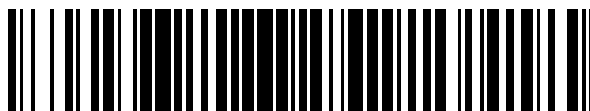


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 218**

51 Int. Cl.:  
**C07C 67/03** (2006.01)  
**C07C 69/24** (2006.01)  
**C07C 69/52** (2006.01)  
**C07C 45/52** (2006.01)  
**C07C 47/22** (2006.01)  
**C11C 3/10** (2006.01)  
**C12P 7/20** (2006.01)  
**C12P 7/62** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07822023 .3**  
96 Fecha de presentación: **30.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2097367**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos y acroleína a partir de triglicéridos**

30 Prioridad:  
**20.11.2006 DE 102006054519**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.03.2012**

73 Titular/es:  
**Evonik Degussa GmbH  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:  
**REDLINGSHÖFER, Hubert;  
WECKBECKER, Christoph y  
HUTHMACHER, Klaus**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 377 218 T3

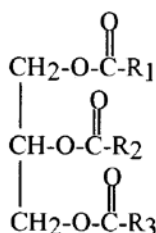
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos y acroleína a partir de triglicéridos

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos y acroleína a partir de triglicéridos utilizando catalizadores adecuados.

Los triglicéridos pueden describirse, por ejemplo, por la siguiente fórmula:



10

en la que

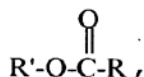
R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> significan alquilo C<sub>10</sub> a C<sub>30</sub>.

15

Estos triglicéridos son, por ejemplo, un componente importante de grasas artificiales y naturales o aceites vegetales tales como, p. ej., aceite de palma, aceite de girasol, aceite de soja o aceite de colza, el cual se emplea en la producción de biodiesel. Los triglicéridos empleados de acuerdo con la invención pueden presentarse en forma impurificada o en forma de mezclas.

Ésteres alquílicos de ácidos grasos o biodiesel se describen en el presente contexto por la siguiente fórmula:

20



en la que R = R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> y R' significan alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub>.

25

Mezclas de estos ésteres alquílicos de ácidos grasos son un componente principal del biodiesel. Preferiblemente, R' representa un grupo CH<sub>3</sub> o C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, pero la mayoría de las veces representa un grupo CH<sub>3</sub>, dado que en la producción de biodiesel se emplean la mayoría de las veces metilatos en disolución metanólica. La transesterificación de los triglicéridos puede llevarse a cabo también con otros alcoholes para dar ésteres de ácidos grasos correspondientes.

30

Una perspectiva sobre el estado del aprovechamiento de aceites vegetales y demás grasas para la producción de biodiesel se describe en G. Knothe, J. Van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, editorial OACS, 2005.

35

En general, la transesterificación de triglicéridos para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos puede acelerarse mediante catálisis con ácidos o bases. Técnicamente, se utiliza predominantemente en la catálisis con bases homogénea más rápida. En este caso, se emplean preferiblemente metilatos de sodio o potasio.

40

En la producción técnica de biodiesel, entre otros la concentración del catalizador, la temperatura, el tiempo de permanencia, la humedad, la presencia de ácidos grasos libres y el exceso de alcohol representan importantes parámetros del proceso para la optimización del rendimiento (B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts, *Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1638, 1984).

45

Los triglicéridos empleados contienen aproximadamente 10% en peso de glicerol, el cual, en forma de fracción impurificada, es aislado de la fracción de biodiesel después de la transesterificación, preferiblemente mediante una separación de fases o extracción. Ambas fracciones se liberan entonces ampliamente, en etapas de tratamiento de varias fases, de agua, ácidos, catalizadores, alcohol, sales y productos secundarios.

50

La acroleína es un importante producto intermedio y, por consiguiente, es de gran importancia industrial para la preparación de ácido acrílico, D,L-metionina y el análogo hidroxilado de metionina (MHA, = ácido 2-hidroxil-4-metiltiobutírico). Metionina es un aminoácido esencial que se emplea, entre otros, como complemento en alimentos para animales. Aditivos para alimentos para animales mejoradores de la nutrición son hoy en día un componente irrenunciable en la alimentación de los animales. Sirven para el mejor aprovechamiento de la oferta de alimentación, estimulan el desarrollo y fomentan la formación de proteínas. Uno de estos aditivos más importantes es el aminoácido esencial metionina que, asume una posición destacada, ante todo en la cría de aves de corral como aditivo a los alimentos para animales. En este campo, sin embargo, también los denominados sustitutivos de la metionina tal como el análogo hidroxilado de metionina tienen una importancia nada desconsiderable, dado que

55

presentan propiedades estimulantes del desarrollo similares a las del aminoácido conocido para ello.

Según el estado conocido de la técnica, la síntesis de acroleína tiene lugar mediante oxidación selectiva, catalizada de forma heterogénea, de propeno en catalizadores de óxidos mixtos. El documento EP 417723 describe la síntesis en catalizadores de óxidos mixtos de múltiples metales complejos a temperaturas de 300 a 380 °C y presiones de 1,4 a 2,2 bar. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 1999, se describe todo el procedimiento, incluido el tratamiento, en el que son separados varios productos secundarios. Después de que la mezcla de reactivos a base de propeno, aire y agua se haya hecho reaccionar, al menos en parte, en el catalizador, tiene lugar primeramente el enfriamiento brusco para la separación de productos secundarios de alto punto de ebullición tales como polímeros, ácido acrílico y ácido acético. En el absorbedor asociado se separa por lavado acroleína. Después de la desorción para la recuperación del agente de absorción, la acroleína bruta se purifica por destilación en varias etapas.

Se conocen investigaciones científicas para la síntesis de la acroleína a partir de glicerol aislado. P. ej., se conoce también que el glicerol, en presencia de sustancias de carácter ácido, se puede deshidratar para formar diferentes productos.

De acuerdo con Organic Synthesis I, 15-18 (1964) mediante tratamiento de una mezcla a base de hidrógeno-sulfato de potasio en forma de polvo, sulfato de potasio y glicerol a 190 hasta 200 °C se puede obtener acroleína con un rendimiento entre 33 y 48%. En virtud de los bajos rendimientos y de las elevadas cargas de sales, este procedimiento no se adecua, sin embargo, para su realización a escala técnica.

En el marco de las investigaciones de sustancias modelo de aceites de pirólisis de la biomasa, se examinó también el comportamiento catalítico de glicerol en zeolitas H-ZSM5 a 350 hasta 500 °C – véase Dao, Le H. et al. ACS Symp. Ser.: 376 (Pyrolysis Oils Biomass) 328-341 (1988). Los hidrocarburos se forman sólo en bajos rendimientos, pero se apunta a la formación de acroleína.

