



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 107 173**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: C07C 67/08

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **94902781.7**

86 Fecha de presentación : **16.12.93**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 627 404**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.94**

54 Título: **Procedimiento para la producción selectiva de monoésteres de dioles y trioles utilizando catalizadores zeolíticos.**

30 Prioridad: **17.12.92 ES 9202555**

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**16.11.97**

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**16.11.97**

73 Titular/es:  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
Serrano, 117  
E-28006 Madrid, ES  
Universidad Politécnica de Valencia y  
Universidad Complutense**

72 Inventor/es: **Aracil Mira, José;  
Corma Canos, Avelino;  
Martínez Rodríguez, Mercedes y  
Sánchez Menéndez, Nieves**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Se utilizan ésteres alquílicos de ácidos grasos del tipo oleico, palmítico, esteárico, etc. como lubricantes especiales en la industria de cosméticos y en la industria de alimentación. En el caso de ésteres obtenidos por reacción con trioles, tales como, por ejemplo, glicerina, resultan de utilidad comercial tanto el tri- como los di- y monoésteres. Cuando las esterificaciones se llevan a cabo catalizando con ácidos minerales, se obtiene una mezcla de diferentes ésteres que deben separarse por destilación con el fin de obtener fracciones enriquecidas en el mono o diéster, dependiendo del uso a que se destinan.

### Técnicas anteriores

Se ha visto recientemente (patente JP 87 225866 (9/9/87) que es posible preparar diglicéridos de pureza elevada con un alto rendimiento, utilizando una lipasa inmovilizada. Kitano y otros describen también, para Lion Corporation, en EP 0 407 959 (16/1/91) con prioridad JP 17967489 (11/7/89) un "Procedimiento para producir monoésteres de un polialcohol y un ácido graso" por medio de una reacción enzimática que se lleva a cabo utilizando una lipasa termoestable inmovilizada.

El problema se ha abordado por transesterificación de ésteres grasos con glicerina (DE 705203716950) utilizando carbonato de sodio seco. Este reactivo está descrito en la patente ES 9001084 con prioridad 899844189 (18/4/89) de Montañola Martínez y otros para Kao Corporation, "Procedimiento para la preparación de monoésteres de ácidos grasos con glicol" donde la esterificación, a baja temperatura, se realiza catalizando con una mezcla de carbonato y bicarbonato dando lugar a un monoéster de elevada pureza capaz de emulsionar cristales y de ser utilizado como cosmético.

El empleo de una amina como catalizador está descrito en la patente EP O 178913 de prioridad US 660728 (15/10/84) de Godwin para Exxon Research and Engineering Company "Preparación de monoésteres de glicol".

Holderich y otros, para BASF Akiengesellschaft, describen en la patente DE 3638010 (7/11/86) un "Procedimiento para obtener un éster de ácidos alquenocarboxílicos" donde la esterificación se lleva a cabo entre 50 y 450° en presencia de zeolitas/o fosfatos como catalizadores. Los mismos autores y para la misma firma describen en EP 0 312 921 de prioridad DE 3735755 (22/10/87) un "Procedimiento para obtener monoésteres no saturados" empleando también zeolitas y/o fosfatos como catalizadores.

Heinrich y otros, para Hoechst Akiengesellschaft, describen en EP 0 406 767 de prioridad DE 3921917 (4/7/89) un "Procedimiento para producir ésteres de ácidos monocarboxílicos de C<sub>22</sub>-C<sub>40</sub>" que permite obtener ésteres con excelente estabilidad térmica utilizando un intercambiador de iones ácido como catalizador.

Anker y otros, para Neste Oxo Aktiebolag describen en EP 0 367 743 de prioridad SE 8803978 (2/11/88) un "Procedimiento para preparar glicoles 1,3 ramificados y sus monoésteres" en los que el sistema catalítico comprende un catalizador de

transferencia de fase y una sustancia alcalina.

