

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 384**

51 Int. Cl.:  
**C07C 51/04** (2006.01) **C11C 1/06** (2006.01)  
**C07C 51/06** (2006.01)  
**C07C 51/09** (2006.01)  
**C07C 51/083** (2006.01)  
**C07C 53/00** (2006.01)  
**C07C 55/00** (2006.01)  
**C07C 57/00** (2006.01)  
**C07C 63/00** (2006.01)  
**C11C 1/02** (2006.01)  
**C11C 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07728516 .1**
- 96 Fecha de presentación: **25.04.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2046710**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.04.2009**

54 Título: **Procedimiento para la hidrólisis alcalina de derivados de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos**

30 Prioridad:  
**28.07.2006 DE 102006035029**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.05.2012**

73 Titular/es:  
**KRSYS GmbH  
Balanstrasse 57  
81541 München , DE**

72 Inventor/es:  
**KRAUSE, Eberhard y  
RÖHM, Valentin**

74 Agente/Representante:  
**Mir Plaja, Mireia**

ES 2 380 384 T3

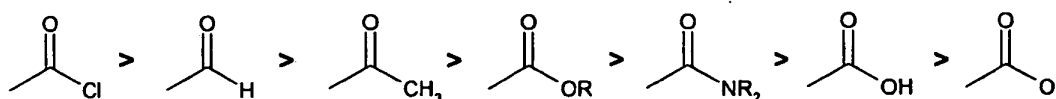
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

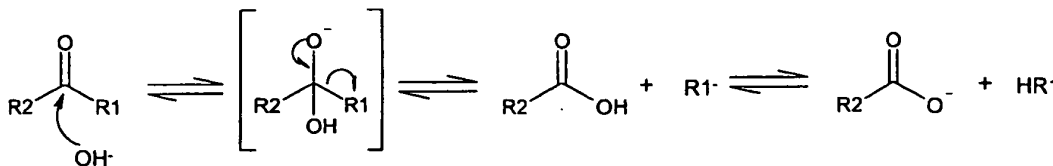
Procedimiento para la hidrólisis alcalina de derivados de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos.

La invención se refiere a un procedimiento para la hidrólisis alcalina de ésteres de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos.

- 5 El átomo de carbono carbonílico del grupo carbonilo de los derivados de los ácidos carboxílicos es atacado fácilmente por nucleófilos debido a su carga parcial positiva. El producto intermedio de adición resultante puede volver a descomponerse por la disociación de un grupo saliente. De este modo es posible realizar, mediante un mecanismo de adición-eliminación, una sustitución del respectivo grupo funcional y conseguir una transformación mutua de los diferentes derivados de ácidos carboxílicos. La reactividad del carbono carbonílico depende en gran medida de las propiedades del respectivo grupo funcional. Los sustituyentes donadores de electrones con efecto +I o, en su caso, efecto +M, reducen la reactividad, los sustituyentes atractores de electrones con efecto -I la aumentan. De ello resulta la siguiente graduación de la actividad carbonílica, donde para ofrecer clara disposición solamente se indican los derivados de ácidos carboxílicos más corrientes:



- 15 Puesto que los ácidos carboxílicos o, en su caso, sus iones de carboxilato desprotonados presentan la menor actividad carbonílica, pueden obtenerse, como se entenderá fácilmente, mediante hidrólisis alcalina a partir de los restantes derivados de ácidos carboxílicos. Por regla general, el equilibrio de estas reacciones inducidas por bases está prácticamente por completo del lado del ácido carboxílico o, en su caso, del ion de carboxilato estabilizado por resonancia, desprotonado en un paso subsiguiente. La reacción se desarrolla según el siguiente mecanismo general:



El experto en la materia conoce, por el estado de la técnica, diferentes variantes para la realización de semejantes reacciones.

- 25 Sin embargo, dependiendo del respectivo derivado de ácido carboxílico se necesita para la realización de una reacción de este tipo un exceso molar múltiple de iones hidroxilo. Los procedimientos conocidos tienen el inconveniente de que los iones hidroxilo requeridos, que en la mayoría de los casos son añadidos en forma de hidróxido de sodio o de potasio, son consumidos durante la reacción y constituyen un factor financiero relativamente importante, el cual origina un encarecimiento del procedimiento así como de los productos correspondientes.

- 30 Por el documento US 6 036 869 A se conoce un procedimiento en el que un polímero es hidrolizado en líquidos de proceso Bayer. En el caso del polímero se trata de ácidos poliacrílicos esterificados, a los cuales se añade lodo rojo. De esta forma, los ésteres de ácido poliacrílico son hidrolizados paso a paso en un polímero que funciona como agente de floculación.

