcohol inferior (p. ej., la formación de azeótropos) y su efecto sobre la separación del alcohol y el agua. En cualquier caso, el contenido de agua del vapor del alcohol inferior suministrado al reactor es menor de aproximadamente el 5 % molar y, aún más preferentemente, menor de aproximadamente el 1 % molar.

[0031] El reactor de columna tiene una pluralidad de bandejas de esterificación. Aunque en algunos casos pueden ser suficientes dos o tres bandejas, típicamente será necesario proporcionar de al menos aproximadamente 5 a aproximadamente 20 o más bandejas de esterificación en el reactor de columna. Típicamente, cada bandeja de esterificación está diseñada para proporcionar un tiempo de residencia para el líquido en cada bandeja de desde aproximadamente un minuto hasta aproximadamente 120 minutos, preferentemente de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 60 minutos.

[0032] Para la esterificación se usará generalmente un catalizador y este será generalmente un catalizador sólido. El catalizador de esterificación sólido puede ser una resina de intercambio iónico granular que contiene grupos SO_3H y/o COOH . Se prefieren las resinas macrorreticulares de este tipo. Algunos ejemplos de resinas adecuadas son las comercializadas con las marcas "Amberlyst", "Dowex", "Dow" y "Purolite", tales como Amberlyst 13, Amberlyst 66, Dow C351 y Purolite C150.

[0033] Es posible usar diferentes catalizadores de esterificación sólidos en diferentes bandejas del reactor de columna. Además, pueden usarse diferentes concentraciones del catalizador de esterificación sólido en diferentes bandejas.

[0034] La carga de catalizador de esterificación sólido, particulado o granular, en cada bandeja es típicamente suficiente para proporcionar una relación entre catalizador y líquido en dicha bandeja que corresponda a una concentración de resina de al menos aproximadamente el 0,2 % p/v, por ejemplo, una concentración de resina en el intervalo de aproximadamente el 2 % p/v a aproximadamente el 20 % p/v, preferentemente del 5 % p/v al 10 % p/v, calculada como resina seca. Debe usarse suficiente catalizador para permitir el establecimiento de condiciones de equilibrio o próximas al equilibrio en la bandeja dentro del tiempo de residencia seleccionado para las condiciones de operación pertinentes. Por otro lado, no debe usarse demasiado catalizador en cada bandeja de modo que sea difícil mantener el catalizador en suspensión en el líquido de la bandeja por la agitación producida por el vapor ascendente que entra en la bandeja desde abajo. Para un catalizador de resina típico, puede usarse una concentración de resina en el intervalo de aproximadamente el 2 % v/v a aproximadamente el 20 % v/v, preferentemente de aproximadamente el 5 % v/v a aproximadamente el 10 % v/v.

[0035] El tamaño de partícula del catalizador debe ser suficientemente grande para facilitar la retención de dicho catalizador en cada bandeja mediante una pantalla o un dispositivo similar. Sin embargo, dado que los tamaños de partícula mayores son más difíciles de mantener en suspensión y tienen menor área superficial geométrica por gramo, se recomienda no usar tamaños de partículas de catalizador demasiado grandes. Un tamaño de partícula del catalizador adecuado es en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 5 mm.

[0036] Aunque generalmente se usará un catalizador para la reacción de esterificación, en una disposición, esta puede ser autocatalítica.

[0037] Por encima de las bandejas de esterificación pueden preverse una o más bandejas de lavado para evitar la pérdida de producto, disolvente y/o reactivos del reactor de columna.

[0038] En la primera zona de hidrogenación del procedimiento de la invención, el éster o ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior se hidrogenan en condiciones de hidrogenación en fase de vapor, en las que la composición de la corriente de gas se selecciona de manera que en todo momento el material en contacto con el catalizador de hidrogenación esté por encima del punto de rocío, preferentemente al menos aproximadamente 5 °C por encima del punto de rocío. Las condiciones de hidrogenación en fase de vapor típicas incluyen el uso de temperaturas de hasta aproximadamente 260 °C, como temperaturas en el intervalo de aproximadamente 140 °C a aproximadamente 240 °C, y presiones en el intervalo de aproximadamente 500 kPa (5 bar) a aproximadamente 10.000 kPa (100 bar). Típicamente, la relación molar hidrógeno:éster en el vapor alimentado a la zona de hidrogenación es de al menos aproximadamente 100:1 a aproximadamente 2.000:1 o más.