Otras patentes que tratan de la obtención de monoésteres son las siguientes:

EP-A-348 764 (DE-A-3821479, fecha de solicitud 25/6/88) describe un método para preparar monoésteres de alcanotriol por reacción de  $\alpha,\omega$ -dioles con ésteres de alquenol en presencia de un compuesto que genera radicales. El compuesto que genera radicales puede ser, por ejemplo, oxígeno y todos los peróxidos y azo-compuestos que se utilizan normalmente en la polimerización de monómeros olefínicos. Entre sus ejemplos están azoisobutironitrilo, hidroperóxidos tales como peróxido de terc-butilo, peróxidos de diacilo tales como peróxido de dibenzoilo, peroxi-ácidos y los correspondientes ésteres y peróxidos de dialquilo.

La patente EP-A-20 549 (que corresponde a la Solicitud de Petente US 954.363 del 25/10/78 y a WO-A-80/00837) describe la forma de preparar monoésteres de ácidos dicarboxílicos simétricos y dioles simétricos con altos rendimientos por tratamiento de un diácido o diol con un alcohol monohidroxílico o ácido monocarboxílico, respectivamente, en presencia de una cantidad sustancial de agua. Se sugiere el empleo de un catalizador ácido fuerte ( $K_a > 10^{-2}$ ), dándose el ácido sulfúrico como ejemplo de catalizador adecuado.

### Breve descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento de esterificación de ácidos grasos saturados y no saturados (preferiblemente ácidos oleico, palmítico, esteárico e isoesteárico), que contienen de 4 a 22 átomos de carbono, con dioles y trioles (preferiblemente glicerina), donde se utilizan como catalizadores zeolitas de poro grande y que tienen preferiblemente anillos de 12 eslabones, y con características de ácido o base, obteniéndose los correspondientes monoésteres con altos rendimientos y selectividades.

Las zeolitas se pueden utilizar como un catalizador directamente o incluidas en una matriz de los diferentes tipos citados en la bibliografía entre los que se pueden señalar matrices de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sílice, caolín y sílice-alúmina amorfa.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de zeolitas de características específicas para dirigir la esterificación entre un ácido monocarboxílico y un diol o triol para obtener una proporción más alta de 88% del monoéster.

La reacción de esterificación tiene lugar siguiendo el procedimiento convencional en un reactor continuo o discontinuo del tipo de tanque agitado o de lecho fijo, en el que se encuentra el catalizador zeolítico. La reacción se lleva a cabo a un intervalo de temperatura de 60°C a 250°C, preferiblemente entre 100 y 190°C.

Es conveniente llevar a cabo la reacción a presión (200 kPa o más) cuando se utilizan alcoholes de bajo peso molecular o al vacío (5 kPa o menos) cuando el agua formada va a eliminarse por evaporación.

En el caso en que se desplace el equilibrio por eliminación de uno de los productos de reacción, por ejemplo agua, se alcanzan conversiones superiores a un 80%, siendo el tiempo requerido para alcanzar esta conversión de 10 a 900 minu-

tos, aunque este tiempo está normalmente entre 60 y 600 minutos.

Los catalizadores a los que se refiere la presente invención son zeolitas, específicamente de poros grandes con anillos de 12 eslabones, ya que las limitaciones geométricas debidas al tamaño de poros hacen posible obtener monoésteres con selectividades elevadas.

Los catalizadores basados en zeolitas que satisfacen las anteriores especificaciones son, entre otros, los siguientes (las siglas entre paréntesis son las aceptadas por la *International Zeolite Association* (véase V. M. Meier y D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 1992)

- Faujasita (FAU),
- Mordenita (MOR),
- Zeolitas comerciales designadas como ZSM-12, (MTW), omega (MAZ) y beta (BEA)

que han demostrado poseer buena actividad y selectividad.

Asimismo se pueden aplicar también zeolitas ALPOS y SAPOS, ALPO-5 (AFI) y SAPO-5, SAPO-37 y SAPO-40.

En la reacción de esterificación, estos catalizadores actúan tanto en su forma ácido como en su forma base y como tamices moleculares debido a su tamaño de poros tal como se ha explicado antes. La zeolita, antes de su uso, ha de prepararse en una de las dos formas, ácida o básica.

#### *Preparación de la forma ácida*

En la forma ácida, se prepara o bien directamente por intercambio con un ácido mineral, cuando la estabilidad de la zeolita lo permite, o bien por un método indirecto que consiste en el intercambio de sus cationes alcalinos y alcalinotérreos por  $\text{NH}_4^+$  por medio del tratamiento de la misma con una solución acuosa de cloruro de amonio, calcinando el producto obtenido (utilizando la técnica del llamado "lecho profundo") o sometándolo a la acción de vapor si desea además desaluminizar el retículo, operación que se puede llevar a cabo por tratamiento químico con  $(\text{NH}_4)_2\text{F}_6\text{Si}$ ,  $\text{SiCl}_4$  o EDTA.

Las faujasitas ácidas así preparadas tienen una actividad óptima para relaciones Si/Al en el retículo en el intervalo de 4-30.

La actividad del catalizador depende también del tamaño de los cristales que forman los tamices moleculares; la actividad aumenta a medida que se reduce el tamaño del cristal. Así en el caso de faujasitas, una zeolita ácida (HY), cuando tiene un tamaño de cristal de  $0,30 \mu\text{m}$  es más activa que cuando su tamaño de cristal es de  $0,80 \mu\text{m}$ ; una zeolita beta, con una relación Si/Al = 13 con un tamaño de cristal de  $0,17 \mu\text{m}$ , es más activa que la de tamaño de cristal de  $0,80 \mu\text{m}$ .

En los casos en que la zeolita contiene  $\text{Na}^+$  y/o  $\text{K}^+$  como catión de intercambio, el contenido de la misma en el catalizador ácido final, dado como  $\text{Na}_2\text{O}$  o  $\text{K}_2\text{O}$ , debe ser inferior a 5% en peso y preferiblemente estar por debajo de 1% en peso, para evitar que sea muy baja la acidez resultante.

#### *Preparación de la forma básica*

El catalizador zeolítico en su forma básica, se prepara introduciendo cationes alcalinos en po-

siciones octaédricas, mediante intercambio iónico en fase sólida o líquida.

Los catalizadores obtenidos a partir de zeolitas y SAPOS utilizando esta técnica de intercambio iónico con iones alcalinos presentan el siguiente orden de actividad de acuerdo con el catión



Hay que señalar que se obtienen buenos resultados con muestras intercambiadas, en las que hay un ligero exceso por encima de la capacidad de intercambio de metal alcalino.

#### Ejemplos

##### Ejemplo 1

*Actividad de una zeolita ácida HY con una celdilla unidad de  $24,43 \text{ \AA}$  y un contenido de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 0,10%*

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 100 ml de capacidad equipado con un sistema de destilación al vacío. En él se introducen el ácido oleico y la glicerina en una relación molar 1:1 y el catalizador zeolítico a 3% en peso.

La temperatura de reacción se mantuvo a  $180^\circ\text{C}$ , la presión de operación a 55 mm Hg (7 kPa) y la velocidad de agitación a 600 r.p.m.

Al cabo de 4 horas de reacción, la conversión de ácido era de 85%, con una selectividad en la formación de monoéster de 90%, con el resto formado por diéster y menos del 1% de triéster.

##### Ejemplo 2

*Influencia de la naturaleza de la zeolita*

La reacción se llevó a cabo utilizando una zeolita beta como catalizador, con una relación Si/Al = 13, y un contenido  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  de 0,01% en peso, en las mismas condiciones que en el Ejemplo 1 y con las mismas proporciones de reactivos y catalizador.

Al cabo de cuatro horas de reacción, la conversión en ácido era del 80% con una selectividad para el monoéster del 87%.

##### Ejemplo 3

*Utilización de una zeolita con anillos de 12 eslabones (mordenita ácida)*

La mordenita, a diferencia de las zeolitas utilizadas en los Ejemplos 1 y 2, es unidireccional, y con un pequeño diámetro de poro. La relación Si/Al de la mordenita era 9. La forma ácida y desaluminizada se obtuvo por tratamiento con ácido clorhídrico de una mordenita de síntesis con una relación Si/Al = 5.

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones y con las mismas proporciones de reactivos que los dos ejemplos anteriores. La conversión al cabo de cuatro horas era del 66% con una selectividad del 82% para el monoéster.

##### Ejemplo 4

*Influencia de la temperatura de reacción*

Se utilizó como catalizador el mismo del Ejemplo 3, siendo asimismo iguales las proporciones de reactivos y catalizador a las del citado ejemplo.

Las condiciones de reacción fueron las mismas que las del Ejemplo 1, excepto en que la temperatura de reacción se elevó de  $180^\circ\text{C}$  a  $185^\circ\text{C}$ . En estas condiciones, al cabo de cuatro horas, la conversión fue del 84% con una selectividad para el monoéster del 83%.

## Ejemplo 5

*Efecto de la composición del retículo de la zeolita sobre la actividad y selectividad*

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones que las del Ejemplo 3 pero utilizando una mordenita con una relación Si/Al = 12 como catalizador. En este caso, al cabo de cinco horas, la conversión fue del 92% con una selectividad para el monoéster del 87%.

## Ejemplo 6

*Capacidad de zeolitas básicas sódicas para producir selectivamente el monoéster*

La reacción se llevó a cabo en las mismas condiciones y en la misma proporción de reactivos y catalizador que las del ejemplo 1, pero utilizando una zeolita NaY con una relación Si/Al = 2,4 que, además había sido sometida a un proceso de intercambio en una solución de NaCl 0,1 N, con

una relación sólido/líquido = 0,2 a temperatura ambiente durante 30 minutos.

La conversión al cabo de cinco horas era del 91% con una selectividad del monoéster del 88%.

## Ejemplo 7

*Influencia del catión sobre la actividad de la zeolita básica*

Se preparó un catalizador con propiedades básicas, intercambiando una zeolita NaY con una relación Si/Al = 2,4 en una solución de CsCl 0,1 M, con una relación S/L = 0,2 a temperatura ambiente durante una hora.

La zeolita NaCsY así preparada se utilizó en las mismas condiciones y proporciones que las del Ejemplo 6. La conversión obtenida cinco horas después era del 94% con una selectividad del monoéster del 88%.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción selectiva de monoésteres de dioles y trioles utilizando catalizadores zeolíticos por esterificación selectiva de un ácido graso y un polialcohol, seleccionándose el ácido graso entre ácidos grasos saturados y no saturados, que contienen de 4 a 22 átomos de carbono, siendo el polialcohol un diol o un triol, **caracterizado** por el empleo de zeolitas de poro grande con características de ácido o base, llevándose a cabo la reacción a una temperatura entre 60 y 250°C.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** además porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 190°C.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** además porque la reacción se lleva a cabo a presiones entre 5 kPa y 200 kPa.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** además porque la zeolita utilizada como catalizador se prepara en sus formas ácida o básica.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 4, **caracterizado** además porque la zeolita utilizada como catalizador es una faujasita.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 4, **caracterizado** además porque la zeolita utilizada como catalizador es una mordenita.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 4, **caracterizado** además porque la zeolita utilizada como catalizador es una con los siguientes nombres comerciales: ZSM-12; MCM-22, zeolita omega o zeolita beta.

8. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 4, **caracterizado** además porque la zeolita utilizada como catalizador es una con los siguientes nombres comerciales: ALPOS o SAPOS en cualquiera de sus formas SAPO-5, SAPO-37 o SAPO-40.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** además porque las zeolitas se emplean como catalizadores en forma directa o incluidas en una matriz.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** además porque las zeolitas de poro grande son zeolitas de poro grande con anillos de 12 eslabones.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes **caracterizado** además porque el ácido graso es ácido oleico.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10 **caracterizado** además porque el ácido graso es ácido palmítico.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10 **caracterizado** además porque el ácido graso es ácido esteárico.

14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado** además porque el ácido graso es ácido isoesteárico.

15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** además porque el polialcohol es un diol.

16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, **caracterizado** además porque el polialcohol es un triol.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque el triol es glicerina.

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

---

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---