El objetivo de la presente invención es poner a disposición un procedimiento más barato para la hidrólisis alcalina de ésteres de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos.

- 35 Según la presente invención, este objetivo se alcanza mediante un procedimiento destinado a la hidrólisis alcalina de ésteres de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos con las características contenidas en la reivindicación 1. Algunas configuraciones ventajosas con desarrollos apropiados y no triviales de la invención están descritas en las reivindicaciones adicionales.

- 40 De acuerdo con la invención, está previsto utilizar, para la hidrólisis alcalina de ésteres de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos, lodo rojo como componente fomentador de la reacción, particularmente como fuente de iones hidroxilo, siendo el éster de ácido carboxílico componente de un aceite vegetal. El lodo rojo es una mezcla producida por el proceso Bayer utilizado para la obtención de aluminio. El proceso Bayer, que ya es conocido de por sí y que no será afectado por la invención, comprende inicialmente la extracción, mediante sosa cáustica, de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a la bauxita finamente molida. De la solución de aluminato de sodio resultante, se obtiene mediante precipitación, y tras la inoculación de gérmenes de cristalización,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (gibbsita) pura, la cual se transforma electrolíticamente en aluminio metálico en una serie de pasos adicionales. Queda una mezcla que, desde el punto de vista químico, está

compuesta principalmente de óxidos e hidróxidos de hierro (III), óxidos de titanio, restos de óxido de aluminio, arena de sílice, óxido de calcio, óxido de sodio así como sosa cáustica residual y al que se le denomina lodo rojo o «red mud», debido a su color rojo, originado por el óxido de hierro (III). Dependiendo de la calidad de la bauxita utilizada, la cantidad de lodo rojo que resulta como factor acompañante inevitable es de 1 a 1,5 toneladas por cada tonelada de aluminio producido. La cantidad que resulta anualmente es de varios millones de toneladas y constituye, junto con los desechos de lodo rojo ya presentes, un grave problema medioambiental y de eliminación de desechos. El problema principal resultante es la alta alcalinidad del lodo rojo causada por su contenido de sosa cáustica, presentando valores pH de entre 11 y 13. En la actualidad, la eliminación del lodo rojo se realiza fundamentalmente mediante su almacenamiento en vertederos sellados, y la sosa cáustica que sale del fondo del vertedero es acumulada y suministrada de nuevo al proceso Bayer. Sin embargo, esta forma de almacenamiento y aprovechamiento parcial requiere una gran inversión de dinero y otros recursos, ya que los vertederos requieren grandes superficies e instalaciones y el transporte del lodo rojo y de la sosa cáustica origina costes altos. Por otra parte, los costes originados a largo plazo por el vertido son difíciles de calcular y plantean un problema económico adicional.

Los alcoholes producidos a partir de ésteres de ácidos carboxílicos constituyen a su vez compuestos valiosos, además de los ácidos carboxílicos disponibles, y son de gran interés comercial. Por este motivo, la utilización de un éster de ácido carboxílico ofrece la posibilidad de obtener varios materiales reciclables en un único procedimiento y de conseguir además una desalcalinización del lodo rojo utilizado. Los aceites vegetales consisten principalmente en mono-, di-, y triglicéridos y están disponibles mundialmente en una gran variedad y en grandes cantidades. Fundamentalmente, para el procedimiento objeto de la invención puede emplearse cualquier aceite vegetal de cualquier grado de calidad. Puesto que para el procedimiento objeto de la invención no es necesario, además, emplear aceites de alta pureza, es posible ahorrar costes adicionales mediante la utilización de aceites vegetales no refinados, aceites vegetales de prensado grueso o aceites vegetales impuros o contaminados. De este modo, incluso los productos residuales de la industria de aceites vegetales pueden ser destinados a una utilización ventajosa y también aprovechados para la obtención de ácidos carboxílicos y de otros materiales reciclables. También puede estar previsto utilizar, en lugar de los aceites vegetales extraídos por prensado, las respectivas tortas de presión o residuos vegetales, puesto que éstos también comprenden cantidades residuales de ésteres de ácidos carboxílicos y además también pueden ocasionar una desalcalinización del lodo rojo. Los aceites vegetales ya poseen un porcentaje determinado de ácidos grasos libres, con los cuales, ya al mezclar, se desalcaliniza una parte de los componentes alcalinos del lodo rojo. Mediante este proceso se forman las correspondientes sales de los ácidos grasos, que en este caso se denominan jabones. Éstos pueden separarse del lodo rojo desalcalinizado de forma rápida y fácil, representando también componentes comercialmente valiosos, y utilizados para diferentes propósitos. Alternativamente, el procedimiento objeto de la invención puede utilizarse también para la modificación de un patrón de ácidos grasos del respectivo aceite vegetal. Otro material reciclable que también es producido por la hidrólisis alcalina es la glicerina, la cual es liberada de los glicéridos contenidos en el aceite vegetal. Por consiguiente, la glicerina que se utiliza, por ejemplo, en las industrias farmacológica y cosmética como elemento básico y materia prima valiosa, puede obtenerse en grandes cantidades y a bajo coste mediante la utilización de aceites vegetales. Por consiguiente, al utilizarse aceites vegetales, todos los productos principales y subproductos del procedimiento objeto de la invención pueden ser reutilizados comercialmente y permiten además realizar de manera particularmente fácil la desalcalinización y separación posterior del lodo rojo con las ventajas comerciales y ecológicas que ello conlleva.

