

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 372**

51 Int. Cl.:

C07C 29/88 (2006.01)
C07C 29/149 (2006.01)
C07C 31/125 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C07C 67/52 (2006.01)
C07C 67/54 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C07C 69/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2014 PCT/EP2014/062712**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202601**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2014 E 14733117 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 3010876**

54 Título: **Procedimiento para producir alcoholes grasos a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos**

30 Prioridad:

19.06.2013 DE 102013106382

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.12.2018

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
 L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
 GEORGES CLAUDE (100.0%)
 75 Quai d'Orsay
 75007 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BÖNSCH, RUDOLF y
 BAUER, INGO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 693 372 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 producir alcoholes grasos a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un procedimiento para obtener alcoholes grasos por hidrogenación catalítica de ésteres metílicos de ácidos grasos. En particular, esta invención se refiere al uso de nuevos catalizadores para la producción de alcoholes grasos, donde, en comparación con los métodos de producción conocidos de la técnica anterior, se obtienen menos subproductos no deseados.

Técnica anterior

10 De acuerdo con la técnica anterior, la producción de alcoholes grasos biodegradables como materia prima para, por ejemplo, la industria de los detergentes, se realiza mediante hidrogenación catalítica de ácidos grasos de descomposición en un reactor operado de forma discontinua con una suspensión de catalizador, o continuamente en un reactor de lecho percolador con lecho de catalizador sólido teniendo como base ésteres metílicos o ésteres de ceras de los ácidos grasos correspondientes.

15 En la producción de alcoholes grasos por hidrogenación de ésteres metílicos todavía están presentes en el alcohol graso producido fracciones del éster metílico no convertido. Por lo tanto, durante la hidrogenación, la producción a través del reactor tubular o de eje ya está ajustada de tal manera que sólo se pueden encontrar trazas del éster metílico en la corriente de producto de salida, lo que finalmente limita la producción máxima posible en el reactor. Este procedimiento es necesario, ya que los ésteres metílicos de una cierta longitud de la cadena C_n forman azeótropos con los alcoholes asociados de la longitud de la cadena de C, n-1, y por lo tanto los ésteres metílicos
20 restantes en la mezcla de alcoholes grasos no pueden separarse completamente por destilación.

En la patente EP 0454720 B1 de Davy McKee Ltd. se describe un procedimiento con el que se puede recuperar una gran cantidad de alcohol graso de una mezcla de alcoholes grasos (FA) y ésteres metílicos de ácidos grasos (ME). Para este propósito, la mezcla de FA/ME se mezcla inicialmente con un catalizador homogéneo, preferiblemente un titanato de alquilo, y se lleva a cabo una transesterificación del ME con los ésteres de ceras (WE) y metanol (MeOH).
25 Después de alcanzar el equilibrio químico, se separa el MeOH de la mezcla de productos, que ahora contiene FA, WE, MeOH y pequeñas trazas de ME, por destilación. El residuo de FA, WE y pequeñas trazas de ME obtenido por destilación se libera subsiguientemente en una destilación adicional de una gran cantidad de los FA contenidos. El residuo de la segunda destilación se mezcla ahora de nuevo con MeOH y se somete a una segunda transesterificación, en la que nuevamente se obtienen FA y ME del WE contenido junto con MeOH. El exceso usado
30 de MeOH se separa del producto de reacción obtenido por evaporación, y este último se fracciona en una destilación adicional en un destilado que comprende FA y ME, así como un residuo de destilación, el cual también contiene el catalizador homogéneo usado en la primera etapa y se recircula parcialmente y se desecha parcialmente. Por lo tanto, en este procedimiento se tienen que llevar a cabo dos etapas de reacción y cuatro de fraccionamiento.