[0039] Los catalizadores de hidrogenación adecuados incluyen catalizadores de hidrogenación de ésteres como catalizadores de óxido de cobre-óxido de cinc reducidos, como los descritos en los documentos GB2116552 y WO82/03854, y cromito de cobre y catalizadores de cromito de cobre promovidos. Los catalizadores preferidos son catalizadores de óxido de cobre-óxido de cinc reducidos del tipo descrito en los documentos GB2116552 y WO82/03854. Tales catalizadores incluyen mezclas reducidas de óxido de cobre y óxido de cinc derivadas de mezclas que comprenden, antes de la reducción, (a) de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 70 % en peso de CuO y de aproximadamente el 90 a aproximadamente el 30 % en peso de ZnO , (b) de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 85 % en peso de CuO y de aproximadamente el 15 a aproximadamente el 35 % en peso de ZnO y (c) de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 50 % en peso de cada uno de CuO y ZnO y del 0 al 20 % en peso de alúmina. Los catalizadores de cromito de cobre preferidos son aquellos que contienen de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 45 % en peso de cobre y de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 35 % en peso de cromo, calculado como metal.

[0040] La mezcla de hidrogenación obtenida por hidrogenación de un éster o una mezcla de ésteres de

ácidos grasos de alquilo inferior contiene también, además de un alcohol graso o una mezcla de alcoholes grasos, un alcohol inferior como metanol. El alcohol inferior se separa por cualquier medio adecuado, como destilación en una o más etapas, del alcohol o alcoholes grasos para producir una fracción de alcoholes grasos adecuada para uso en el procedimiento de la invención. Una fracción de alcoholes grasos semejante contiene típicamente, además de posiblemente una pequeña cantidad molar de metanol u otro alcohol inferior, normalmente menos de aproximadamente el 5 % molar, una gran cantidad molar de un alcohol o alcoholes grasos, normalmente de aproximadamente el 90 % molar o más, y una pequeña cantidad molar del éster o ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior sin reaccionar, normalmente de aproximadamente el 0,5 % molar al 5 % molar.

10 **[0041]** En la primera etapa de hidrogenación del procedimiento de la invención, se usan condiciones de fase de vapor. Para mantener todos los componentes en la fase de vapor hay dos factores importantes: (a) la relación molar hidrógeno:éster de la mezcla de vapor que pasa a la zona de hidrogenación y (b) la temperatura de la misma. En general, cuanto mayor sea el peso molecular del éster de ácido graso de alquilo inferior, menos volátil será y mayor su punto de ebullición. Así, por ejemplo, cuando se usa laurato de metilo como materia prima en la zona de hidrogenación, puede usarse una relación molar hidrógeno:éster menor y una menor temperatura de entrada a la zona de hidrogenación que cuando ha de hidrogenarse un éster de mayor punto de ebullición, como estearato de metilo. En la práctica, el operador de la planta puede desear tener la libertad de operar el procedimiento usando ácidos grasos procedentes de fuentes diferentes en momentos diferentes. Por ejemplo, puede desear operar en momentos diferentes usando ácidos grasos de cualquiera de las fuentes comunes como sebo, manteca, aceite de pescado, aceite de coco, aceite de colza o aceite de palma. Una planta capaz de manejar una gama semejante de materias primas de ácidos debe ser capaz de hidrogenar el éster de metilo u otro éster de alquilo inferior de un ácido graso del mayor punto de ebullición que haya probabilidad de usar. Por lo tanto, debe haber una sección de vaporización de ésteres que pueda operar en un intervalo de relaciones molares H_2 :éster y que pueda suministrar a la zona de hidrogenación una mezcla de vapor de entrada a la temperatura apropiada, es decir, una mayor temperatura de entrada y una mayor relación molar H_2 :éster para estearato de metilo, por ejemplo, que para laurato de metilo.

[0042] La zona de hidrogenación puede comprender un único reactor operado en condiciones adiabáticas y que contenga un único lecho de un catalizador de hidrogenación de ésteres, como cromito de cobre o un catalizador de CuO-ZnO reducidos. Sin embargo, en este caso, el lecho de catalizador debe estar dimensionado para permitir que la hidrogenación se complete en la mayor medida posible mediante un único paso de la mezcla de vapor a través del mismo, a la tasa de alimentación diseñada cuando opera a la menor temperatura de diseño. Además, ha de preverse el diseño de la planta para cualquier desactivación de catalizador que pueda producirse con el envejecimiento del catalizador. Si se adopta este planteamiento, se entenderá que, con una carga de catalizador dimensionada para operar a una temperatura adecuada para un éster de un punto de ebullición relativamente bajo, como laurato de metilo, a las temperaturas de operación más altas y mayores relaciones molares hidrógeno:éster necesarias para mantener un éster de alto punto de ebullición, como estearato de metilo, en la fase de vapor, la hidrogenación tiene lugar más rápidamente, de manera que es principalmente el extremo anterior del lecho de catalizador el que está desempeñando un papel en el reactor de hidrogenación, mientras que el extremo posterior del lecho de catalizador no desempeña esencialmente ningún papel. Una desventaja de este planteamiento de diseño es que, cuando se opera con un éster de alto punto de ebullición, como estearato de metilo, la mezcla de reacción caliente permanece en contacto con el catalizador durante un tiempo significativo en el extremo posterior del lecho de catalizador, aunque la reacción de hidrogenación se haya completado eficazmente, con el resultado de que la conversión en productos secundarios es correspondientemente mayor.