Una utilización de lodo rojo como componente fomentador de la reacción en el marco del procedimiento objeto de la invención para la hidrólisis alcalina de ésteres de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos ofrece por ello la mayor variedad de ventajas. Debido a su alto contenido en componentes de efecto catalítico, la reacción es considerablemente acelerada por la adición de lodo rojo, mediante lo cual se puede conseguir una notable disminución de los costes del procedimiento. Adicionalmente, el lodo rojo comprende grandes cantidades de sosa cáustica, siendo por ello a la vez una fuente ideal para los iones hidroxilo que se necesitan para realizar la reacción. Puesto que el lodo rojo está disponible en cantidades prácticamente ilimitadas en todo el mundo y los componentes alcalinos contenidos en el lodo rojo no constituyen un factor financiero, sino que, por el contrario, representan el mismo núcleo del problema, es por ello un consumo de iones hidroxilo durante la reacción particularmente ventajoso y deseado a diferencia del estado actual de la técnica. Por consiguiente, la utilización de lodo rojo en el marco del procedimiento objeto de la presente invención ofrece tanto una disminución drástica de los costes de material, de procedimiento y de vertedero necesarios como una desalcalinización ecológicamente ventajosa del lodo rojo. Al mismo tiempo es posible producir la mayor diversidad de ácidos carboxílicos de forma particularmente rápida y barata a partir de los correspondientes ésteres de ácidos carboxílicos.

En una configuración ventajosa de la invención, el procedimiento según la invención comprende al menos los pasos a) mezclar el éster de ácido carboxílico y el lodo rojo, b) calentar la mezcla hasta un valor de temperatura predeterminado y/o entremezclar la mezcla durante un intervalo temporal predeterminado a una presión predeterminada y c) separar al menos un primer componente, particularmente líquido, de al menos un segundo componente, particularmente amorfo. En muchos casos, la hidrólisis alcalina ya es iniciada por el mezclado de los eductos, de manera que para el mantenimiento de la reacción solamente hay que realizar el entremezclado. Sin embargo, dependiendo del respectivo éster de ácido carboxílico, la reacción puede desarrollarse tan lentamente que llega a ser necesario un calentamiento adicional o, en su caso, alternativo de la mezcla. De este modo es posible

proporcionar a la reacción la energía de activación necesaria y conseguir una reacción más rápida y completa posible de los eductos, neutralizándose en gran parte el lodo rojo. La duración de la reacción puede elegirse dependiendo del respectivo éster de ácido carboxílico, de las condiciones de reacción elegidas y de factores similares. Para muchas reacciones se ha comprobado que es particularmente económico un calentamiento de la mezcla hasta aproximadamente 98°C durante un período de 2 horas. Hay que subrayar, sin embargo, que éstos son solamente valores ejemplares y que la invención no está limitada a éstos. Para conseguir una adaptación óptima de las condiciones de reacción a las respectivas circunstancias, también puede estar previsto que la reacción sea realizada bajo presión aumentada, por ejemplo en un autoclave, o bajo presión reducida. Tras el paso b), se efectúa en el paso c) una separación de al menos un primer componente de al menos un segundo componente. Mediante la separación de al menos un primer componente, preferentemente líquido, de al menos un segundo componente, preferentemente amorfo y/o sólido, que comprende particularmente lodo rojo desalcalinizado, se ha creado una posibilidad sencilla de fraccionar la mezcla reactiva heterogénea en los respectivos productos y de tener en cuenta los respectivos estados de agregación. En la mayoría de los casos, el lodo rojo desalcalinizado sedimenta dentro de poco tiempo y forma, debido al reducido tamaño de sus partículas, una fase amorfa o una suspensión en la que también pueden presentarse sales de los ácidos carboxílicos producidos. El lodo rojo es fácil de identificar por su intensa coloración roja. Debe entenderse que en el marco de la invención también está comprendido el hecho de que son separados otros componentes adicionales y/u otras fases adicionales, por ejemplo para aislar productos adicionales sólidos o, en su caso, gaseosos. Igualmente puede estar previsto separar eductos no reaccionados y reutilizarlos en otro recorrido del procedimiento objeto de la presente invención.