El documento WO 2006/092272 da a conocer un procedimiento para la preparación de ácido acrílico o de polímeros del ácido acrílico mediante deshidratación de glicerol para formar un producto de deshidratación que presenta acroleína, oxidación en fase gaseosa y subsiguiente aislamiento de ácido acrílico, así como subsiguiente polimerización. Sin embargo, no se describe un procedimiento para la preparación preestablecida de acroleína.

En el documento DE 42 38 493 se describe la reacción catalizada con ácidos de glicerol para formar acroleína en la fase gaseosa y en la fase líquida. El documento DE 42 38 492 se refiere, además, a la síntesis con elevados rendimientos de 1,2- y 1,3-propanodiol mediante deshidratación de glicerol. El glicerol empleado en este caso se presenta la mayoría de las veces puro o en forma de una disolución acuosa.

El documento WO 2005/021697 A describe un procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol mediante reacción de un triglicérido, en presencia de un catalizador adecuado, p. ej. con metanol, para formar el correspondiente éster metílico y glicerol. El tratamiento de la mezcla de reacción mediante etapas de procedimiento destilativas y la separación de fases hace posible, finalmente, el aislamiento del éster metílico del ácido graso y del glicerol.

Sin embargo, el glicerol que resulta en la producción de biodiesel después de la separación de fases es, por norma general, de escaso valor, dado que está fuertemente impurificado, p. ej. mediante metanol en exceso, catalizador y jabones.

Hasta ahora, las etapas arriba descritas no habían sido nunca combinadas con el fin de emplear triglicéridos directamente para la preparación simultánea de ésteres alquílicos de ácidos grasos, en particular de biodiesel y acroleína.

Por una parte, mediante la preparación separada de biodiesel a partir de triglicéridos y acroleína a partir de propeno o glicerol, resulta una complejidad de sistemas de aparatos comparativamente grande y, con ello, correspondientes costes de inversión, dado que no se pueden aprovechar en combinación sinergias en la preparación común. Además, resultan una complejidad logística correspondiente y, con ello, correspondientes elevados costes variables tales como, por ejemplo, costes de transporte y energía, con el fin de transportar el glicerol.

Por otra parte, la desventaja de la producción clásica actual de acroleína mediante oxidación selectiva a partir de propeno se ha de considerar, en particular, en procedimientos complejos en los que se prepara propeno en la fase gaseosa que debe ser aislado en el tratamiento de múltiples etapas, así como en que propeno es un material de partida comparativamente costoso, cuyos costes se incrementan además de manera supraproporcional en la actualidad

Por lo tanto, era misión de esta invención proporcionar un procedimiento para la preparación simultánea de acroleína y ésteres alquílicos de ácidos grasos, en particular de biodiesel, a partir de triglicéridos y, así, evitar los inconvenientes del estado conocido de la técnica.

En particular, la misión era encontrar un procedimiento en el que la transesterificación primaria de triglicéridos se consiguiera de manera sencilla y eficaz con catalizadores económicos y cómodos así como que el glicerol obtenido de modo primario se pueda separar de una manera eficaz del éster alquílico de ácido graso. Además, el glicerol separado debería poder ser deshidratado catalíticamente para formar acroleína, en la medida de lo posible de forma directa y de nuevo de una manera sencilla y eficaz y, con ello, evitar los inconvenientes del estado conocido de la técnica.

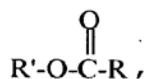
Otra misión a este respecto era encontrar catalizadores en la medida de lo posible eficaces y bien manipulables que fuesen adecuados, a ser posible tanto para la transesterificación primaria (formación de biodiesel o de glicerol) como para la deshidratación, que discurre de forma secundaria, del glicerol para dar la acroleína.

Una misión adicional se dirige a proporcionar un procedimiento, en el que se obtenga una disolución acuosa de acroleína la cual pueda ser aportada directamente para su utilización, en particular como material de partida para la preparación de compuestos de metionina o de derivados del ácido acrílico.

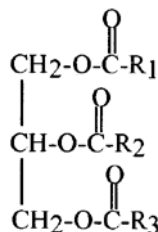
### Descripción de la invención

Estos problemas, así como otros que no se mencionan explícitamente, pero que se pueden derivar o deducir sin más a partir de los contextos discutidos en esta memoria, se resuelven mediante un procedimiento conforme a la reivindicación 1. Conformaciones y modificaciones convenientes de acuerdo con la invención quedan protegidas en las reivindicaciones, subordinadas directa o indirectamente a la reivindicación 1.

Dado que se aplica un procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos de la fórmula general I:



(I)  
y acroleína mediante la reacción de triglicéridos de la fórmula general II:



que se caracteriza porque

- a) los triglicéridos se hacen reaccionar mediante alcoholes R'-OH en presencia de un catalizador adecuado para dar el éster alquílico de ácido graso y glicerol, y
- b) el glicerol resultante se deshidrata catalíticamente para formar acroleína,

en donde R representa R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son, en conjunto, iguales o parcialmente iguales o son en conjunto diferentes y en cada caso significan un radical alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> de cadena lineal o ramificado y, eventualmente, insaturado una vez o varias veces, preferiblemente un radical alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, y R' significa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente un radical cicloalquilo C<sub>6</sub>, y en donde las reacciones a) y b) se llevan a cabo al mismo tiempo en una etapa, se consigue evitar los inconvenientes del estado conocido de la técnica mencionados anteriormente con mayor detalle.

De manera particularmente preferida, en la etapa a) de la reacción se emplean triglicéridos en los que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son en cada caso un radical alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>.

Además de ello, en la etapa a) de la reacción se emplean preferiblemente alcoholes R'-OH, en los que R' es metilo o etilo. De manera muy particularmente preferida se emplea metanol, dado que los ésteres metílicos de ácidos grasos, así resultantes, se utilizan de la manera más frecuente como biodiesel.

La preparación simultánea de los dos productos objetivo puede alcanzarse mediante variantes diferentes del procedimiento de acuerdo con la invención. En este caso, pueden diferenciarse dos variantes principales.

La primera variante comprende un procedimiento en el que las reacciones a) y b) se llevan a cabo al mismo tiempo

en un paso, es decir en una sola etapa, que se representa en la Figura 1.

Mediante el uso de un catalizador adecuado o de una mezcla a base de catalizadores, las dos reacciones discurren en paralelo. En este caso, por ejemplo una mezcla de triglicéridos y catalizador se hace reaccionar con el alcohol R'-OH, eventualmente en presencia de un disolvente en la fase líquida en un catalizador ácido.

Para las reacciones a) y b) pueden utilizarse un catalizador de carácter ácido homogéneo o heterogéneo y/o sales de ácidos minerales o, eventualmente, un biocatalizador adecuado.