45 **[0043]** Para resolver esta cuestión, la primera zona de hidrogenación puede tener una pluralidad de lechos, o secciones de lecho de catalizador, del catalizador de hidrogenación dispuestas en series, que pueden ponerse en uso según se requiera. En una disposición, la primera zona de hidrogenación tiene una entrada principal y una salida principal, una pluralidad de lechos de catalizador de hidrogenación en la ruta del gas que fluye entre la entrada principal y la salida principal y una o más conexiones de flujo secundarias, cada una de ellas situada entre un par respectivo de lechos de catalizador. La mezcla de vapor que contiene hidrógeno y un éster de ácido graso de alquilo inferior puede alimentarse al reactor de hidrogenación por medio de la entrada principal, mientras que el producto de reacción se retira a través de la salida principal, de manera que se usan todos los lechos de catalizador, o a través de una de las conexiones de flujo secundarias, de manera que solo se usa uno o algunos de los lechos de catalizador, dependiendo de la volatilidad del éster y, por consiguiente, de la relación molar hidrógeno:éster y la temperatura de entrada de la mezcla de vapor. Alternativamente, la mezcla de reacción puede retirarse de la salida principal, mientras que la mezcla de vapor se alimenta a una de las conexiones de flujo secundarias. Los lechos de catalizador que no estén en uso activo se mantienen bajo una presión de hidrógeno apropiada.

[0044] De este modo, el operador de la planta puede seleccionar fácilmente el número apropiado de lechos de catalizador para ajustarse a la naturaleza de la materia prima de ácidos grasos que se esté utilizando actualmente.

5 **[0045]** El producto de la hidrogenación se pasa después a un reactor de ésteres de cera en el que se produce la transesterificación para dar el éster de cera. La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transesterificación sólido. Puede usarse cualquier catalizador de transesterificación. Los catalizadores adecuados incluyen silicato de titanio, resinas catiónicas, cinc lantánidos, óxido de wolframio sobre sílice, sulfuro de circonio, catalizadores a base de titanio sobre soporte de óxido de cerio u óxido de magnesio. Otros ejemplos de
10 catalizadores adecuados incluyen "Amberlyst 15", "Amberlyst 16" o un grupo sulfónico en la forma de ácido (R-SO₃H) y sal (R-SO₃Na) o un grupo de ácido carboxílico. Otros ejemplos de catalizadores adecuados pueden encontrarse en los documentos US4681967, EP0523461, EP0646567, US5561205, US5436357, WO98/28256, EP096487, EP0781758, WO99/47483, US6204424, US6316654, US6359157, US6933398, WO06/029655, US6376701, US6743942, WO07/043062, WO03/020782, WO07/111604, US7030057, WO04/085583, US7211681,
15 EP1640356, WO06/070661, WO05/100306, US6979748, US7078560, US7122688, US2008/0021232, WO06/129435, WO07/074592, WO06/133437, WO07/025360, EP1785478, WO06/050925, US59088463, US6147196, WO07/006569 y WO06/013080.

[0046] Las condiciones de transesterificación dependerán, en cierta medida, del catalizador elegido. En una
20 disposición, esta puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C. Puede usarse una presión en el intervalo de aproximadamente 14.000 Pa (2 psia) a aproximadamente 690.000 Pa (100 psia), siendo especialmente útil una presión en la región de aproximadamente 34.000 Pa (5 psia) a aproximadamente 340.000 Pa (50 psia). En una disposición, el catalizador puede estar en un lecho fijo con un tiempo de residencia de aproximadamente una a aproximadamente 5 horas.

25 **[0047]** La destilación de la mezcla sustancialmente sin alcoholes inferiores, para dar una corriente de alcohol producto y un residuo de destilación y opcionalmente con eliminación de las sustancias ligeras, se efectúa normalmente a una presión igual o próxima a la presión atmosférica o inferior, por ejemplo, a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,5 kPa (0,005 bar) a aproximadamente 120 kPa (1,2 bar). El reactor en el que tiene
30 lugar la destilación puede ser de cualquier configuración adecuada.