35 La solicitud alemana no examinada DE 10 2007 033 636 A1 describe un procedimiento de producción de alcoholes grasos por hidrogenación de ésteres metílicos de ácidos grasos y la separación por destilación después de la hidrogenación de las mezclas de alcoholes grasos producidas en fracciones individuales. En particular, se enseña un procedimiento para separar un éster alquílico inferior de un ácido graso de una fracción de alcohol graso o de una mezcla de alcoholes grasos. Este objeto se resuelve porque la fracción de alcohol graso o la mezcla de alcoholes grasos se transesterifica en alcohol graso (FA), éster de cera (WE) y el alcohol de alquilo inferior y, al mismo tiempo,
40 el alcohol de alquilo inferior se descarga de la mezcla de reacción sustancial y completamente y el éster de cera se separa del producto obtenido. En particular, se propone llevar a cabo la transesterificación en presencia de un catalizador de transesterificación heterogéneo. A diferencia del catalizador homogéneo que se usa en el procedimiento según el documento EP 0 454 720 B1, no se obtiene un residuo que contenga catalizador. El éster de cera obtenido es puro y está exento de catalizador y, por lo tanto, puede recircularse a la hidrogenación del éster alquílico de ácido graso sin purificación o procesamiento adicional. En el documento DE 10 2007 033 636 A1 se usó
45 preferiblemente un catalizador de silicalita de titanio.

Experimentos propios han demostrado que durante la transesterificación el uso de catalizadores ácidos sobre la base de silicalita de titanio conduce a la formación de subproductos no deseados. Estos son productos de alto punto de ebullición, aún no identificados, que no pueden separarse de los ésteres de ceras por destilación. Se supone que
50 éstos son ésteres de di-alcoholes grasos. Además, cuando se lleva a cabo la transesterificación en presencia de catalizadores a base de silicato de titanio, también se observaron olefinas como subproductos perturbadores.

Descripción de la invención

Por lo tanto, el objeto subyacente de la presente invención es indicar un procedimiento bastante simple para obtener alcoholes grasos (FA) a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), en el que no se producen los subproductos como los descritos anteriormente, o solo en pequeña extensión.
55

El objeto se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la parte caracterizante de la reivindicación 1 en cooperación con las características de su parte genérica. En el procedimiento de acuerdo con la invención, se llevan a cabo en detalle las siguientes etapas de proceso:

5 (a) suministro de una corriente de alimentación que contiene un éster metílico de ácido graso a una etapa de hidrogenación, conversión de la corriente de alimentación en presencia de hidrógeno en condiciones de hidrogenación en un lecho de catalizador de hidrogenación sólido granular, descargando una primera corriente de material que contiene alcohol graso, metanol y FAME no convertido,

10 (b) suministro de la primera corriente de material a una etapa de destilación, separando el metanol como producto de cabeza de la destilación y descargando el producto de cola de la destilación como segunda corriente de material que comprende alcohol graso y FAME,

15 (c) suministro de la segunda corriente de material a un reactor de transesterificación lleno de un lecho de catalizador sólido granular, transesterificación de la segunda corriente de material en condiciones de transesterificación en una tercera corriente de material que comprende alcohol graso y éster de cera (WE) en contracorriente con una corriente de gas inerte como corriente de gas de extracción, en donde el metanol producido durante la transesterificación se separa con el gas de extracción como producto de cabeza y se descarga la tercera corriente de material que comprende alcohol graso y éster de cera,

20 (d) suministro de la tercera corriente de material a una etapa de separación que opera mediante un proceso de separación térmica, separando una cuarta corriente de material enriquecida en éster de cera, descargando como corriente producto de alcohol graso una quinta corriente de material agotada en éster de cera y enriquecida en alcohol graso,

(e) recirculación de la cuarta corriente de material enriquecida en éster de cera a la etapa de hidrogenación (a),

donde el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque en la etapa (c) del procedimiento se usa un catalizador de transesterificación basado en óxido de magnesio o hidrotalcita.

Otros aspectos ventajosos de la invención se pueden encontrar en las reivindicaciones dependientes.

25 Se entiende que las condiciones de hidrogenación o las condiciones de transesterificación son condiciones de reacción que efectúan al menos una conversión parcial, preferiblemente una conversión extensa del FAME en alcohol graso o en éster de cera. Las condiciones de conversión requeridas para la hidrogenación o transesterificación, en particular las temperaturas, presiones y velocidades espaciales de reacción adecuadas, son conocidas en principio por un experto en la técnica anterior, por ejemplo, a partir de los documentos descritos
30 anteriormente. Las adaptaciones necesarias de estas condiciones a los requisitos operativos respectivos, por ejemplo, a la composición de la corriente de alimentación o al tipo de catalizadores utilizados, se realizarán sobre la base de experimentos de rutina. Las condiciones de conversión particularmente adecuadas en relación con el procedimiento de acuerdo con la invención se describirán en la siguiente realización ejemplo.