Se prefieren en este caso procedimientos en los que se utiliza un catalizador de carácter ácido homogéneo, en particular un catalizador homogéneo con un valor  $pK_s < 7$ .

Adecuados como catalizadores son, por ejemplo, ácidos de Brönstedt fuertes tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido toluenosulfónico o ácido metanosulfónico.

Adecuados como catalizadores a modo de sales son, por ejemplo, sulfato de potasio, sodio o cesio, hidrógeno-sulfato de potasio, sodio o cesio o mezclas de los hidrógeno-sulfatos o sulfatos mencionados, fosfato de litio, fosfato de hierro, sulfato de zinc, eventualmente en fase homogénea y, eventualmente, en presencia de un disolvente.

En el caso de utilizar un catalizador de carácter ácido heterogéneo, se prefieren aquellos con un valor  $H_0$  de  $< +2$ , preferiblemente  $< -3$ .

El valor  $H_0$  corresponde a la función ácido según Hammett y se puede determinar mediante la denominada titulación con aminas utilizando indicadores o mediante adsorción de una base gaseosa (véase, *Studies in surface science and catalysis*, Vol. 51, 1989: "New solid acids and bases, their catalytic properties", K, Tanabe et al., capítulo 2, en particular páginas 5-9).

El capítulo 1, páginas 1-3 del documento antes mencionado cita numerosos ácidos sólidos a partir de los cuales el experto en la materia, eventualmente después de la determinación del valor  $H_0$ , puede elegir el catalizador adecuado.

En calidad de catalizador heterogéneo se adecuan, preferiblemente, zeolitas, ácidos sólidos, catalizadores de óxidos mixtos no nobles o resinas de intercambio de iones de carácter ácido.

En este caso, se prefieren como catalizador heterogéneo:

- (i) materiales silicáticos naturales o sintéticos tales como, en particular, mordenita, montmorillonita y zeolitas de carácter ácido tales como, por ejemplo, HZSM-5, MCM-22, zeolita beta;
- (ii) materiales de soporte cargados con ácidos inorgánicos mono-, di- o poli-básicos, en particular ácido fosfórico, ácido sulfúrico o sales de carácter ácido de ácidos inorgánicos, tales como materiales oxídicos o silicáticos, preferiblemente óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio o sus mezclas;
- (iii) óxidos y óxidos mixtos tales como, por ejemplo, óxidos de aluminio, mezclas de óxido de zinc-óxido de aluminio o heteropoliácidos, o
- (iv) resinas de ácido poliestirenosulfónico, en particular resinas lewattita o amberlite o resinas de ácidos sulfónicos polímeros perfluoradas, en particular Nafión.

En calidad de biocatalizadores se adecuan lipasas, esterasas, hidratasas y/o hidrolasas.

Se prefiere el uso de un disolvente, ya que con ello se reducen las concentraciones en compuestos intermedios reactivos y se minimizan las reacciones secundarias para formar oligómeros, polímeros y otros compuestos de alto punto de ebullición. Además, para la formación del éster es necesaria la adición de un alcohol. Se emplean disolventes y agentes diluyentes conocidos por el experto en la materia tales como, por ejemplo, metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, diglima, tolueno, metilisobutilcetona y/o el alcohol R'-OH utilizado para la transesterificación. También, los triglicéridos empleados pueden actuar como disolvente, al igual que el glicerol que resulta de modo intermedio, así como los ésteres alquílicos de ácidos grasos resultantes y el agua que resulta en la deshidratación.

El disolvente se añade preferiblemente en exceso y, preferiblemente, es idéntico al alcohol R'-OH empleado para la transesterificación. En este caso, el metanol y/o etanol se utilizan de manera muy particularmente preferida.

Se trabaja a una temperatura de la reacción entre 30 y 500 °C, preferiblemente entre 50 y 350 °C, de manera particularmente preferida entre 70 y 300 °C. En este caso, la presión se ajusta de modo que se conserve el estado líquido de la mezcla de reacción. Habitualmente, la presión oscila entre 1 y 300 bar, preferiblemente entre 1 y 150 bar, de manera particularmente preferida entre 1 y 50 bar.

La realización puede llevarse a cabo en recipientes de reacción conocidos por el experto en la materia tales como, por ejemplo, reactores de lecho fijo, calderas con agitador, tubos de flujo o combinaciones.

5 La acroleína formada puede separarse de la mezcla de reacción obtenida, de manera en sí conocida, sola o junto con una parte del medio disolvente o diluyente y/o agua, preferiblemente mediante separación por arrastre o destilación. Los compuestos intermedios que no han reaccionado o glicerol permanecen en la etapa de reacción y se continúan haciendo reaccionar de manera continua. Mediante la captación de la acroleína separada con agua (enfriamiento brusco) se obtiene una disolución acuosa de acroleína la cual puede ser aportada directamente para la utilización o para una purificación ulterior.

10 En función de la finalidad de uso pueden tolerarse de manera correspondiente impurezas o productos secundarios en la acroleína o se deben separar mediante etapas de tratamiento. De preferencia, no se aíslan de la acroleína agua, acetaldehído, formaldehído o ácido acético, así como otros productos secundarios no reactivos.

15 Por consiguiente, la presente variante del procedimiento se caracteriza porque la acroleína formada en la reacción b) se separa de la mezcla de reacción sola o, eventualmente, junto con al menos una parte del disolvente y/o del agua.

En este caso, la acroleína puede separarse de la mezcla de reacción mediante separación por arrastre, destilación, extracción, separación de fases o con empleo de membranas.

20 De manera muy particularmente preferida, en este caso la acroleína se separa de la mezcla de reacción por destilación durante la reacción.

25 Para la síntesis simultánea de acroleína y biodiesel a partir de triglicéridos se requiere, junto a la participación de etapas de deshidratación, la transesterificación selectiva. Dado que en la deshidratación para formar acroleína se forma agua, la cual puede conducir durante la síntesis de ésteres alquílicos de ácidos grasos asimismo a la formación indeseada del ácido graso libre, además de glicerol, el cual se consume esencialmente mediante la reacción consecutiva para formar acroleína, también debería separarse preferiblemente agua de la mezcla de reacción o del equilibrio. Esto puede tener lugar directamente en la primera etapa de reacción o en una etapa subsiguiente.

30 La separación simultánea de la acroleína a partir de la mezcla de reacción durante las reacciones químicas es posible de manera relativamente sencilla por medio de una destilación y, por lo tanto, es preferida. Esto viene condicionado por las grandes diferencias de los puntos de ebullición de acroleína, por una parte, y de los triglicéridos, ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol, por otra. Mediante la separación inmediata de la acroleína resultante a partir de la mezcla de reacción puede aumentarse, además, el rendimiento, dado que la acroleína representa en la mezcla de reacción un compuesto muy reactivo que puede conducir a reacciones secundarias indeseadas. La buena capacidad de separación por destilación de la acroleína de la mezcla de reacción con contenido en ésteres alquílicos de ácidos grasos se hace patente en el Ejemplo 2, en el que la acroleína se separó del biodiesel de forma cuantitativa mediante destilación en vacío.