[0048] El líquido producto crudo que contiene alcoholes grasos, ésteres de cera, el catalizador e impurezas se pasará generalmente a una columna de refinado. La columna de refinado se operará en cualquier tipo de condiciones adecuadas. En una disposición, la columna opera con un vacío de aproximadamente 3 kPa absolutos
35 (0,03 bara) y usa un empaquetamiento estructurado. En una disposición, las secciones medias de la columna pueden contener una pared divisoria para separar la alimentación y las extracciones de producto.

[0049] Una corriente de purga puede retirarse como producto de cabeza líquido. Esta corriente contendrá impurezas ligeras tales como alcanos como productos secundarios de la hidrogenación. El alcohol y otras sustancias
40 no condensables presentes en la alimentación de la columna de refinado pueden retirarse en la corriente de vapor al sistema de vacío. Este sistema de vacío proporcionará generalmente el vacío necesario para la columna y puede usarse también para condensar la descarga rica en alcohol del reactor de transesterificación. En una disposición, las corrientes de cabeza de la columna de refinado pueden condensarse en dos etapas con los dos intercambiadores proporcionando reflujo a la columna. Los alcoholes producto se retirarán generalmente como extracción lateral.

45 **[0050]** El residuo de destilación se somete a una hidrogenación en fase líquida en una segunda zona de hidrogenación. Los ésteres de cera se hidrogenan en un lecho fijo de catalizador que consta típicamente de componentes tales como cobre o cobre-óxido de cromo, con componentes secundarios como cinc, aluminio, hierro, silicio y elementos alcalinotérreos. La hidrogenación se llevará a cabo en cualquier tipo de condiciones adecuadas.
50 En una disposición, la temperatura será de aproximadamente 180 °C a aproximadamente 220 °C y la presión de hidrógeno de aproximadamente 4.000 kPa (40 bar) a aproximadamente 10.000 kPa (100 bar).

[0051] La presente invención se describirá ahora a modo de ejemplo con referencia a las figuras
55 acompañantes, en que:

la figura 1 es una representación esquemática de un procedimiento según la técnica anterior; y
la figura 2 es una representación esquemática del procedimiento de la presente invención.

[0052] Los expertos en la técnica entenderán que los dibujos son diagramas y que en una planta comercial

pueden requerirse otros elementos de equipamiento como tambores de reflujo, bombas, bombas de vacío, sensores de temperatura, sensores de presión, válvulas de alivio de presión, válvulas de control, controladores de flujo, controladores de nivel, tanques de retención, tanques de almacenamiento y similares. La provisión de tales elementos de equipamiento auxiliar no forma parte de la presente invención y está conforme con la práctica de la ingeniería química convencional.

[0053] En la figura 2 se ilustra una versión simplificada de un esquema de flujo de la presente invención. Un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos se somete a esterificación en el reactor 21. El producto de la reacción de esterificación se retira por la tubería 22 y se pasa al vaporizador 23, donde se vaporiza. Por la tubería 28 puede retirarse una purga de sustancias pesadas. La corriente vaporizada se pasa por la tubería 24 al reactor de hidrogenación 25, donde tiene lugar la hidrogenación para dar el alcohol deseado. Generalmente, el producto de alcohol crudo tiene un contenido residual de ésteres de alquilo inferior de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 5 % en peso. Aunque es posible alcanzar conversiones superiores, ello va acoplado a una reducción significativa del rendimiento.

[0054] Como se discute anteriormente, cualquier éster residual puede ser especialmente difícil de separar del alcohol producto y su presencia puede hacer la pureza del producto inaceptable para los usuarios finales si la cantidad presente es mayor de aproximadamente el 0,15 %. Para resolver esta cuestión, el producto de la hidrogenación se alimenta entonces por la tubería 26 a un reactor de ésteres de cera 27, donde se hace reaccionar en presencia de un catalizador de esterificación sólido. En este caso, el éster residual, que es generalmente un éster de metilo, se hace reaccionar con el alcohol producto para formar un éster de cera a través de un mecanismo de transesterificación catalizado heterogéneamente.

[0055] A continuación, el producto de la reacción se pasa por la tubería 29 a la columna de refinado de alcoholes 30, donde los alcoholes producto pueden separarse fácilmente del éster de cera por destilación convencional. Los alcoholes producto se retiran por la tubería 31. Las sustancias ligeras se retiran en cabeza por la tubería 32, junto con una purga de alcanos.