En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que el aceite vegetal es aceite de colza y/o aceite de palma y/o aceite de soja. Los aceites de palma, de soja o de colza presentan para ello ventajas particulares, puesto que son componentes de partida baratos y globalmente disponibles y porque desde el punto de vista medioambiental pueden ser calificados, en gran medida, como poco problemáticos debido a su propiedad biodegradable. Sin embargo, la invención no está limitada a estas clases de aceites vegetales. En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que en el paso a) y/o b) se añade adicionalmente agua. De este modo es posible la óptima adaptación del procedimiento a los respectivos eductos y condiciones de reacción. El agua puede ser suministrada a la mezcla reactiva también en forma de vapor y se puede utilizar tanto para el calentamiento como para el entremezclado realizados en el paso b).

En otra configuración ventajosa de la invención está previsto que el paso c) comprende al menos un procedimiento de separación, particularmente un procedimiento de separación por densidad, y preferentemente un procedimiento de decantación. Fundamentalmente son posibles, particularmente con respecto a la amplia aplicabilidad del procedimiento objeto de la invención así como de los diferentes eductos y productos, todos los procedimientos de separación conocidos por el experto en la materia, mediante los cuales se puede conseguir un fraccionamiento de la mezcla de productos resultante en al menos dos componentes. En este contexto, además de los procedimientos de separación térmicos o cromatográficos, particularmente los procedimientos de separación por densidad han demostrado ser un método apropiado para separar, por ejemplo, el lodo rojo desalcalinizado que está presente en forma coloidal o amorfa, de otro componente adicional, por ejemplo, líquido. Particularmente los procedimientos de decantación constituyen una variante particularmente simple, rápida y barata de los diferentes procedimientos de separación por densidad y ofrecen en el presente caso un excelente poder separador con un reducido esfuerzo técnico. Hay que subrayar, sin embargo, que la invención no está limitada a los procedimientos de separación por densidad.

En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que el primer componente separado en el paso c) comprende al menos un ácido carboxílico. De este modo, el ácido carboxílico o, en su caso, ácido graso separado puede ser sometido a una utilización económica como material reciclable. Pueden estar previstos, por ejemplo, un aprovechamiento como sustancia pura para la industria química, una utilización en la agricultura como plaguicida biológicamente degradable, o una desprotonación para formar jabones. Sin embargo, también puede pensarse en una utilización como educto para reacciones de esterificación con alcoholes de cadena corta para la producción de biodiesel o similares.

En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que el segundo componente, separado en el paso c), comprende al menos lodo rojo desalcalinizado. Por un lado, el lodo rojo desalcalinizado separado puede ser vertido fácilmente y sin que sean necesarias medidas de protección costosas, y por otro lado ofrece múltiples posibilidades de usos ulteriores ventajosos desde el punto de vista económico y ecológico. Debido a su alto contenido en compuestos de hierro representa, en su forma desalcalinizada, una posibilidad particularmente ventajosa para la obtención de mineral de hierro o para la obtención de hierro metálico. También puede pensarse en un uso ulterior directo como componente ferroso de un abono de hierro utilizable en la agricultura. Además de ello, el lodo rojo comprende diferentes compuestos de efecto catalítico y puede utilizarse, por ejemplo, para la deshidrogenación y la deshidratación de alcoholes.

En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que el paso c) comprende separar un tercer componente, el cual comprende al menos una sal de un ácido carboxílico. De esta manera se ha creado una posibilidad ventajosa de separar ácidos carboxílicos, desprotonados durante el procedimiento y por ello presentes en

forma de jabones, o carboxilatos, y de recuperarlos, por ejemplo, tras la acidificación. Sin embargo, también puede pensarse en una utilización directa de los carboxilatos, por ejemplo como detergente o similares.

5 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que tras el paso c) está previsto otro paso adicional d), el cual comprende un lavado y/o una extracción del segundo componente con un disolvente, particularmente con un disolvente no polar. Mediante un paso adicional de este tipo se ha creado una posibilidad simple de maximizar la ganancia de productos. Particularmente en combinación con una separación de lodo rojo como segundo componente, pueden separarse de esta manera residuos de productos arrastrados o adherentes, principalmente no polares, del lodo rojo altamente polar. Además de una recuperación de productos, también puede pensarse naturalmente en una recuperación de eductos no reaccionados, los cuales pueden reutilizarse ventajosamente en una nueva realización del procedimiento objeto de la presente invención.