35 En otra forma de realización de la invención, la acroleína no se forma inmediatamente al comienzo de la reacción de transesterificación, sino que el glicerol formado se separa sólo después de que la gran parte de los triglicéridos se hiciera reaccionar para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos. El glicerol que resulta después de la transesterificación se hace reaccionar entonces con ayuda de un catalizador de deshidratación, para formar acroleína. Los catalizadores pueden consistir en los componentes de carácter ácido o básico descritos o componentes de catalizadores de deshidratación conocidos por el experto en la materia.

40 Esta otra variante del procedimiento comprende un procedimiento en el que las reacciones a) y b) se llevan a cabo en etapas separadas y se representa en la Figura 2. En este caso, primero se lleva a cabo la reacción a) (transesterificación) de triglicérido con alcohol R'-OH para dar glicerol y éster alquílico de ácido graso (biodiesel) en presencia de un primer catalizador adecuado. A continuación, tiene lugar una separación en una fase con contenido en glicerol y en una fase con contenido en éster alquílico de ácido graso. Las reacciones a) y b) se llevan a cabo en el caso de esta variante del procedimiento al mismo tiempo en etapas separadas en el espacio, y el glicerol formado de modo primario se separa de la mezcla de la reacción a), en su totalidad o en parte, mediante separación a través de membranas, mediante separación de fases después de haberse formado una fase A lipófila con contenido en éster alquílico de ácido graso y una fase B hidrófila con contenido en glicerol, o por destilación reactiva, y en la reacción b) se deshidrata catalíticamente para formar acroleína. El glicerol en la fase con contenido en glicerol separada se deshidrata en presencia de un segundo catalizador adecuado para formar acroleína (reacción b). El éster alquílico de ácido graso puede utilizarse como combustible o biodiesel directamente o después de un tratamiento posterior adecuado tal como p. ej., una amplia deshidratación.

45 Mediante el empleo del catalizador de deshidratación en una etapa de reacción separada, se evita la formación de compuestos intermedios reactivos que, en el caso de las condiciones arriba indicadas, pueden formarse al menos a partir de cantidades parciales de los triglicéridos o del glicerol. Los productos intermedios reactivos forman de lo contrario productos secundarios intensamente indeseados que conducen a una desactivación del catalizador o a la

disminución del rendimiento. Si se minimizan estos compuestos intermedios, puede mejorarse el rendimiento en acroleína y ésteres alquílicos de ácidos grasos.

5 Esto puede tener lugar, por una parte, en un modo de proceder discontinuo, agregándose el catalizador de deshidratación después de un determinado tiempo de reacción a la mezcla de reacción entonces bifásica. Para ello, es adecuada, por ejemplo, la realización en la caldera con agitador.

10 Por otra parte, el catalizador de deshidratación puede alimentarse primeramente en un lugar alejado de la entrada al reactor en la dirección de flujo o puede alimentarse a otro tramo del reactor, después de haber tenido lugar una separación de fases. Hasta que la disolución de glicerol y el catalizador llegan a este lugar, una parte del glicerol puede haber reaccionado ya para formar compuestos intermedios reactivos. Este modo de proceder puede realizarse técnicamente, por ejemplo en una cascada de calderas con agitadores o en un tubo de flujo. En esta forma de realización de la invención, la separación de fases puede acelerarse mediante la adición posterior de agua o mediante separación destilativa de alcohol en exceso, lo cual simplifica la deshidratación subsiguiente en la fase de glicerol.

15 Otra ventaja de la deshidratación en una segunda etapa estriba en que pueden aumentarse los rendimientos de acroleína y ésteres alquílicos de ácidos grasos, dado que se puede ajustar por separado para cada una de las etapas un perfil de temperaturas o programa de temperaturas optimizado con ayuda del comportamiento en la reacción de los reaccionantes. Así, la transesterificación de los triglicéridos requiere una energía de activación o temperatura de la reacción claramente menor que la activación de glicerol y de su primera etapa de deshidratación para la rápida preparación de productos intermedios tales como, p. ej., hidroxipropionaldehído. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos resultantes tienden, por el contrario, a temperaturas elevadas de aprox. 150 a 250 °C, a reacciones posteriores no selectivas. Por consiguiente, la realización de la preparación común de ésteres alquílicos de ácidos grasos y acroleína recorriendo dos etapas de reacción en condiciones de reacción diferentes representa una forma de realización preferida.

20 Una forma de realización preferida del procedimiento se caracteriza porque la reacción de transesterificación a) se lleva a cabo con ayuda de un catalizador alcalino, preferiblemente con un catalizador alcalino en el que el valor pKs del ácido correspondiente es  $> 13$ .

25 Aquí, se han de mencionar, en particular, alcoholatos de metales alcalinos del alcohol R'-OH empleado para la transesterificación. En este caso, se prefieren los alcoholatos de metales alcalinos de los alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular metilatos o etilatos de metales alcalinos y, de manera muy particularmente preferida, metilato de sodio.

30 La posibilidad de emplear catalizadores alcalinos para la transesterificación en la reacción a) representa, en el caso de la segunda variante del procedimiento, una ventaja adicional, ya que en este caso, mediante la subsiguiente separación de la fase de glicerol, ya no puede tener lugar prácticamente reacción alguna con los catalizadores ácidos a utilizar en la deshidratación.

35 Al igual que en la realización de la reacción en una etapa, también aquí es sin embargo posible llevar a cabo la reacción a) con ayuda de un catalizador de carácter ácido homogéneo o heterogéneo. Este catalizador puede ser, además, diferente del catalizador de carácter ácido a utilizar en la deshidratación, lo cual aumenta adicionalmente la amplitud de variación y la flexibilidad del procedimiento.

40 En el caso de utilizar un catalizador de carácter ácido homogéneo en la reacción a), se utilizan preferiblemente catalizadores con un valor pKs  $< 7$ .

45 En el caso de utilizar un catalizador de carácter ácido heterogéneo en la reacción a), se utilizan preferiblemente catalizadores con un valor H<sub>0</sub>  $< +2$ , preferiblemente  $< -3$ .

Tanto la transesterificación a) catalizada en condiciones alcalinas como también la catalizada en condiciones ácidas se llevan a cabo a temperaturas de 20 a 150°, preferiblemente 25 a 100 °C, de preferencia de 25 a 80 °C.