35 Se entiende que el éster de cera es el producto de la esterificación de los alcoholes grasos obtenidos con los ácidos grasos correspondientes.

Como corriente de gas de extracción se puede utilizar cualquier gas que muestre un comportamiento inerte con respecto a los componentes presentes en la etapa (c) del procedimiento. Para este propósito, preferiblemente se usa nitrógeno.

40 Sorprendentemente, se ha encontrado que cuando se lleva a cabo el procedimiento de transesterificación utilizando un catalizador básico basado en óxido de magnesio o hidrotalcita, las impurezas mencionadas anteriormente procedentes de subproductos tales como olefinas y probablemente éteres de di-alcoholes grasos sólo se observan en una concentración muy baja o incluso no son detectables, donde la conversión de FAME en éster de cera es al menos tan buena como, en parte incluso mejor que, con los catalizadores basados en silicato de titanio usados de acuerdo con la técnica anterior.

45 **Aspectos preferidos de la invención**

Un aspecto preferido de la invención proporciona que la etapa de separación en la etapa (d) del procedimiento está diseñada como etapa de destilación, en donde la cuarta corriente de material enriquecida en éster de cera se obtiene como producto de cola y la quinta corriente de material agotada en éster de cera y enriquecida en alcohol graso se obtiene como producto de cabeza. De esta manera, puede obtenerse el alcohol graso producto diana con
50 alta pureza.

En un aspecto alternativo, la etapa de separación térmica en la etapa (d) del procedimiento se puede diseñar como etapa de desmargarización. La cuarta corriente de material agotada en éster de cera, que luego se ha depositado en condiciones de desmargarización, se puede separar por medio de un procedimiento de separación mecánica. Se entiende que la desmargarización es el enfriamiento de una corriente de material por debajo de la temperatura de

cristalización del éster de cera, en donde este último se deposita en forma sólida. De esta manera es posible una separación particularmente fácil y eficiente debido a la gran diferencia en los puntos de fusión del alcohol graso y del éster de cera. A diferencia de otros procesos de separación térmica como la destilación, los productos no están sujetos a una carga térmica. Esto es ventajoso, en particular cuando se separan ésteres de ceras cuyo componente alcohol graso o ácido graso es térmicamente inestable. Es particularmente ventajoso cuando como proceso de separación mecánica se utiliza la sedimentación, decantación, filtración o combinaciones de los mismos.

Realización ejemplo

Otros desarrollos, ventajas y posibles aplicaciones de la invención también pueden tomarse de la siguiente descripción de una realización ejemplo y de los dibujos. Todas las características descritas y/o ilustradas forman la invención en sí misma o en cualquier combinación, independientemente de su inclusión en las reivindicaciones o su referencia inversa.

En los dibujos:

La figura 1 muestra el procedimiento de la invención de acuerdo con una primera realización.

La figura 2 muestra el procedimiento de la invención de acuerdo con una segunda realización.

La figura 1 muestra un diagrama de flujo básico representado esquemáticamente de un aspecto del procedimiento de acuerdo con la invención, que se explicará en detalle a continuación.

A través del conducto 1, se suministra al reactor de hidrogenación 2 una corriente de líquido que contiene un éster metílico de ácido graso (FAME). El reactor de hidrogenación contiene un lecho de un catalizador de hidrogenación disponible comercialmente en forma de comprimido. Además, a través del conducto 3 se suministra hidrógeno por la parte superior del reactor de hidrogenación. En el reactor de hidrogenación la conversión se efectúa en el lecho percolador. El hidrógeno no convertido se separa a la salida del reactor de hidrogenación por medio de un dispositivo de separación no mostrado en la figura y a través de los conductos 4, 6 y 3 y el compresor 5 se recircula a la parte superior del reactor de hidrogenación. Durante la hidrogenación, la velocidad espacial del FAME está típicamente entre 0,1 a 5 L/(L_{cat}.h), preferiblemente 0,5 a 1,5 L/(L_{cat}.h), particular y preferiblemente 0,75 L/(L_{cat}.h). La temperatura está típicamente entre 100 y 300°C, preferiblemente entre 120 y 250°C, particular y preferiblemente 180°C. La presión de hidrógeno es preferiblemente de 50 a 300 bar, absoluta, preferiblemente de 50 a 75 bar, absoluta o, alternativamente, aproximadamente 250 bar, absoluta (hidrogenación a alta presión).

Por el extremo inferior del reactor de hidrogenación se descarga una corriente de material líquido, la cual junto con el FAME no convertido también contiene los productos de hidrogenación alcohol graso (FA) y metanol. A través del conducto 7, esta mezcla de sustancias se suministra a la columna de destilación 8. Como producto de cabeza de la columna de destilación 8, el metanol se extrae a través del conducto 9 y se suministra para su eliminación, procesamiento o reutilización directa, por ejemplo, para la producción de FAME. Como producto de cola de la columna de destilación 8, se descarga una corriente de material líquido a través del conducto 10, que contiene sustancialmente FA y FAME. Esta corriente de material se carga por la parte superior del reactor de transesterificación 11 que está relleno, como catalizador de transesterificación, con un lecho de gránulos de óxido de magnesio de porosidad gruesa con un tamaño de grano de 2 a 3 mm. La transesterificación a su vez se lleva a cabo en el lecho percolador a una temperatura de 100 a 300°C, preferiblemente de 150 a 250°C, particular y preferiblemente 240°C y a una presión de 0,1 a 5 bar, absoluta, preferiblemente de 0,5 a 2 bar, absoluta, particular y preferiblemente a 1 bar, absoluto, y a una velocidad espacial de la fase líquida de 0,1 a 5 L/(L_{cat}.h), preferiblemente de 0,5 a 2 L/(L_{cat}.h), particular y preferiblemente de 0,75 a 1 L/(L_{cat}.h). En contracorriente a la fase líquida se pasa gas nitrógeno a través del reactor de transesterificación con una velocidad espacial de 2 a 3 L/(L_{cat}.h). Durante la transesterificación, se hace reaccionar el FAME con un exceso de alcohol graso para obtener un éster de cera (WE), donde se libera metanol.

Por la parte superior del reactor de transesterificación se extrae una corriente de nitrógeno cargada con metanol a través del conducto 12, la cual se enfría en el refrigerador 13 por debajo del punto de rocío del metanol. A través del conducto 14, la mezcla de dos fases gas/líquido se suministra al separador 15, por cuya parte superior se retira una corriente de nitrógeno liberada de metanol y a través del conducto 16 y el condensador 17 se carga por el lado inferior del reactor de transesterificación 11. A través del conducto 18 se retira una fracción adicional de metanol y se suministra para su eliminación, procesamiento o reutilización directa, por ejemplo, para la producción de FAME.

Por el extremo inferior del reactor de transesterificación 11, se descarga una corriente de material líquido, que consiste sustancialmente en alcohol graso (FA) y éster de cera (WE). A través del conducto 19, se carga la misma en una columna de destilación 20. Como producto de cabeza de la columna de destilación 20, se descarga a través del conducto 21 una corriente de material que contiene el producto diana alcohol graso y se suministra al procesamiento adicional o al uso adicional directo.

Como producto de cola de la columna de destilación 20 se descarga una corriente de material líquido a través del conducto 22, que contiene sustancialmente éster de cera junto a trazas de FA. Esta corriente de material se recircula al reactor de hidrogenación 2 a través del conducto 22 y se carga nuevamente por la parte superior del reactor.

La figura 2 muestra un diagrama de flujo básico representado esquemáticamente de un aspecto adicional del procedimiento de acuerdo con la invención. La corriente de material que contiene sustancialmente FAME y éster de cera, que se descarga desde el reactor de transesterificación 11 a través del conducto 19, se suministra a un refrigerador 23 a través del conducto 19 y se enfría allí a una temperatura inferior a la temperatura de cristalización del éster de cera. Este procedimiento también se conoce como desmargarización. La mezcla bifásica resultante de éster de cera sólida y alcohol graso líquido se carga posteriormente en una centrífuga 25 a través del conducto 24. El sobrenadante transparente obtenido durante la centrifugación contiene el alcohol graso producto objetivo ya de alta pureza y se suministra al proceso posterior o al uso directo adicional. Además del éster de cera como constituyente principal, la masa de cristal obtenida durante la centrifugación también contiene alcohol graso. Esta corriente de material se recircula al reactor de hidrogenación 2 a través del conducto 22 y se carga nuevamente por la parte superior del reactor. Las etapas de proceso adicionales posiblemente necesarias, por ejemplo, la redisolución del éster de cera para dar una disolución bombeable, no se representan en la Fig. 2, pero son bien conocidas por los expertos.

Ejemplo numérico

En la siguiente tabla, los resultados de los experimentos de transesterificación que usan varios catalizadores de silicato de titanio, como se describieron en la técnica anterior (experimentos comparativos), se comparan con los resultados de los ensayos obtenidos cuando se usan gránulos de óxido de magnesio (invención). Todos los experimentos de transesterificación se llevaron a cabo en el lecho percolador en un reactor tubular lleno con un lecho del catalizador respectivo, en donde en todos los casos se pasó a través del reactor una corriente constante de nitrógeno en contracorriente. La composición de la mezcla de alimentación fue cada una 95% en peso de alcohol graso + 5% en peso de éster metílico. Cada temperatura del reactor fue 240°C, la velocidad espacial LHSV constantemente fue de 1 L/(L_{cat}.h). Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión ambiente.

Tabla: Resultados de los experimentos de transesterificación con catalizadores de silicato de titanio (experimentos comparativos) y catalizador de óxido de magnesio (invención)

	Catalizador	Productos / Porcentajes de área por GC				
		FA	FAME	WE	Olefinas	X ^{#)}
Experimento Comp.	Silicato de Ti 1	90	3	2	4	1
Experimento Comp.	Silicato de Ti 2	93	0	5	2	0
Experimento Comp.	Silicato de Ti 3	94	0	1	1	4
Experimento Comp.	Silicato de Ti 4	93	2	3	0	2
Experimento Comp.	Silicato de Ti 5	91	4,5	0,5	1	3
Experimento Comp.	Silicato de Ti 6	93	4	1	1	1
Invención	MgO	95	0	5	0	0

^{#)X}: Probablemente di-FA éter

Como puede verse claramente con referencia a los resultados de los ensayos mostrados en la tabla, en el procedimiento de transesterificación según la invención se realiza una conversión cuantitativa de FAME en éster de cera utilizando gránulos de óxido de magnesio como catalizador, sin producir impurezas perturbadoras. Cuando se usan catalizadores de silicato de titanio de acuerdo con la técnica anterior, se observa una conversión menos cuantitativa en éster de cera y la formación de impurezas (olefinas y/o componente X) en las mismas condiciones de reacción.

Aplicación industrial

La invención proporciona un procedimiento con el que se pueden obtener alcoholes grasos de alta pureza como productos químicos de base muy deseados. Los catalizadores están disponibles comercialmente y, por lo tanto, son fáciles de obtener. El catalizador de hidrogenación puede explotarse mejor que en los procedimientos conocidos de la técnica anterior; de este modo, se reducen los costes de catalizador por tonelada de alcohol graso producido. Además, el procedimiento de acuerdo con la invención conduce a un aumento del rendimiento del producto mediante una mejor utilización de las materias primas.