10 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que el disolvente comprende al menos hexano. La utilización de hexano como disolvente no polar ofrece la ventaja de que el hexano está disponible a bajo coste y en gran cantidad, que su manejo es en gran medida poco problemático y que, con una temperatura de ebullición de 68°C, puede volver a eliminarse fácilmente. Sin embargo, para la realización del procedimiento también pueden estar previstos otros disolventes no polares conocidos por el experto en la materia.

15 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que tras el paso d) está previsto otro paso adicional e), el cual comprende una separación por evaporación y/o una recirculación del disolvente tras el paso d). Una separación por evaporación del disolvente constituye una posibilidad particularmente simple de separarlo del componente separado por lavado o extraído. Adicionalmente, el disolvente, al ser recirculado tras el paso d), puede utilizarse de manera particularmente ventajosa, desde el punto de vista ecológico y económico, en un tipo de proceso cíclico, y por este motivo el procedimiento objeto de la invención puede realizarse sin un consumo notable de disolvente.

20 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que tras el paso c) y/o, en su caso, d) y/o, en su caso, e) está previsto un paso adicional f), el cual comprende una oxidación y/o reducción al menos parcial, particularmente una combustión controlada del segundo componente. Una combustión bajo condiciones definidas, que comprende, por ejemplo, el control del suministro de oxígeno, la selección del agente oxidante o reductor o el control de temperatura, proporciona por un lado una energía térmica aprovechable, y por otro lado posibilita, en combinación con lodo rojo desalcalinizado como segundo componente, un método particularmente simple y barato para convertir la hematita contenida en el lodo rojo en magnetita. Para fomentar o realizar la combustión puede estar previsto añadir gas natural o gas licuado al lodo rojo. Dependiendo de las condiciones de reacción elegidas pueden obtenerse adicionalmente mediante esta reacción gas de síntesis, etileno o acetaldehído, los cuales, siendo componentes de partida esenciales de una variedad de reacciones químicas, constituyen, a su vez, materiales útiles importantes. El gas natural ofrece la ventaja de estar disponible en grandes cantidades prácticamente en todo el mundo y de permitir una realización de la reacción a un coste muy bajo. La utilización de gas natural ofrece además la ventaja de que el procedimiento se puede realizar también en yacimientos de gas natural remotos como, por ejemplo, Alaska. El gas natural es adicionalmente desulfurado de forma ventajosa durante el procedimiento. Sin embargo, también puede pensarse en añadir a la mezcla restos de madera o de celulosa, residuos vegetales o similares para realizar la combustión del lodo rojo.

30 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que una energía de reacción exotérmica originada en el paso f) se utiliza en otro paso adicional g) para la vaporización de un líquido, particularmente de agua. Con ello existe otra posibilidad ventajosa de conducir de forma sostenible el proceso y de aprovechar ampliamente la energía térmica producida.

35 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que el vapor generado en el paso g) se utiliza para calentar y/o entremezclar la mezcla reactiva en el paso b) y/o para la generación de energía, particularmente mediante una turbina de gas/de vapor. De este modo, el procedimiento puede realizarse prácticamente de forma autárquica e independientemente de fuentes de energía externas, lo cual resulta ventajoso particularmente con respecto a la ubicación a menudo distante y poco accesible de los lugares de almacenamiento de lodo rojo. Además, de esta forma se crea la posibilidad de una conducción continua del proceso, puesto que la energía térmica producida durante el procedimiento puede utilizarse ventajosamente en diferentes pasos del procedimiento. Dependiendo de las respectivas condiciones de reacción incluso puede conseguirse de esta manera un excedente de energía, el cual puede utilizarse, por ejemplo, para operar otros procedimientos o para ser alimentado a una red eléctrica.

40 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que tras el paso f) y/o, en su caso, g) está previsto otro paso adicional h), el cual comprende una separación y/o un fraccionamiento de productos de reacción sólidos producidos en el paso f), particularmente óxidos de hierro. Los óxidos de hierro separados constituyen compuestos de partida valiosos para la obtención de hierro y son catalizadores potentes para un gran número de tipos de reacciones químicas.