50 De este modo es posible, mediante la elección de condiciones óptimas de la reacción, formar glicerol junto a biodiesel en una primera etapa de la reacción y, a continuación, en una segunda etapa, hacerlo reaccionar selectivamente para dar acroleína.

55 De acuerdo con la invención, también es posible llevar a cabo la reacción a) con ayuda de un biocatalizador.

60 Como biocatalizadores se utilizan en este caso, preferiblemente, lipasas, esterasas, hidratasas o hidrolasas.

65 En el caso de la variante del procedimiento con etapas de reacción a) y b) separadas, el glicerol formado de modo primario se separa, en su totalidad o en parte, de la mezcla de la reacción a) y se deshidrata catalíticamente para formar acroleína en la reacción b) que discurre por separado.

Para la reacción de deshidratación b) puede utilizarse, de acuerdo con la invención, un catalizador de carácter ácido homogéneo o heterogéneo.

En el caso de catalizadores homogéneos se prefieren aquellos con un valor  $pK_s < 7$ .

En particular, en este caso pueden utilizarse como catalizador ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido toluenosulfónico o ácido metanosulfónico.

Además, como catalizadores homogéneos para la reacción de deshidratación b) se utilizan preferiblemente sales de ácidos minerales, eventualmente en presencia de un disolvente.

De manera muy particularmente preferida, se utilizan en este caso como catalizador sulfato de potasio, sodio o cesio, hidrógeno-sulfato de potasio, sodio o cesio o mezclas de los hidrógeno-sulfatos y sulfatos precedentemente mencionados, fosfato de litio, fosfato de hierro, sulfato de zinc, eventualmente en presencia de un disolvente.

En el caso de catalizadores heterogéneos, se prefieren aquellos con un valor  $H_0 < +2$ , preferiblemente  $< -3$ .

Preferiblemente, como catalizadores heterogéneos se utilizan zeolitas, ácidos sólidos, catalizadores de óxidos mixtos no nobles o resinas de intercambio de iones de carácter ácido.

En calidad de catalizador heterogéneo se adecuan, en particular:

- (i) materiales silicáticos naturales o sintéticos tales como, en particular, mordenita, montmorillonita y zeolitas de carácter ácido tales como, por ejemplo, HZSM-5, MCM-22, zeolita beta;
- (ii) materiales de soporte cargados con ácidos inorgánicos mono-, di- o poli-básicos, en particular ácido fosfórico, ácido sulfúrico o sales de carácter ácido de los ácidos inorgánicos tales como, por ejemplo, materiales oxídicos o silicáticos, en particular óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio o sus mezclas;
- (iii) óxidos y óxidos mixtos, en particular óxidos de aluminio, mezclas de óxido de zinc-óxido de aluminio o heteropoliácidos, o
- (iv) resinas de ácido poliestirenosulfónico, en particular resinas lewattita o amberlite o resinas de ácidos sulfónicos polímeros perfluorados, en particular Nafión.

Las condiciones de reacción a ajustar de preferencia corresponden a aquellas que se aplicaron, en la primera variante de procedimiento de una etapa, arriba descrita. Únicamente, la temperatura de reacción de la segunda reacción, la deshidratación b), se encuentra, en comparación con la primera reacción, la transesterificación a), a temperaturas superiores de 50 a 400 °C, preferiblemente 100 a 350 °C.

Asimismo de manera preferida la reacción de deshidratación b) se lleva a cabo con ayuda de un biocatalizador.

Como biocatalizador se utiliza en este caso, por ejemplo, deshidratasas, hidratasas o hidrolasas.

La etapa de reacción b) se lleva a cabo en este caso preferiblemente en presencia de un disolvente.

En calidad de disolventes se emplean, de manera preferida, metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, diglima, tolueno, metilisobutilcetona y/o el alcohol  $R'-OH$  ya utilizado para la transesterificación en la etapa de reacción a).

Una posibilidad en este caso es separar por destilación el glicerol a partir de la mezcla de reacción a).

Mediante una destilación en vacío de la mezcla de reacción a), el glicerol se puede separar en una columna de destilación incorporada en el primer aparato de reacción.

Una forma de realización particularmente ventajosa del procedimiento consiste en separar el glicerol de la mezcla de reacción a) mediante destilación reactiva y, en este caso, deshidratar para formar acroleína en el catalizador de carácter ácido simultáneamente presente (etapa de reacción b).

En este caso, en la columna de destilación se encuentra un catalizador de deshidratación heterogéneo, preferiblemente del tipo (i) a (iv) descrito con mayor detalle arriba, el cual acelera al mismo tiempo la reacción del glicerol a separar para formar acroleína. La temperatura en la columna conectada a continuación oscila entre 50 y 300 °C, preferiblemente entre 80 y 250 °C, de manera particularmente preferida entre 100 y 200 °C. La presión oscila allí entre 0,1 y 1500 mbar, preferiblemente entre 0,5 y 1000 mbar, de manera particularmente preferida entre 2 y 100 mbar.

El catalizador de deshidratación sólido, por norma general de carácter ácido e insoluble, se incorpora en el interior de la columna de destilación como carga o como revestimiento.



La ventaja de llevar a cabo las reacciones a) y b) en dos etapas separadas estriba también en el hecho de que se mejora la estabilidad del proceso en virtud de etapas delimitadas de procedimiento con un modo de funcionamiento continuo.

5 Junto a la destilación o destilación reactiva pueden utilizarse todavía otras posibilidades para la separación del glicerol.

10 Otra forma de reacción preferida del procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza porque glicerol se separa de la disolución de reacción mediante una simple separación de fases, después de que se haya formado una fase A lipófila con contenido en éster alquílico de ácido graso y una fase B hidrófila con contenido en glicerol.

15 Esta separación de fases puede hacerse posible o fomentarse, además de ello, mediante la adición de un agente separador de fases.

Agentes separadores de fases preferidos son en este caso agua y/o un disolvente orgánico y/o éster alquílico de ácido graso.

20 La preparación común de acroleína y ésteres alquílicos de ácidos grasos puede alcanzarse también, de acuerdo con la invención, debido a que la separación de fases en una fase A lipófila con contenido en triglicérido y éster alquílico de ácido graso y en una fase B hidrófila con contenido en agua y glicerol se fomenta de manera consciente ya al comienzo de la transesterificación, y las reacciones a) y b) discurren paralelas en las dos fases líquidas diferentes (catálisis en dos fases). Esto puede tener lugar, por una parte, mediante la adición de agua u otros disolventes.

25 Por otra parte, el alcohol en exceso empleado para la transesterificación puede separarse por destilación con el fin de acelerar la separación de fases. Esto tiene la ventaja de que para la reacción de transesterificación a) y para la reacción de deshidratación b) pueden emplearse en cada caso catalizadores optimizados. Ambas reacciones discurren, además de ello, por separado en las respectivas fases, sin que interfieran una con otra.