Lista de números de referencia

[1] conducto

- [2] reactor de hidrogenación
- [3] conducto
- [4] intercambiador de calor
- [5] compresor
- 5 [6] conducto
- [8] columna de destilación
- [9] conducto
- [10] conducto
- [11] reactor de transesterificación
- 10 [12] conducto
- [13] refrigerador
- [14] conducto
- [15] conducto
- [16] conducto
- 15 [17] condensador
- [18] conducto
- [19] conducto
- [20] columna de destilación
- [21] conducto
- 20 [22] conducto
- [23] refrigerador
- [24] conducto
- [25] centrífuga.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para obtener alcoholes grasos (FA) a partir de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), caracterizado porque están comprendidas las siguientes etapas de proceso:
 - 5 (a) suministro de una corriente de alimentación que contiene un éster metílico de ácido graso a una etapa de hidrogenación, conversión de la corriente de alimentación en presencia de hidrógeno en condiciones de hidrogenación en un lecho de catalizador de hidrogenación sólido granular, descargando una primera corriente de material que contiene alcohol graso, metanol y FAME no convertido,
 - 10 (b) suministro de la primera corriente de material a una etapa de destilación, separando el metanol como producto de cabeza de la destilación y descargando el producto de cola de la destilación como segunda corriente de material que comprende alcohol graso y FAME,
 - 15 (c) suministro de la segunda corriente de material a un reactor de transesterificación lleno con un lecho de catalizador sólido granular, transesterificación de la segunda corriente de material en condiciones de transesterificación en una tercera corriente de material que comprende alcohol graso y éster de cera (WE) en contracorriente con una corriente de gas inerte como corriente de gas de extracción, en donde el metanol producido durante la transesterificación se separa con el gas de extracción como producto de cabeza y se descarga la tercera corriente de material que comprende alcohol graso y éster de cera,
 - 20 (d) suministro de la tercera corriente de material a una etapa de separación que opera mediante un proceso de separación térmica, separando una cuarta corriente de material enriquecida en éster de cera, descargando como corriente producto de alcohol graso una quinta corriente de material agotada en éster de cera y enriquecida en alcohol graso,
 - 25 (e) recirculación de la cuarta corriente de material enriquecida en éster de cera a la etapa de hidrogenación (a), caracterizado porque en la etapa (c) del procedimiento se usa un catalizador de transesterificación basado en óxido de magnesio o hidrotalcita.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de separación en la etapa (d) del procedimiento se diseña como etapa de destilación, en donde la cuarta corriente de material enriquecida en éster de cera se obtiene como producto de cola y la quinta corriente de material de éster de cera y enriquecida en alcohol graso se obtiene como producto de cabeza.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de separación en la etapa (d) del procedimiento está diseñada como una etapa de desmargarización y la cuarta corriente de material enriquecida en éster de cera, que se deposita en condiciones de desmargarización, se separa mediante un proceso de separación mecánica.
- 35 4. El procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como proceso de separación mecánica se utiliza la sedimentación, decantación, filtración o combinaciones de los mismos.

Fig. 1

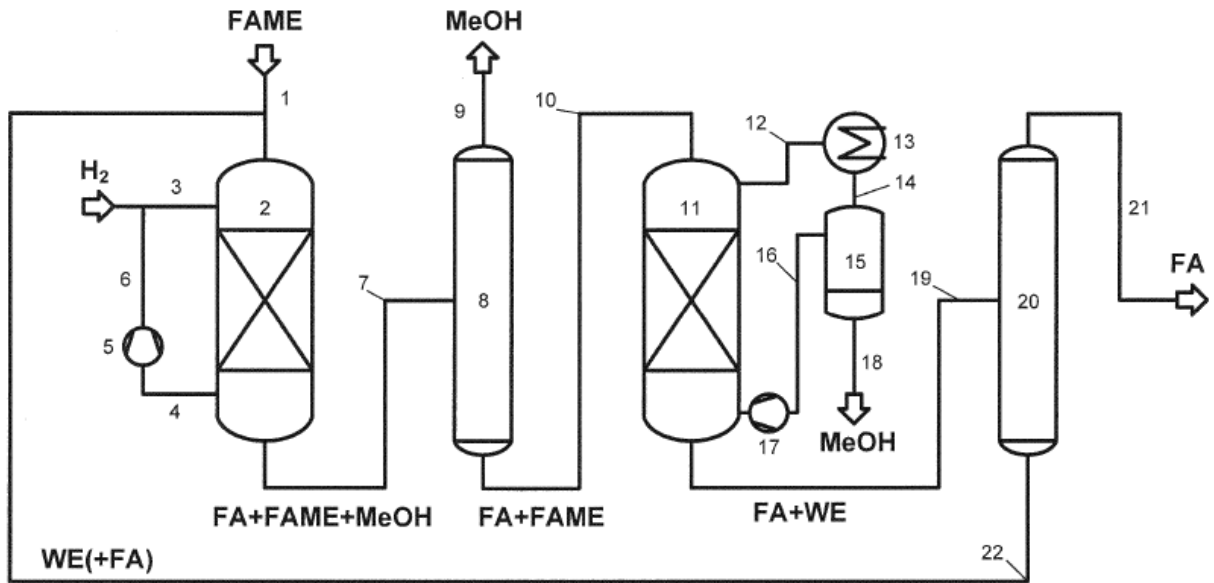


Fig. 2