45 En otra configuración ventajosa de la invención se ha previsto que el paso h) comprende la separación y/o el fraccionamiento de hematita y/o magnetita y/o jadeíta y/o ilmenita y/o feldespato y/o silicatos. En particular el

5 porcentaje de magnetita contenido en el lodo rojo puede separarse fácilmente, debido a sus propiedades ferromagnéticas y mediante separadores magnéticos, de los restantes componentes minerales no magnéticos y reutilizarse, por ejemplo, para la obtención de hierro metálico. La jadeíta separada puede ser recirculada, tras su segregación, al proceso Bayer y utilizada para la obtención de aluminio. Los silicatos separados son apropiados, por ejemplo, para ser utilizados como sustancias de adición en la industria de la construcción.

Otras ventajas, características y detalles de la invención se desprenden de las siguientes descripciones de varios ejemplos de realización así como del dibujo.

La única figura muestra un diagrama de flujo esquemático de un ejemplo de realización preferida del procedimiento.

10 Se mezcla en un mezclador (paso a)) aceite de colza con lodo rojo y agua y bombeado al interior de un reactor de agitación. Naturalmente, en este contexto puede pensarse también en tener en cuenta los respectivos reactantes y ajustar a su respectivo valor óptimo el valor pH de la mezcla reactiva añadiendo, dado el caso, agua, ácidos o similares. La mezcla es calentada en el reactor de agitación hasta aproximadamente 98°C y entremezclada durante un período de 2 horas (paso b)). Con la ayuda de los iones hidroxilo contenidos en el lodo rojo se produce una hidrólisis alcalina de los glicéridos contenidos en el aceite de colza formándose los correspondientes ácidos carboxílicos y glicerina.

15 Habiéndose terminado la reacción, la mezcla reactiva es trasladada a un decantador (paso c)), donde sedimenta en un período de 30 minutos y conforma varias zonas. Estas comprenden una fase líquida superior con los ácidos grasos que se han producido y con el aceite vegetal no reaccionado, así como una segunda fase líquida que se encuentra debajo de ella, con glicerina y los correspondientes jabones de los ácidos grasos. En el fondo del decantador sedimenta el lodo rojo desalcalinizado en forma amorfa o suspendida. Debido al reducido tamaño de las partículas del lodo rojo, no se produce una separación completa en una fase sólida y una fase líquida. Ahora, la fase líquida superior con ácidos carboxílicos y el aceite vegetal restante es separada por decantación y en otro paso adicional fraccionada en sus componentes individuales. Los ácidos carboxílicos producidos pueden ser utilizados, en un paso opcional y tras la adición de alcohol y catalizador, para la producción de biodiesel de una manera ya conocida, mientras que el aceite vegetal no reaccionado puede recircularse al interior del mezclador, reutilizarse en un nuevo ciclo del proceso o emplearse igualmente para la producción de biodiesel. La segunda fase con glicerina y los correspondientes jabones de los ácidos grasos, que a continuación es separada por decantación, puede, a su vez, ser fraccionada y aprovechada o, en su caso, quemada para la generación de energía, en otro paso opcional.

20 Debido al reducido tamaño de las partículas y a la gran superficie asociada a ello, el lodo rojo desalcalinizado sedimentado contiene tanto eductos de reacción no reaccionados como productos de reacción no separados. Para maximizar la ganancia es trasladado, en el presente ejemplo, al interior de un lavador (paso d)) y lavado con hexano. De esta manera, los restantes compuestos no polares, o principalmente no polares, como la glicerina, los ácidos grasos o ésteres pueden ser separados en gran parte del lodo rojo desalcalinizado altamente polar, y ser recuperados. Dado el caso, el paso de lavado puede repetirse varias veces. El hexano es separado junto con los compuestos no polares o principalmente no polares disueltos en él, es extraído de éstos en otro paso del procedimiento en un vaporizador (paso e)), o separado por destilación, y recirculado al interior del lavador. De esta manera, el hexano puede circular en un circuito cerrado casi sin pérdidas y reduciendo los costes de operación. En lugar del hexano, también pueden utilizarse otros disolventes no polares, tales como pentano, heptano o tolueno, no estando la idea de la invención limitada a estos compuestos.

30 El lodo rojo desalcalinizado lavado es trasladado al interior de otro reactor y quemado bajo la alimentación de gas natural (paso f)). En este contexto puede estar previsto quemar (paso f)) el lodo rojo desalcalinizado directamente después de la decantación (paso c)) sin uno o varios pasos adicionales de lavado (paso f)). La alimentación de aire en la combustión es controlada preferiblemente de tal manera que la reacción se desarrolla bajo condiciones subestequiométricas. Ello permite una reducción de la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) contenida en el lodo rojo a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El fin de la reacción puede determinarse de manera especialmente simple por el cambio de color del lodo rojo de rojo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a negro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La energía térmica producida durante la combustión puede utilizarse opcionalmente para la vaporización de agua. El vapor de agua producido o bien puede aprovecharse para la obtención de energía mediante una turbina de gas/de vapor o puede recircularse al interior del reactor de agitación para el calentamiento y entremezclado de la mezcla reactiva (paso g)). De esta manera, todo el procedimiento puede realizarse de forma continua, en gran parte sin suministro de energía externa y con un balance energético en su conjunto positivo. Igualmente puede estar previsto utilizar la energía liberada durante la combustión en otros procedimientos tales como, por ejemplo, la producción de biodiesel, el proceso Bayer o similares.

35 Habiendo finalizado la combustión, los residuos sólidos son separados, molidos y divididos mediante un separador magnético en mineral de hierro magnético y una mezcla mineral residual pobre en hierro (paso h)). A continuación, la mezcla mineral residual pobre en hierro puede seguir siendo fraccionada de una manera de por sí conocida, mediante lo cual se obtienen en particular restos de hematita, jadeíta, ilmenita, feldespatos y silicatos. Con un porcentaje del 90 %, la concentración de magnetita pura en el mineral de hierro separado es aproximadamente el doble de la que se da en minerales naturales de alta calidad. Del mineral de hierro separado puede obtenerse hierro con procedimientos de por sí conocidos, mientras que la mezcla mineral residual pobre en hierro encuentra aplicación, por ejemplo, como agregado para cemento. Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención

proporciona, además de los ácidos carboxílicos, varios materiales reciclables tales como glicerina, jabones y mineral de hierro y ofrece por ello una amplia utilización de los diversos componentes del lodo rojo.

Ejemplo 2: hidrólisis alcalina de aceite vegetal

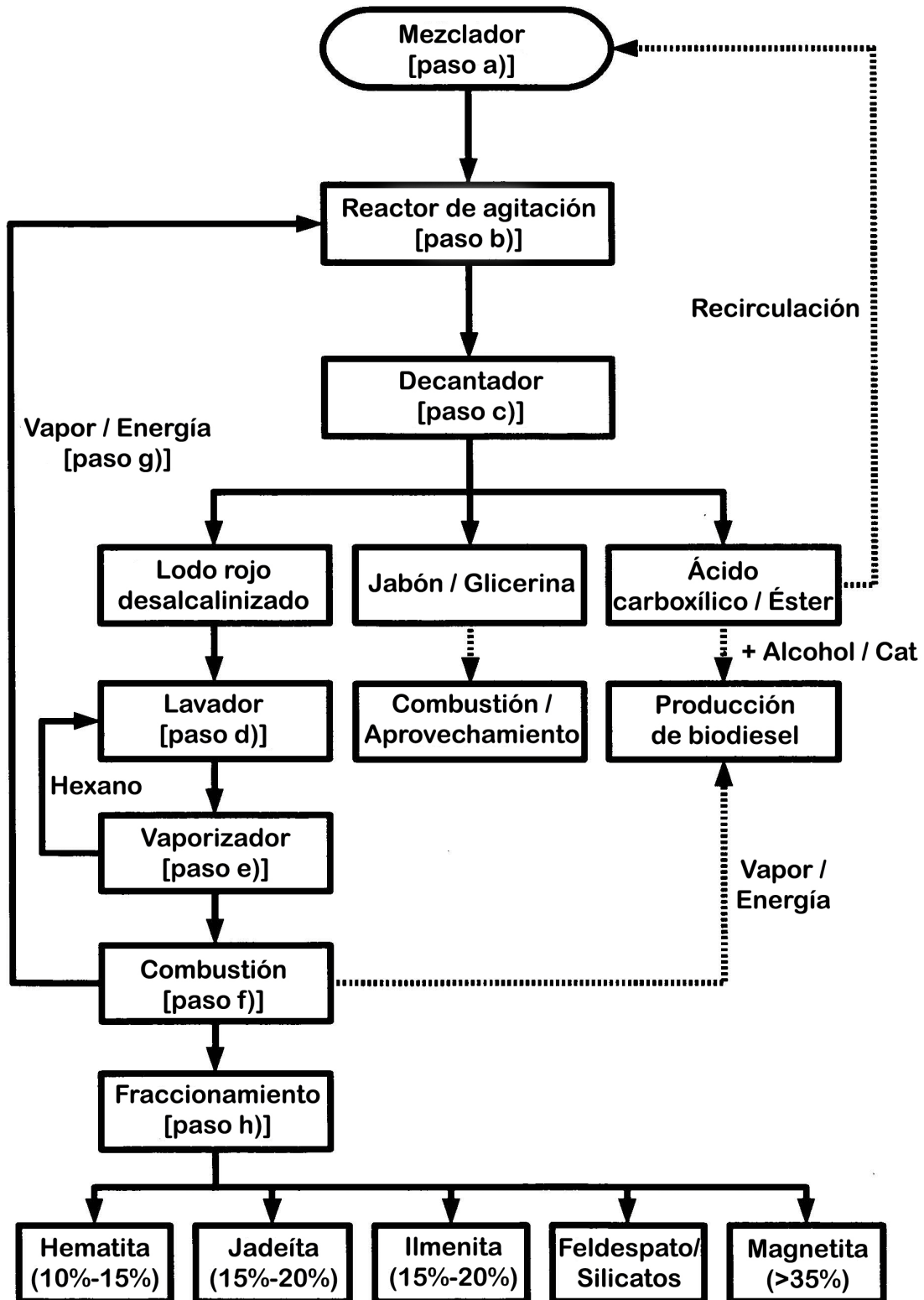
- 5 El lodo rojo es mezclado en un reactor de alta presión con agua y aceite vegetal. El aceite vegetal utilizado puede ser, por ejemplo, aceite de colza, aceite de soja o aceite de palma. A continuación, la mezcla es calentada durante 2 horas bajo una presión de 50 bar hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 250°C, por lo cual el aceite vegetal es hidrolizado a ácidos carboxílicos libres y glicerina. Los ácidos carboxílicos se mueven hacia arriba durante la reacción y allí pueden ser retirados.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la hidrólisis alcalina de ésteres de ácidos carboxílicos a ácidos carboxílicos, en el que para la hidrólisis alcalina de los ésteres de ácidos carboxílicos se utiliza lodo rojo, el cual es producido por el proceso Bayer utilizado para la producción de aluminio, como componente fomentador de la reacción, particularmente como fuente de iones hidroxilo, caracterizado porque el éster de ácido carboxílico es componente de un aceite vegetal.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por los siguientes pasos:  
a) mezclar el éster de ácido carboxílico y el lodo rojo;  
b) calentar la mezcla hasta un valor de temperatura predeterminado y/o entremezclar la mezcla durante un período temporal predeterminado a una presión predeterminada; y  