30 Por lo tanto, se prefiere un procedimiento en el que la reacción a) se lleve a cabo en la fase A lipófila que contiene triglicérido y éster alquílico de ácido graso, y la reacción b) se lleve a cabo en la fase B hidrófila que contiene glicerol, agua y acroleína.

35 La sencilla transición de la acroleína desde la fase A lipófila con contenido en éster alquílico de ácido graso a la fase B hidrófila acuosa se hace patente en el Ejemplo 1, en el que la acroleína se volvió a encontrar predominantemente en la fase acuosa.

40 Por consiguiente, el rendimiento de los dos productos objetivo se puede aumentar en conjunto, al discurrir menos reacciones secundarias no selectivas. Se aspira también a fijar exclusivamente en la fase de glicerol la humedad residual o el agua añadida, ya que, de lo contrario, se produce de manera intensificada una formación indeseada de ácidos grasos libres.

45 Los sistemas de catalizadores para la transesterificación y para la deshidratación están coordinados, de modo que en el caso de utilizar catalizadores homogéneos, el catalizador de la transesterificación se disuelve en la fase de triglicéridos y el catalizador de deshidratación se disuelve en la fase con contenido en glicerol, y no a la inversa, de manera que un catalizador preferiblemente soluble en la fase A lipófila, acelera allí la reacción a), y un catalizador preferiblemente soluble acelera allí la reacción b).

50 En general, para un buen intercambio de materiales es ventajosa una disolución homogénea, pero tampoco aquí absolutamente necesaria. Esto se aprovecha aquí de manera preestablecida incluso mediante el principio de la catálisis en dos fases, siendo el producto acroleína bien soluble en la fase de glicerol acuosa. Con ello, la acroleína puede separarse sin un tratamiento complejo de manera sencilla mediante separación de fases o extracción adicional del éster alquílico de ácido graso y, con ello, se puede simplificar el procedimiento global. Esto también se pone de manifiesto en el Ejemplo 1.

55 En la separación del éster, se trata de una reacción de equilibrio la cual, en función de las condiciones de reacción, puede ser dirigida hacia una u otra dirección. Esto se aprovecha de manera predeterminada en la forma de realización descrita de la catálisis en dos fases, en la que el glicerol, como producto de reacción, es separado de la fase con contenido en triglicérido/y éster alquílico de ácido graso y, por consiguiente, del equilibrio. Con ello, la reacción a) se acelera de modo intensificado en dirección al éster alquílico de ácido graso o al biodiesel, o bien se minimiza una retroreacción a triglicéridos. Con ello, se pueden ajustar condiciones de reacción que, de lo contrario, no serían en realidad óptimas para la producción de biodiesel, o bien se puede ampliar la gama de las condiciones de reacción adecuadas. Así, por ejemplo, se puede reducir el exceso de alcohol.

65 Ésteres alquílicos de ácidos grasos de la fórmula I se obtienen preferiblemente a partir de la fase A lipófila y pueden utilizarse directamente o, eventualmente, después de la ulterior purificación, como combustible.

La acroleína se obtiene a partir de la fase B hidrófila y puede utilizarse directamente o, eventualmente después de ulterior purificación, como sustancia de partida para productos de metionina o ácido acrílico.

5 Una forma de realización de la invención se caracteriza porque los triglicéridos empleados se transforman, en presencia de alcoholes R'-OH, catalíticamente en ésteres alquílicos de ácidos grasos y acroleína, llevándose a cabo la reacción de transesterificación a) y la reacción de deshidratación b) con utilización de membranas al mismo tiempo pero separadas en el espacio (separación a través de membranas). A través de la membrana, los triglicéridos y ésteres alquílicos de ácidos grasos quedan retenidos selectivamente (producto retenido), mientras que el glicerol  
10 resultante accede al permeado. Con ello, tiene lugar la separación sin una etapa de tratamiento separada, lo cual reduce los costes de producción. De este modo, conforme a la invención, el glicerol puede separarse también de la mezcla de reacción de la reacción a) mediante filtración a través de membranas. Como materiales de membrana se adecuan, en particular, materiales orgánicos o cerámicos.

15 La reacción de deshidratación puede también tener lugar en el material permeado mediante catalizadores .inmovilizados sobre o en el interior de la membrana, o mediante una adición separada del catalizador. Los componentes catalíticamente activos para la deshidratación pueden también ser componente insoluble de la membrana.

20 Como membranas se adecuan, por ejemplo, membranas de solubilidad o membranas de difusión de la microfiltración o ultrafiltración, las cuales, en virtud de sus grupos funcionales, polaridad o estructura de los poros retienen a los triglicéridos, pero son permeables al glicerol. Membranas adecuadas están particularmente constituidas a base de materiales orgánicos tales como poliétersulfonas (PES), ésteres de celulosa, poliimididas o poliéter-imidas, poli(amidas de ácidos grasos) o poliacrilonitrilo (PAN), o a base de materiales cerámicos tales como  
25 óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio (baddeleyita) así como sus combinaciones.

Las ventajas de la producción simultánea de biodiesel y acroleína descrita consisten en una productividad incrementada, un valor añadido y un ahorro de tiempo. Al mismo tiempo, se reducen los costos de transporte y  
30 energía. En conjunto, la producción de biodiesel y acroleína resulta más rentable.

Simultáneamente, los productos secundarios de mayor punto de ebullición, que resultan en la síntesis de acroleína, pueden añadirse por mezcladura al biodiesel como producto combustible adicional o, eventualmente, dejarse en el biodiesel. Estos productos pueden ser, por ejemplo, dímeros o trímeros de la acroleína o éteres del glicerol.  
35

Objeto de la invención es también una mezcla con contenido en acroleína, preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención aquí descrito, así como una mezcla con contenido en éster alquílico de ácido graso de la fórmula I, preparada según el procedimiento de acuerdo con la invención aquí representado.

40 Los ejemplos siguientes deben explicar con mayor detalle la invención representada, pero de ningún modo actuar como limitantes.

### Ejemplos

45 Ejemplo 1:

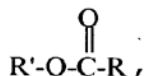
Se mezclaron 50 g de biodiesel y 50 g de acroleína y formaron una mezcla homogénea. En un embudo de decantación, esta mezcla homogénea se combinó con 250 g de agua, se sacudió y se dejó reposar, formándose dos  
50 fases. Después de la configuración del límite de fases, la fase acuosa inferior se separó en el embudo de decantación y, para la determinación del contenido en acroleína, se analizó mediante cromatografía de gases. En conjunto, en la fase acuosa se obtuvieron con ello 33,4 g de acroleína. Por consiguiente, ya con una simple extracción en una etapa con agua pudo separarse del biodiesel una gran parte de la acroleína.