[0056] El éster de cera residual podría retirarse simplemente. Sin embargo, esto representaría una pérdida para la economía del procedimiento. Por lo tanto, el éster de cera residual se retira por la tubería 33 y se pasa a una zona de hidrogenación líquida 34, que puede hacerse pasar al vaporizador 23 para recuperar cualquier alcohol producto. Aquí, el éster de cera se convierte en alcoholes producto. La corriente 36 de la zona de hidrogenación 34 se retorna a la columna de refinado de alcoholes 30. De la zona de hidrogenación 34 también puede extraerse una purga 35.

[0057] La presente invención se describirá a continuación con referencia a los ejemplos siguientes.

Ejemplo 1

[0058] Un autoclave estándar de 300 ml con un punto de drenaje en el fondo se ensambló con una bomba de muestreo para permitir la adición de líquido a la temperatura y presión de operación. También se incluyó un cesto estático para el catalizador para permitir el mantenimiento del catalizador sólido de titanio sobre sílice (TiS), conocido como catalizador 1, en el contenido líquido del autoclave.

[0059] Se añadieron 2 g del catalizador 1 al cesto y 200 ml de 1-dodecanol (157,9 g, de Aldrich) al recipiente. El autoclave se calentó a 215 °C durante una hora y se le añadieron 2 g de laurato de metilo (de Aldrich) mediante la bomba de muestreo, que se había presurizado con nitrógeno. El exceso de presión de nitrógeno se descargó a continuación y el autoclave se selló. Después se muestreó el contenido con el tiempo a través de la válvula de drenaje del fondo, previa extracción de una pequeña purga.

Ejemplos 2 a 6

[0060] Después se realizaron pruebas repetidas usando la misma carga de catalizador. El ejemplo 2 fue idéntico al ejemplo 1 para comprobar la desactivación bruta. En los ejemplos 3 y 4 se usó una concentración doble de laurato de metilo. En el ejemplo 5 se disminuyó la velocidad del agitador para comprobar las limitaciones de transferencia de masa y en los ejemplos 4, 5 y 6 se añadió el 4 % en peso de metanol al contenido inicial del recipiente. El ejemplo 6 se llevó a cabo a presión (460.000 Pa (52 psig)).

[0061] Las tablas 1-6 muestran la progresión de la reacción con el tiempo.

Tabla 1 - Ejemplo 1

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
5	2,75
10	8,26
15	11,93
30	25,69
60	44,04
1.440	100

Tabla 2 - Ejemplo 2

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
10	0,48
20	3,79
30	10,48
45	25,24
60	37,28
100	65,14
120	75,63
180	91,46
1.200	97,77
1.260	98,16

5

Tabla 3 - Ejemplo 3

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
15	5,45
30	16,12
45	25,88
65	38,61
215	55,6
245	70,94
300	84,36
370	92,16
1.500	98,34

Tabla 4 - Ejemplo 4

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
15	11,18
30	31,37
60	63,55
90	83,06
125	91,38
185	94,07
240	94,32
1.260	94,54

10

Tabla 5 - Ejemplo 5

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
15	14,45
30	33,04
60	64,79

90	82,18
120	87,98
180	89,9

Tabla 6 - Ejemplo 6

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
15	9,68
30	20,09
45	30,14
60	35,45
90	49,64
120	57,43
150	63,42
180	67,52
210	71,35
1.200	72,75

Ejemplo 7

5

[0062] Se cargaron 192 g de dodecanol (C₁₂-OL) y 8 g de laurato de metilo (MeL) en un matraz de fondo redondo de 500 ml, que se purgó con nitrógeno y se calentó a la temperatura de reacción deseada, en cuyo momento se añadieron 20 g de catalizador, y el matraz de reacción se muestreó periódicamente. El metanol se retiró continuamente de la mezcla mediante un condensador de cabeza.

10

[0063] Prueba de eliminación de laurato de metilo usando un catalizador de TiS. Condiciones: 170 °C, agitación a 100 rpm, bajo N₂. Los detalles se exponen en la tabla 7.

Tabla 7

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
30	15,10
60	27,04
120	42,30
180	48,21
240	54,61
300	62,79
360	69,12
440	75,80
480	77,72

15

Ejemplo 8

[0064] Se llevó a cabo una prueba de transesterificación que requería alta presión en un autoclave de 300 ml con un cesto estático y un impulsor de inducción de gas. El catalizador se cargó nominalmente en la carcasa del cesto estático y el autoclave se equipó con un condensador de cabeza para retirar el metanol del reactor. Se cargaron 15 g de catalizador en el cesto, junto con 144 g de C₁₂-OL y 6 g de MeL y el autoclave se selló con nitrógeno. El tiempo de reacción empezó al alcanzar el autoclave la temperatura de reacción deseada y se tomaron muestras periódicas mediante un tubo sumergido.