c) separar al menos un primer componente, particularmente líquido, de al menos un segundo componente, particularmente amorfo.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el aceite vegetal es aceite de colza y/o aceite de palma y/o aceite de soja.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque en el paso a) y/o b) se añade adicionalmente agua.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque el paso c) comprende al menos un procedimiento de separación, particularmente un procedimiento de separación por densidad, preferiblemente un procedimiento de decantación.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque el primer componente, separado en el paso c), comprende al menos un ácido carboxílico, particularmente un ácido graso.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque el segundo componente, separado en el paso c), comprende al menos lodo rojo desalcalinizado.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque el paso c) comprende la separación de un tercer componente, el cual comprende al menos una sal de un ácido carboxílico.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizado porque tras el paso c) se ha previsto otro paso adicional d), el cual comprende un lavado y/o una extracción del segundo componente con un disolvente, particularmente con un disolvente no polar.
- 40 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el disolvente comprende al menos hexano.



11. Procedimiento según la reivindicación 9 ó 10,  
caracterizado porque  
tras el paso d) se ha previsto otro paso adicional e), el cual comprende una separación por evaporación y/o una recirculación del disolvente tras el paso d).
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 11,  
caracterizado porque  
tras el paso c) y/o, en su caso, d) y/o, en su caso, e) está previsto otro paso adicional f), el cual comprende una oxidación y/o reducción al menos parcial, particularmente una combustión controlada del segundo componente.
- 10 13. Procedimiento según la reivindicación 12,  
caracterizado porque  
una energía de reacción exotérmica originada en el paso f) es utilizada en otro paso adicional g) para la vaporización de un líquido, particularmente de agua.
14. Procedimiento según la reivindicación 13,  
15 caracterizado porque  
el vapor generado en el paso g) es utilizado para calentar y/o entremezclar la mezcla reactiva en el paso b) y/o para la generación de energía, particularmente mediante una turbina de gas/de vapor.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14,  
caracterizado porque  
20 tras el paso f) y/o, en su caso, g) se ha previsto otro paso adicional h), el cual comprende una separación y/o un fraccionamiento de productos de reacción sólidos producidos en el paso f), particularmente de óxidos de hierro.
16. Procedimiento según la reivindicación 15,  
caracterizado porque  
25 el paso h) comprende la separación y/o el fraccionamiento de hematita y/o magnetita y/o jadeíta y/o ilmenita y/o feldespatos y/o silicatos.



Figura