55 Ejemplo 2:

En el matraz de un evaporador rotatorio se dispuso una mezcla a base de 50 g de biodiesel y 50 g de acroleína y se calentó en un baño de agua hasta 35°C. Por medio de una bomba de chorro de agua, la mezcla se dispuso lentamente bajo vacío. En el colector de carga previa por destilación enfriado se dispusieron 50 mg de hidroquinona para la estabilización de la acroleína destilada. En el espacio de una hora se obtuvo un destilado de 49,1 g de  
60 acroleína. La pureza del destilado se confirmó que era de al menos 99,5% mediante cromatografía de gases. En el matraz del evaporador rotatorio permanecían 50,6 g.

## REIVINDICACIONES

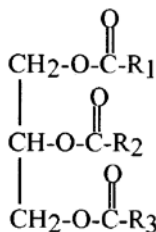
1.- Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos de la fórmula general I:



5

(I)

y acroleína mediante reacción de triglicéridos de la fórmula general II:



10

(II)

caracterizado porque

- 15 a) los triglicéridos se hacen reaccionar mediante alcoholes R'-OH en presencia de un catalizador adecuado para dar el éster alquílico de ácido graso y glicerol, y  
b) el glicerol resultante se deshidrata catalíticamente para formar acroleína,

20 en donde R representa R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son, en conjunto, iguales o parcialmente iguales o son en conjunto diferentes y en cada caso significan un radical alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> de cadena lineal o ramificado y, eventualmente, insaturado una vez o varias veces, preferiblemente un radical alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, y R' significa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente un radical cicloalquilo C<sub>6</sub>, y en donde las reacciones a) y b) se llevan a cabo al mismo tiempo en una etapa.

25 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> es un radical alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> y/o R' es metilo o etilo.

3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque para las reacciones a) y b) se utiliza un catalizador de carácter ácido homogéneo o heterogéneo y/o sales de ácidos minerales o un biocatalizador.

30 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza un catalizador homogéneo con un valor pKs < 7, preferiblemente ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido toluenosulfónico o ácido metanosulfónico.

35 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como catalizador se utilizan sulfato de potasio, sodio o ceso, hidrógeno-sulfato de potasio, sodio o cesio o mezclas de los hidrógeno-sulfatos y sulfatos mencionados, fosfato de litio, fosfato de hierro, sulfato de zinc, eventualmente en presencia de un disolvente.

40 6.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza un catalizador heterogéneo con valor H<sub>0</sub> < + 2, preferiblemente con un valor H<sub>0</sub> < - 3, de manera particularmente preferida zeolitas, ácidos sólidos, catalizadores de óxidos mixtos no nobles o resinas de intercambio de iones de carácter ácido en calidad de catalizador heterogéneo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque se utilizan

- 45 (i) materiales silicáticos naturales o sintéticos, en particular mordenita, montmorillonita y zeolitas de carácter ácido, en particular HZSM-5, MCM-22 y zeolita beta;  
(ii) materiales de soporte cargados con ácidos inorgánicos mono-, di- o poli-básicos, en particular ácido fosfórico, ácido sulfúrico o sales de carácter ácido de ácidos inorgánicos, tales como, en particular, materiales oxídicos o silicáticos, preferiblemente óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio o sus mezclas;  
50 (iii) óxidos y óxidos mixtos tales como, en particular, óxidos de aluminio, mezclas de óxido de zinc-óxido de aluminio o heteropolíácidos, o  
(iv) resinas de ácido poliestirenosulfónico, en particular resinas lewatita o amberlite o resinas de ácidos sulfónicos polímeros perfluoradas, en particular Nafión.

55 8.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque como biocatalizador se utilizan lipasas, esterasas,

hidratadas y/o hidrolasas.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un disolvente, preferiblemente metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, diglima, tolueno, metilisobutilcetona y/o el alcohol R'-OH utilizado para la transesterificación conforme a la reivindicación 1.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la acroleína formada en la reacción b) se separa de la mezcla de reacción sola o, eventualmente, junto con al menos una parte del disolvente, preferiblemente mediante separación por arrastre, destilación, extracción, separación de fases o empleo de membranas, de manera muy particularmente preferida, la acroleína se separa mediante destilación a partir de la mezcla de reacción ya durante la reacción.

11.- Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos de la fórmula general I:



y acroleína mediante reacción de triglicéridos de la fórmula general II:



caracterizado porque

- a) los triglicéridos se hacen reaccionar mediante alcoholes R'-OH en presencia de un catalizador adecuado para dar el éster alquílico de ácido graso y glicerol, y  
b) el glicerol resultante se deshidrata catalíticamente para formar acroleína,

en donde R representa R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son, en conjunto, iguales o parcialmente iguales o son en conjunto diferentes y en cada caso significan un radical alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub> de cadena lineal o ramificado y, eventualmente, insaturado una vez o varias veces, preferiblemente un radical alquilo C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, y R' significa un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente un radical cicloalquilo C<sub>6</sub>, y en donde las reacciones a) y b) se llevan a cabo al mismo tiempo en etapas separadas en el espacio, y el glicerol formado de modo primario se separa de la mezcla de la reacción a), en su totalidad o en parte, mediante separación a través de membranas, mediante separación de fases después de haberse formado una fase A lipófila con contenido en éster alquílico de ácido graso y una fase B hidrófila con contenido en glicerol, o por destilación reactiva, y en la reacción b) se deshidrata catalíticamente para formar acroleína.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la reacción a) se lleva a cabo con ayuda de un catalizador alcalino en el que el valor pKs del ácido correspondiente es > 13, porque preferiblemente se utilizan en calidad de catalizador alcalino, alcoholatos de metales alcalinos del alcohol R'-OH empleado para la transesterificación, o metilatos o etilatos de metales alcalinos, de manera particularmente preferida metilato de sodio.

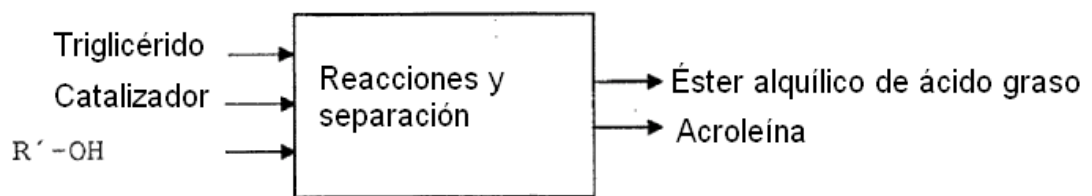
13.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la reacción a) se lleva a cabo con un catalizador de carácter ácido homogéneo o heterogéneo, preferiblemente se utiliza un catalizador de carácter ácido homogéneo con un valor pKs < 7, o caracterizado porque se utiliza un catalizador heterogéneo con un valor H<sub>0</sub> < +2, preferiblemente < -3.