[0065] Prueba de eliminación de laurato de metilo usando TiS. Condiciones: 170 °C, agitación a 250 rpm, bajo H₂ (450.000 Pa (50 psig)). Los detalles se exponen en la tabla 8.

Tabla 8

Tiempo (min)	Conversión del éster C ₁₂ (% en peso)
0	0
60	1,69

120	7,92
210	14,73
280	31,80
350	41,70
460	55,94
660	70,90
875	87,16

Ejemplos 9 y 10

[0066] Se cargaron 192 g de dodecanol y 1 g de catalizador en un matraz de varias bocas de 500 ml, con agitador del espacio de cabeza, condensador y un termopar líquido (configuración estándar del material de vidrio para transesterificación), que se calentó hasta 180 °C bajo atmósfera de nitrógeno y agitación a 300 rpm. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se añadieron rápidamente 8 g de laurato de metilo y se comenzó la prueba. Se tomó una muestra poco después de la adición del laurato de metilo (T = 0) y posteriormente se tomaron muestras cada 15 minutos durante la primera hora, después cada media hora, cada hora y cada cuatro horas hasta alcanzar una conversión >95 %. Las muestras se analizaron por GC.

[0067] En el ejemplo 9 el catalizador fue Ti/Ce y en el ejemplo 10 el catalizador fue Ti/Mg.

[0068] Los resultados del ejemplo 9 se resumen en la tabla 9.

Tabla 9

Tiempo, min	MeOH, % en peso	C ₁₂ -OL, % en peso	Éster C ₁₂ , % en peso	Éster de cera C ₂₄ , % en peso
0	0,097	94,838	4,048	0,067
15	0,101	94,515	3,467	0,953
30	0,126	94,140	2,957	1,802
45	0,162	93,774	2,464	2,619
60	0,186	93,452	2,034	3,330
90	0,211	93,035	1,380	4,355
120	0,220	92,602	0,958	5,165
180	0,201	92,148	0,518	6,030
210	0,189	92,094	0,368	6,216
240	0,172	92,034	0,298	6,341
300	0,174	91,887	0,192	6,544
360	0,170	91,825	0,127	6,630
420	0,163	91,698	0,100	6,745
480	0,127	91,657	0,082	6,808
720	0,105	91,545	0,051	6,914
960	0,081	91,445	0,040	6,971
1.200	0,065	91,445	0,031	6,944

[0069] En el ejemplo 9, el catalizador alcanzó una conversión >95 % (95,26 %) después de T = 300. Solo se llevó a cabo un experimento, sin repeticiones.

[0070] Los resultados del ejemplo 10 se resumen en la tabla 10.

Tabla 9

Tiempo, min	MeOH, % en peso	C ₁₂ -OL, % en peso	Éster C ₁₂ , % en peso	Éster de cera C ₂₄ , % en peso
0	0,028	94,764	3,931	0,154
15	0,101	94,494	3,661	0,703
30	0,107	94,213	3,211	1,344
45	0,171	93,875	2,812	1,998
60	0,142	93,810	2,446	2,620
90	0,194	93,288	1,811	3,694
120	0,209	92,865	1,317	4,567
180	0,301	92,348	0,676	5,531

ES 2 626 328 T3

240	0,264	92,004	0,355	6,151
300	0,184	91,918	0,200	6,461
360	0,152	91,982	0,124	6,475
420	0,218	91,749	0,115	6,502
480	0,136	91,922	0,072	6,570
720	0,099	91,898	0,047	6,591
960	0,063	91,790	0,040	6,651
1.200	0,052	91,796	0,030	6,611

[0071] El catalizador del ejemplo 10 alcanzó una conversión de aproximadamente el 95 % (94,88 %) después de T = 300. Solo se llevó a cabo un experimento, sin repeticiones.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un alcohol o alcoholes grasos lineales C₆ a C₂₆ que comprende:
 - (a) someter un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos lineales C₆ a C₂₆ a esterificación con un alcohol C₁ a C₄ en un reactor de esterificación mantenido en condiciones de esterificación para formar una corriente que comprende el éster o ésteres de alquilo C₁ a C₄ correspondientes;
 - (b) vaporizar la corriente de la etapa (a);
 - (c) someter la corriente vaporizada de la etapa (b) a hidrogenación en una primera zona de hidrogenación operada en condiciones de hidrogenación para formar una corriente que comprende un alcohol o alcoholes grasos lineales C₆ a C₂₆ y una cantidad de un éster o ésteres de alquilo C₁ a C₄ sin convertir;
 - (d) someter la corriente de la etapa (c) a transesterificación en un reactor de ésteres de cera mantenido en condiciones de transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación sólido, para así convertir al menos una porción del éster de ácido graso de alquilo C₁ a C₄ por intercambio de ésteres con una cantidad correspondiente de un alcohol o alcoholes grasos lineales C₆ a C₂₆ en un alcohol C₁ a C₄ y un éster o ésteres de cera derivados de un alcohol graso C₆ a C₂₆ y un ácido graso lineal C₆ a C₂₆;
 - (e) separar el alcohol o alcoholes grasos lineales C₆ a C₂₆ y el éster de cera o los ésteres de cera de la etapa (d) por destilación para dar un producto de alcohol o alcoholes grasos lineales C₆ a C₂₆ y una corriente que comprende un éster o ésteres de cera;
 - (f) pasar dicha corriente que comprende un éster o ésteres de cera a una segunda zona de hidrogenación que opera en condiciones para efectuar una hidrogenación en fase líquida para revertir el éster o ésteres de cera a un alcohol o alcoholes grasos lineales C₆ a C₂₆; y
 - (g) retornar el alcohol o alcoholes grasos lineales C₆ a C₂₆ a la etapa de separación (e).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se retira una purga de sustancias pesadas de la segunda zona de hidrogenación y opcionalmente se pasa al vaporizador en el que tiene lugar la etapa (b).
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el alcohol graso C₆ a C₂₆ contiene de 6 a 20 átomos de carbono.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el reactor de esterificación es un reactor de columna y la esterificación del ácido graso o la mezcla de ácidos grasos con el alcohol C₁ a C₄ se efectúa haciendo pasar el ácido graso o la mezcla de ácidos grasos y el alcohol C₁ a C₄ en flujo de contracorriente a través del reactor de columna.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el reactor de columna está provisto de: una pluralidad de bandejas de esterificación montadas una sobre otra, cada una de ellas adaptada a contener un volumen de líquido predeterminado y una carga de catalizador de esterificación sólido en la misma; medios de descenso de líquido asociados a cada una de las bandejas de esterificación adaptados para permitir el paso de la fase líquida hacia abajo en el reactor de columna desde dicha bandeja de esterificación pero para retener en la misma el catalizador de esterificación sólido; y medios de ascenso de vapor asociados a cada bandeja de esterificación adaptados para permitir la entrada del vapor en la bandeja de esterificación desde abajo y agitar la mezcla de líquido y catalizador de esterificación sólido en dicha bandeja.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura de la esterificación en el reactor de esterificación es de hasta 160 °C, de 80 °C a 140 °C o de 100 °C a 125 °C.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la presión en la entrada de vapor del reactor de esterificación es de 10 kPa (0,1 bar) a 2.500 kPa (25 bar).
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la velocidad espacial horaria del líquido a través del reactor de esterificación es de 0,1 h⁻¹ a 10 h⁻¹, de 0,2 h⁻¹ a 5 h⁻¹ o de 2 h⁻¹.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la esterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de esterificación sólido que comprende una resina de intercambio iónico granular que contiene grupos SO₃H y/o COOH.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las condiciones de

hidrogenación en la primera zona de hidrogenación son tales que el material en contacto con el catalizador de hidrogenación está por encima del punto de rocío.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que un catalizador presente en la primera zona de hidrogenación se selecciona entre catalizadores de óxido de cobre-óxido de cinc reducidos, cromito de cobre y catalizadores de cromito de cobre promovidos.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la temperatura en la primera zona de hidrogenación es de hasta 260 °C o de 140 °C a 240 °C.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la presión en la primera zona de hidrogenación es de 500 kPa (5 bar) a 10.000 kPa (100 bar).
14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la relación molar hidrógeno:éster en el vapor alimentado a la primera zona de hidrogenación es de al menos 100:1 hasta 2.000:1 o más.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la transesterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transesterificación sólido seleccionado entre silicato de titanio, resinas catiónicas, cinc lantánidos, óxido de wolframio sobre sílice, sulfuro de circonio, catalizadores a base de titanio sobre soporte de óxido de cerio u óxido de magnesio.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de 150 °C a 250 °C.
17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la transesterificación se lleva a cabo a una presión de 136.000 Pa (5 psig) a 791.000 Pa (100 psig).
18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que la transesterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador en un lecho fijo con un tiempo de residencia de 1 a 5 horas.
19. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en el que la destilación se lleva a cabo a una presión de 0,5 kPa (0,005 bar) a 120 kPa (1,2 bar).
20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en el que un catalizador está presente en la segunda zona de hidrogenación, seleccionado entre catalizadores que constan de cobre o cobre-óxido de cromo con cinc, aluminio, hierro, silicio o elementos alcalinotérreos.
21. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que la temperatura en la segunda zona de hidrogenación es de 180 °C a 220 °C.
22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que la presión de hidrógeno en la segunda zona de hidrogenación es de 4.000 kPa (40 bar) a 10.000 kPa (100 bar).

Fig. 1

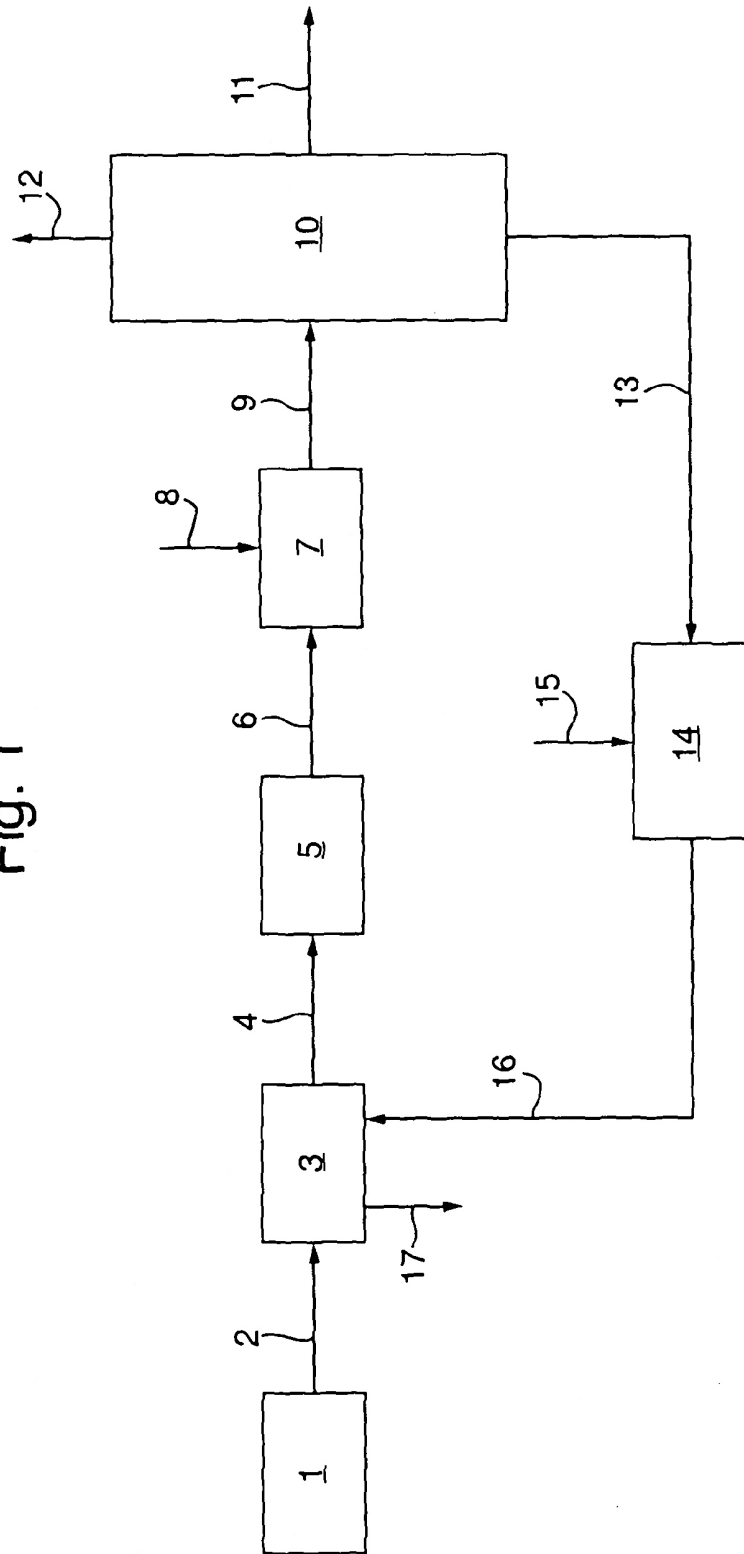


Fig. 2