14.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la reacción a) se lleva a cabo con ayuda de un biocatalizador, preferiblemente una lipasa, esterasa, hidratasa o hidrolasa.

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 11-14, caracterizado porque para la reacción de deshidratación b) se utiliza un catalizador de carácter ácido homogéneo o heterogéneo, preferiblemente un catalizador homogéneo con un valor pKs < 7, de manera muy particularmente preferida ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido toluenosulfónico o ácido metanosulfónico.

- 5 16.- Procedimiento según las reivindicaciones 11-14, caracterizado porque para la reacción de deshidratación b) se utilizan sales de ácidos minerales como catalizadores, preferiblemente sulfato de potasio, sodio o cesio, hidrógeno-sulfato de potasio, sodio o cesio o mezclas de los hidrógeno-sulfatos y sulfatos precedentemente mencionados, sulfato de litio, fosfato de hierro, sulfato de zinc, eventualmente en presencia de un disolvente, o porque para la reacción de deshidratación b) se utiliza un catalizador heterogéneo con un valor  $H_0 < +2$ , preferiblemente  $< - 3$ .
- 10 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque como catalizador heterogéneo se utilizan zeolitas, ácidos sólidos, catalizadores de óxidos mixtos no nobles o resinas de intercambio de iones de carácter ácido, preferiblemente
- (i) materiales silicáticos naturales o sintéticos, en particular mordenita, montmorillonita y zeolitas de carácter ácido, en particular HZSM-5, MCM-22 y zeolita beta;
  - 15 (ii) materiales de soporte cargados con ácidos inorgánicos mono-, di- o poli-básicos, en particular ácido fosfórico, ácido sulfúrico o sales de carácter ácido de los ácidos inorgánicos tales como, en particular, materiales oxídicos o silicáticos, en particular óxido de aluminio, dióxido de titanio, dióxido de silicio, dióxido de zirconio o sus mezclas;
  - (iii) óxidos y óxidos mixtos, en particular óxidos de aluminio, mezclas de óxido de zinc-óxido de aluminio o heteropoliácidos, o
  - 20 (iv) resinas de ácido poliestirenosulfónico, en particular resinas lewatita o amberlite, o resinas de ácidos sulfónicos polímeros perfluorados, en particular Nafión.
- 25 18.- Procedimiento según las reivindicaciones 11-14, caracterizado porque la reacción de deshidratación b) se lleva a cabo con ayuda de un biocatalizador, preferiblemente una deshidratasa, hidratasa o hidrolasa.
- 30 19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 18, caracterizado porque la reacción b) se lleva a cabo en presencia de un disolvente, preferiblemente metil-terc-butiléter, etil-terc-butiléter, tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, diglima, tolueno, metilisobutilcetona y/o el alcohol R'-OH utilizado para la transesterificación conforme a la reivindicación 1.
- 35 20.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 19, caracterizado porque el glicerol se separa de la mezcla de reacción a) mediante destilación reactiva y, con ello, se deshidrata para forma acroleína en el catalizador de carácter ácido simultáneamente presente, o caracterizado porque glicerol se separa de la disolución de reacción mediante separación a través de membranas, y como membrana se utilizan materiales orgánicos o cerámicos, o caracterizado porque el glicerol se separa de la disolución de reacción mediante separación de fases, después de haberse formado una fase A lipófila con contenido en éster alquílico de ácido graso y una fase B hidrófila con contenido en glicerol, y la separación de fases se posibilita o fomenta mediante la adición de un agente separador de fases, como agente separador de fases se utiliza agua y/o un disolvente orgánico y/o éster alquílico de ácido graso.
- 40 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 ó 13 a 19, caracterizado porque las reacciones a) y b) discurren paralelas en dos fases líquidas diferentes, preferiblemente en este caso la reacción a) se lleva a cabo en una fase A lipófila que contiene triglicérido y éster alquílico de ácido graso y, de manera muy particularmente preferida en la fase A lipófila, un catalizador allí preferiblemente soluble acelera la reacción a), o preferiblemente en este caso la reacción b) se lleva a cabo en una fase B hidrófila que contiene glicerol, agua y acroleína y, de manera muy particularmente preferida en la fase B hidrófila, un catalizador allí preferiblemente soluble acelera la reacción b).
- 45 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque los ésteres alquílicos de ácidos grasos de la fórmula I se obtienen de la fase A, o la acroleína se obtiene de la fase B.

**Figura 1:**



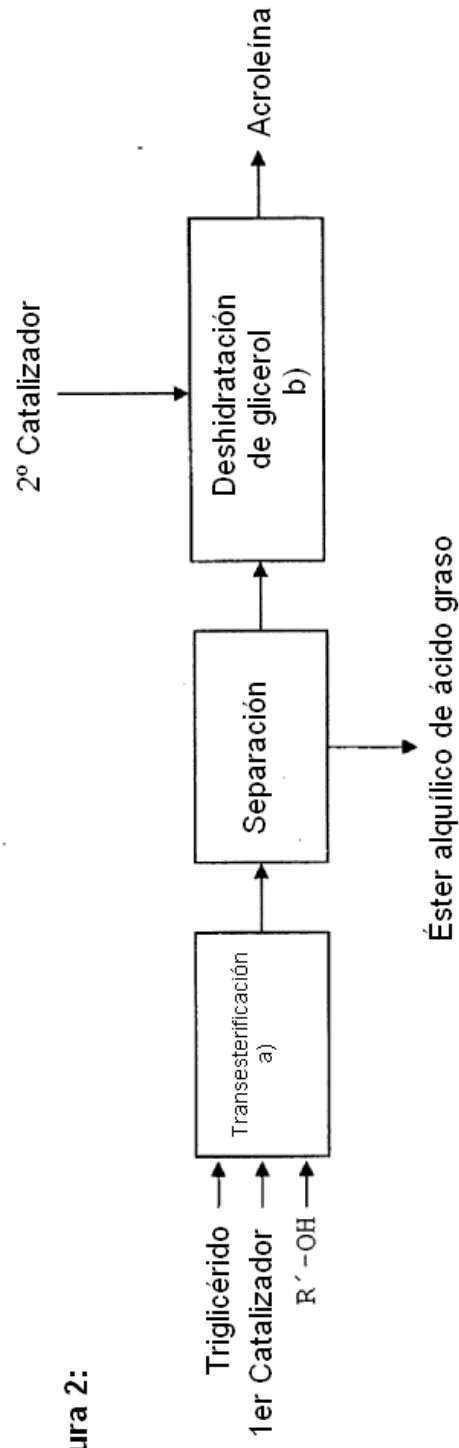


Figura 2: