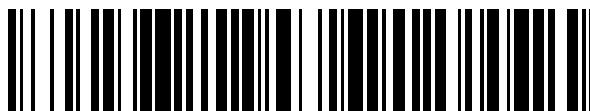


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 681**

51 Int. Cl.:  
**C07C 67/03** (2006.01)  
**C07C 69/52** (2006.01)  
**C11C 3/00** (2006.01)  
**C10L 1/18** (2006.01)  
**B01J 23/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06760798 .6**  
96 Fecha de presentación: **24.07.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1910267**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Procedimiento de preparación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos**

30 Prioridad:  
**25.07.2005 AT 12452005**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.05.2012**

73 Titular/es:  
**BDI - BIODIESEL INTERNATIONAL AG  
PARKRING 18  
8074 GRAMBACH/GRAZ, AT y  
KONCAR, MICHAEL**

72 Inventor/es:  
**GLASL, Wolfgang;  
MITTELBACH, Martin;  
SIEBENHOFER, Matthaues;  
JEITLER, Erich;  
HAMMER, Wilhelm;  
GÖSSLER, Helmut y  
KONCAR, Michael**

74 Agente/Representante:  
**Arias Sanz, Juan**

ES 2 380 681 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 de preparación de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos.

5 La invención se refiere a un procedimiento de preparación de ésteres de ácidos carboxílicos por esterificación de ácidos carboxílicos o por transesterificación de ésteres de ácidos carboxílicos con metanol o etanol en presencia de catalizadores metálicos líquidos.

Por transesterificación se entiende la alcoholólisis de triglicéridos, es decir la reacción con alcoholes inferiores, en particular metanol y etanol, en la que a través de los productos intermedios diglicéridos y monoglicéridos se generan los monoésteres de los ácidos grasos y glicerina.

10 Por el término "triglicéridos" se entiende ésteres de ácidos grasos superiores, saturados y/o insaturados con glicerina. Los ésteres de este tipo son, por ejemplo, componentes principales de aceites y grasas de origen vegetal o animal. Muchas grasas de origen natural, pero también grasas usadas y aceites de cocina usados, contienen ácidos grasos libres en una mayor o menor medida. Estas grasas son, por lo tanto, una mezcla de triglicéridos, ácidos grasos libres y otros componentes, siendo el componente principal de esta mezcla generalmente los triglicéridos.

15 Los ésteres de ácidos grasos, en particular los ésteres metílicos, son productos intermedios importantes en la oleoquímica. Sólo en Europa se fabrican anualmente 200.000 toneladas de ésteres metílicos de aceites vegetales como materia prima, sobre todo para tensioactivos. Además, los ésteres metílicos de ácidos grasos están adquiriendo cada vez más importancia como combustible para motores de ignición espontánea.

20 Como catalizadores para la transesterificación pueden usarse catalizadores básicos (por ejemplo, hidróxidos, alcoholatos, óxidos, carbonatos alcalinos, intercambiadores aniónicos), catalizadores ácidos (por ejemplo ácidos minerales, ácido p-toluenosulfónico, trifluoruro de boro, intercambiadores catiónicos) y enzimas (lipasas). Actualmente se usan en la mezcla de reacción, preferentemente, catalizadores solubles. Estos forman una mezcla homogénea y garantizan rendimientos de reacción elevados y condiciones de reacción moderadas. Los catalizadores homogéneos que se usan con más frecuencia son hidróxido de sodio y de potasio y metóxido de sodio, que se añaden al aceite vegetal disueltos en alcohol. Un procedimiento de este tipo se conoce por el documento AT-B 386 222. La catálisis ácida precisa de temperaturas y presiones de reacción elevadas y de un proceso de reacción caro. Por el documento FR-A-85 02340 se conoce una transesterificación ácida.

30 La transesterificación con catálisis básica se lleva a cabo, en general, sin el uso de un disolvente. La reacción comienza con un sistema de dos fases de triglicérido y alcohol, pero con el progreso de la reacción y la formación de éster se genera una fase homogénea que, mediante la formación y precipitación de glicerina, se transforma de nuevo en bifásico, siendo la fase más ligera el éster alquílico de ácido graso bruto y la fase más pesada una fase rica en glicerina.

Por el documento EP-A 1 477 551 se conocen sistemas de catalizadores heterogéneos que están constituidos por sales de metales de transición, entre otros manganeso. También se describe un sistema de catalizadores constituido por hidróxido de sodio y potasio y jabones de sodio/potasio.

35 En el documento DE-A 19949718 se describe una transesterificación en presencia de jabones de metales de transición. También el documento EP-A 1 308 498 describe reacciones de esterificación y transesterificación en presencia de jabones alcalinos. Como catalizadores posibles se mencionan también jabones de cinc.

40 Por el documento US-A 6.818.026 se conoce un procedimiento en el que se opera en condiciones supercríticas en presencia de catalizadores sólidos. Como catalizador se menciona también, entre otros, óxido de magnesio. Con óxido de magnesio se indican, no obstante, rendimientos de transesterificación de sólo el 91 %.

45 En el documento US-A 6.147.196 se describe un procedimiento de transesterificación en tres etapas en el que dos etapas se refieren a la transesterificación catalizada heterogéneamente y una etapa se refiere a la destilación del éster y la separación del producto residual de fondo y la retroalimentación del mismo a la primera etapa. Como catalizador se usa aluminato de cinc; el catalizador no alcanza la destilación y no se retroalimenta con el producto residual de fondo.

El documento US-A 6.187.939 describe, a su vez, un procedimiento sin catalizador en el intervalo supercrítico.

El documento DE-A 19942541 describe esterificaciones y transesterificaciones de ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos en presencia de compuestos de metales pesados como catalizadores.

50 En el documento RO95945 y en la base de datos Chemical Abstracts XP002408436, encontrada en la base de datos STN con el número de acceso 112:99953 se divulga la esterificación de resinas epoxi con ácidos grasos usando carbonatos de Mg o de Ca.

El documento US 6.124.486 divulga la transesterificación de triglicéridos con un triglicérido usando estearato de Ca como catalizador.

55 En el documento DE 28 24 782 se divulga la transesterificación de acrilato de metilo para dar gliceraldehído usando estearato de Ca como catalizador.

El documento CH 481 045 divulga la transesterificación de un éster metílico para dar un éster fenílico.

Los procedimientos del estado de la técnica tienen, en particular, la desventaja de que la transesterificación transcurre con pérdidas, ya que hay presencia aún, entre otras cosas, de ácidos grasos libres en la mezcla de reacción. En este punto, la presente invención establece que tiene como objetivo eliminar esta desventaja.

- 5 El procedimiento según la invención de preparación de ésteres de ácidos carboxílicos por esterificación de ácidos carboxílicos o transesterificación de ésteres de ácidos carboxílicos con metanol o etanol en presencia de un catalizador metálico líquido está caracterizado porque el catalizador metálico líquido es la sal de un metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico y porque el catalizador metálico se usa tras finalizar la esterificación o la transesterificación en otra esterificación o transesterificación.
- El metal alcalinotérreo es preferentemente magnesio y el ácido carboxílico es preferentemente un ácido carboxílico alifático con, particularmente, 10 a 24 átomos de carbono por molécula.
- Como alcohol se usa metanol o etanol.
- 10 Como ésteres de ácidos carboxílicos que se desean esterificar o transesterificar se usan particularmente triglicéridos que son preferentemente de grasas o aceites de origen vegetal o animal, en particular aceites de cocina usados o grasas usadas.
- En el procedimiento según la invención se esterifican y/o se transesterifican ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos, por ejemplo grasas y/o aceites de origen vegetal y/o animal, con alcoholes, por ejemplo del grupo de los monoalcoholes C1 a C4, dando ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos.
- 15 Los catalizadores pueden prepararse antes de la esterificación o la transesterificación haciendo reaccionar compuestos metálicos inorgánicos, por ejemplo óxidos metálicos y/o hidróxidos metálicos, con ácidos carboxílicos, por ejemplo ácidos grasos.
- La reacción tiene lugar preferentemente a temperatura elevada. Especialmente a temperaturas superiores a 150 °C, preferentemente superiores a 200 °C. La presión durante la reacción corresponde a la presión de vapor de la mezcla a la temperatura dada y también puede ajustarse, dado el caso, a una presión superior a dicha presión de vapor, por ejemplo de hasta 2.000 kPa (20 bar) superior.
- 20 En el procedimiento según la invención se alcanzan rendimientos de reacción superiores al 90 % en la esterificación y en la transesterificación. Después de la etapa de reacción la mezcla de reacción se separa, obteniéndose los productos siguientes: alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos y agua de los materiales de partida que no han reaccionado, alcoholes, ésteres de ácidos carboxílicos y agua generados mediante la reacción, y el catalizador. Por ejemplo, las etapas de reacción se describen mediante la preparación de ésteres de ácidos grasos a partir de aceites y/o grasas, que también pueden contener ácidos grasos libres y agua, por medio de la esterificación o transesterificación con metanol o etanol.
- 25 En la reacción se transforman las grasas y aceites con el alcohol usado mediante transesterificación en ésteres de ácidos grasos y glicerina. Los ácidos grasos libres reaccionan con el alcohol usado dando ésteres de ácidos grasos y agua. Tras la reacción se separan de la mezcla de reacción, primeramente, el exceso de alcohol y el agua presente en la mezcla de reacción. Preferentemente, esta separación se realiza por evaporación del alcohol y del agua. La separación también podría realizarse usando procedimientos de membrana o mediante procedimientos de adsorción y extracción.
- 30 Tras la separación del agua y el alcohol se separan de la mezcla de reacción los monoglicéridos, diglicéridos o triglicéridos que no han reaccionado, el catalizador (por ejemplo, los jabones metálicos) y las impurezas que contienen azufre. Debido a que la mezcla separada de este modo contiene el catalizador, se denomina a continuación mezcla del catalizador. Esta separación puede realizarse mediante procedimientos de membrana, mediante procedimientos de cristalización, mediante procedimientos de adsorción o mediante procedimientos de extracción. También es posible la separación del catalizador solo mediante intercambio iónico. Preferentemente, no obstante, la separación se realiza por destilación. A este respecto, en un aparato de destilación, preferentemente a presión reducida (1-100 kPa (0,1 a 10 mbar) de presión absoluta) se separan la fase de éster de ácido graso y la fase de glicerina como producto de cabeza de la mezcla del catalizador que precipita como producto residual de fondo.
- 35 Dado el caso, antes de la separación de la mezcla del catalizador de la fase de glicerina o de éster de ácido graso se añaden a la mezcla de la etapa de reacción compuestos metálicos (por ejemplo óxidos o hidróxidos) que forman seguidamente jabones metálicos. A este respecto se saponifican ácidos grasos libres presentes en la mezcla de reacción, con lo que se simplifica la separación de la mezcla del catalizador de la fase de éster y de glicerina. Esta adición de compuestos metálicos puede realizarse también antes o después de la separación de alcohol o/y agua.
- 40 Mediante esta vía de procedimiento existe también la posibilidad de introducir catalizador en el proceso.
- 45 Dado el caso, puede realizarse antes retirar la mezcla del catalizador una separación entre la fase de ésteres de ácidos grasos y la fase de glicerina y realizar por separado la retirada de la mezcla del catalizador de la fase de ésteres de ácidos grasos y de la fase de glicerina. En este caso pueden usarse los mismos procedimientos que se han mencionado anteriormente, preferentemente la destilación.
- 50 La fase de ésteres de ácidos grasos procedente de la etapa de separación de la mezcla del catalizador puede someterse a procesos de purificación posteriores. Como procedimientos de purificación son adecuados el lavado con líquidos polares y procedimientos de intercambio iónico, procedimientos de absorción, procedimientos de extracción o etapas de destilación adicionales.
- 55 La fase de ésteres de ácidos grasos puede usarse, por ejemplo, como combustible. La fase de glicerina obtenida tras la separación de la mezcla del catalizador puede someterse a etapas de purificación adicionales. Estas etapas de purificación pueden comprender procesos de intercambio iónico, procesos de absorción, procesos de extracción y procesos de destilación. Tras la destilación y posterior tratamiento con carbón activo puede obtenerse, por ejemplo, glicerina farmacéutica.
- 60

La mezcla del catalizador obtenida puede retroalimentarse de nuevo, sin procesamiento adicional, a una nueva etapa de reacción (esterificación o transesterificación) y actuar en la misma de nuevo como catalizador para la reacción de esterificación y transesterificación. También puede separarse el catalizador de la mezcla del catalizador y retroalimentarse en forma pura. La separación del catalizador puede llevarse a cabo usando procedimientos de precipitación, cristalización, membrana, intercambio iónico, adsorción, extracción o destilación. Una posibilidad especial es la precipitación de los compuestos de metal alcalino/alcalinotérreo con agua. Mediante la oxidación de la mezcla del catalizador pueden degradarse los componentes orgánicos de esta mezcla y retroalimentar los metales como compuestos inorgánicos en, o antes de, la etapa de reacción. Estos compuestos metálicos se transforman mediante los ácidos carboxílicos de nuevo en los compuestos catalizadores necesarios.

La mezcla del catalizador puede retroalimentarse totalmente o en parte. Una eliminación parcial de la mezcla del catalizador tiene la ventaja de que con ello también se eliminan impurezas del proceso.

La retroalimentación puede realizarse bien directamente en el espacio de reacción o bien en el material de partida antes de su alimentación al espacio de reacción.

A la primera etapa de reacción de la esterificación y la transesterificación pueden seguirla otras etapas de reacción, pudiendo retirarse, preferentemente, los subproductos formados (principalmente agua y alcoholes formados) después de cada etapa de reacción y, dado el caso, en cada etapa de reacción se alimenta a la mezcla de reacción nuevo catalizador y nuevo alcohol. La reacción puede realizarse en lotes o en continuo, siendo preferente desde un punto de vista energético el proceso en continuo con recuperación de calor.

El procedimiento según la invención proporciona grandes ventajas, sobre todo en la preparación de ésteres de ácidos grasos a partir de grasas y/o aceites vegetales y/o animales por esterificación y/o transesterificación con alcoholes, por ejemplo, del grupo de los alcoholes C1 a C4. Frente al procedimiento descrito en el documento DE-A 19942541, el procedimiento según la invención presenta unos rendimientos de reacción mucho mejores. Los ejemplos comparativos muestran también que sobre todo con jabones de magnesio la esterificación discurre muy bien y no hay presencia de casi ningún ácido graso libre en la mezcla de reacción. Esto proporciona ventajas en la separación de la mezcla de reacción, ya que por ejemplo en la destilación se eliminan ácidos grasos libres con los ésteres de ácidos grasos en el producto de cabeza, con lo que la calidad de los ésteres de ácidos grasos empeora.

Los procedimientos de preparación de ésteres de ácidos grasos a partir de grasas y aceites por transesterificación con alcohol más habituales operan con catalizadores básicos. Estos procedimientos pueden operar sólo con materias primas ampliamente exentas de agua y de ácidos grasos. En estos procedimientos se destruye el catalizador, debiendo alimentarse siempre de nuevo catalizador nuevo, por lo que los costes son correspondientemente altos. Para KOH, por ejemplo, debe contarse con costes de catalizador en una medida de aproximadamente 7 a 9 euros por tonelada de ésteres de ácidos grasos. Sin embargo, en el procedimiento según la invención el catalizador se retroalimenta, con lo que los costes de catalizador en el procedimiento presente son inferiores a 1 euro por tonelada de ésteres de ácidos grasos.

El presente procedimiento tiene la ventaja de que en la mezcla de partida también pueden estar presentes ácidos grasos en concentraciones discretionales. Estos ácidos grasos libres se transesterifican también en la reacción mencionada dando ésteres alquílicos de ácidos grasos. Con ello se pueden procesar también grasas/aceites de menor calidad. Otra ventaja decisiva del procedimiento se basa en que la reacción de esterificación/transesterificación también puede llevarse a cabo en presencia de agua. Con ello es posible usar también materias primas que contienen agua, especialmente alcoholes que contienen agua.

Los ácidos grasos o glicéridos libres que no han reaccionado también se alimentan de nuevo a la esterificación/transesterificación, con lo que no se genera ninguna pérdida.

Frente a los procedimientos exentos de catalizador, el procedimiento según la invención proporciona la ventaja de que la reacción tiene lugar con cantidades de alcohol sobreestequiométricas reducidas, lo que a su vez mejora claramente la rentabilidad del procedimiento, ya que los costes de recuperación del alcohol son más reducidos que en el procedimiento sin catalizador.

Con los ejemplos siguientes se describen con más detalle variantes preferentes del procedimiento según la invención.

### Ejemplo 1

En una serie comparativa se analizaron diferentes catalizadores para la esterificación o transesterificación de ésteres de ácidos carboxílicos. Se usaron los productos químicos siguientes:

aceite de colza a partir de semillas de colza 00, desgomado, desacidificado, desodorizado, secado,

ácido oleico técnicamente puro,

metanol técnicamente puro,

agua desionizada,

como catalizadores con calidad técnicamente pura:

titanato de tetrabutilo,

dilaurato de dibutilestaño,

estearato de magnesio,

estearato de calcio,

estearato de sodio

Con todos los catalizadores mencionados se llevaron a cabo los experimentos siguientes:

- 5 Se mezclaron en cada caso 150 g de aceite de colza, 37,5 g de ácido oleico y 123 g de metanol con las cantidades de catalizador indicadas en la tabla 1 y se hicieron reaccionar en un autoclave de laboratorio a 210 °C durante un periodo de 30 minutos. Después de la reacción se pudieron medir en la fase éster las concentraciones indicadas de éster metílico de ácidos grasos.

Tabla 1

Catalizador	Catalizador	Cantidad de metal	Triglicéridos	Diglicéridos	Monoglicéridos	Ácidos grasos libres	Esteres metílicos de ácidos grasos
	[mol de cat / kg de aceite]	[g de metal / kg de aceite]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
Titanato de tetrabutilo	0,066	3,2	5,5	9,7	11,3	4,8	69,0
Estearato de magnesio	0,134	3,3	0,3	1,8	4,3	0,1	92,2
Dilaurato de dibutilestaño	0,027	3,2	1,1	8,8	11,8	4,2	72,7
Estearato de calcio	0,080	3,2	0,4	2,3	6,4	4,0	86,8
Estearato de sodio	0,138	3,2	9,9	14,2	13,1	6,2	56,6
Titanato de tetrabutilo	0,134	6,4	1,7	5,7	9,7	3,8	79,1
Dilaurato de dibutilestaño	0,134	15,9	0,4	6,1	8,4	3,8	80,0

10

Puede observarse que para una misma cantidad de metal en la mezcla el rendimiento de reacción mejora claramente con los compuestos alcalinotérreos. Esto último tiene validez tanto para relaciones en peso como también para relaciones en moles.

15

El producto de reacción total se cargó en un aparato de destilación de laboratorio. En este aparato de destilación se separaron por destilación a presión normal, primeramente, el metanol y el agua de la mezcla de reacción. Después, a una presión de aproximadamente 0,5 hPa (0,5 mbar) se separó por destilación la cantidad principal de la fase de éster metílico con la fase de glicerina. Los compuestos organometálicos que actúan como catalizador permanecieron en dicha destilación en el residuo de fondo. Este residuo se mezcla ahora de nuevo con aceite de colza y ácido oleico y con metanol y se alimenta de nuevo a una reacción de esterificación/transesterificación. Las relaciones de cantidades elegidas pueden consultarse en la tabla 2.

20

Tabla 2

Catalizador	Aceite, ácidos grasos, mezcla del catalizador	Metanol	Composición de la fase de éster después de la reacción				
			Triglicéridos	Diglicéridos	Monoglicéridos	Acidos grasos libres	Esteres de ácidos grasos
	[g]	[g]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]	[% en peso]
Titanato de tetrabutilo	190,79	124,0	1,6	5,9	9,5	4,7	78,2
Estearato de magnesio	187,55	121,9	0,1	2,5	5,0	0,1	92,7
Dilaurato de dibutilestaño	193,3	125,7	2,5	6,5	9,8	4,8	76,4
Estearato de calcio	187,74	122,1	0,1	2,3	6,4	4,0	86,8
Estearato de sodio	182,76	118,8	1,8	7,2	14,2	4,0	72,8

Las condiciones para la segunda etapa de reacción se eligieron a su vez de modo que el producto se mantuviera

durante un periodo de 30 minutos a una temperatura de 210 °C. El contenido de éster metílico en la fase de éster metílico después de esta segunda etapa de reacción se representa también en la tabla 2. Puede observarse claramente el mayor rendimiento de reacción con los catalizadores de metales alcalinotérreos.

5 Después de la segunda reacción también se separó la mezcla por destilación (separación de metanol y agua) y después se realizó la destilación de éster metílico y glicerina. La fase de éster procedente de ambas destilaciones se separa en cada caso de la fase de glicerina (mediante sedimentación por gravedad) y seguidamente se lava con un 0,5 % en peso de agua. El éster obtenido de este modo sigue las exigencias de calidad de la norma EN 14214. El rendimiento que puede alcanzarse con los catalizadores individuales se resume en la tabla 3. Se observa  
10 claramente que con los catalizadores alcalinotérreos se logró un rendimiento superior al alcanzado con los catalizadores de metales pesados.

Tabla 3

Rendimiento de ésteres metílicos de ácidos grasos con respecto a la cantidad de aceite y grasa usada

Titanato de tetrabutilo	74 %
Estearato de magnesio	94 %
Dilaurato de dibutilestaño	77 %
Estearato de calcio	88 %
Estearato de sodio	68 %

### Ejemplo 2

15 En dos series de ensayos en una instalación técnica que opera en continuo se procesaron durante un periodo de 5 días en cada caso las materias primas siguientes: Aceite de cocina usado con un contenido de ácidos grasos de aproximadamente el 7 % (aceite de cocina usado: aceites de cocina usados procedentes de hogares y empresas industriales que contienen una mezcla de diferentes grasas y aceites vegetales y animales, ácidos grasos libres,  
20 agua, varias impurezas procedentes, por ejemplo, de procesos de fritura), y grasa animal de plantas de procesamiento de subproductos animales con un contenido de ácidos grasos libres de aproximadamente el 14 %.

Como catalizador se usó oleato de magnesio. Para la preparación del catalizador se hicieron reaccionar conjuntamente 4 kg de óxido de magnesio y 44 kg de ácido oleico a aproximadamente 60 °C durante un periodo de 2 horas y después se mantuvieron preparados para el procesamiento de los aceites o las grasas.

25 El procesamiento comprendía las etapas siguientes: primeramente se mezcló la mezcla de aceite y grasa con metanol y con el catalizador. Esta mezcla se bombeó desde un recipiente de mezcla a un recipiente de alimentación usando una bomba. La mezcla se bombeó en continuo a la instalación con un caudal de 25 l/h desde este recipiente de alimentación usando otra bomba. Primeramente se condujo la mezcla a través de un intercambiador de calor y se calentó a 215 °C. Posteriormente, tras el intercambiador de calor, se pasó la mezcla a través de un reactor, siendo el tiempo de residencia en el reactor de 30 minutos; la presión se ajustó usando una válvula de estrangulación  
30 dispuesta posteriormente al reactor a 5.000 kPa (50 bar) de presión absoluta.

En el intercambiador de calor y en el recipiente de reacción se desarrollan las reacciones de esterificación (ácidos grasos libres y metanol dando ésteres metílicos de ácidos grasos y agua) y de transesterificación (glicéridos y metanol dando ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina) deseadas. A través de la válvula de estrangulación la mezcla de reacción se despresurizó hasta presión atmosférica, evaporándose el metanol y el agua y separándose  
35 en el recipiente posterior de destilación ultrarrápida. La mezcla remanente se condujo a otra etapa de desgasificación que operaba a 140 °C y 50 hPa (50 mbar) de presión absoluta, con lo que las cantidades restantes de agua y metanol se separaron.

Después de esta desgasificación, la mezcla remanente se separó en continuo en un dispositivo de destilación de tramo corto en un producto residual de fondo, que principalmente contenía glicéridos que no habían reaccionado, ácidos grasos, el catalizador y cantidades reducidas de éster metílico, y en el producto de cabeza, que estaba presente en forma de dos fases líquidas, una fase de ésteres metílicos y una fase de glicerina. Estas fases se condujeron a un separador por precipitación por gravedad y se separaron una de otra. La fase de glicerina contenía aproximadamente el 99,5 % de glicerina. La fase de éster metílico se lavó en un recipiente de mezcla con el 0,5 % en peso de agua, la fase de agua se separó en un separador por precipitación por gravedad y la fase de éster, a continuación, se secó en un recipiente de evaporación ultrarrápida a 120 °C y aproximadamente 100 hPa (100 mbar) de presión absoluta. Después de ello, el éster metílico presentó una calidad correspondiente a la norma EN 14214. No pudo lograrse, únicamente, el valor de CFPP (punto de obstrucción de filtros en frío) exigido para ésteres de grasas animales y para grasas de cocina usadas para el invierno. El producto residual de fondo se recogió en un recipiente y seguidamente se mezcló en un recipiente de mezcla de nuevo con otras materias primas y de así se usó  
50 nuevamente para la catálisis de las reacciones mencionadas.

Este proceso se llevó a cabo para cada materia prima durante un periodo de 5 días 24 horas al día en continuo. Se procesaron u obtuvieron las cantidades resumidas en la tabla 4 siguiente:

Tabla 4

	Material de partida				Productos					Ésteres metílicos
	Aceite / grasa	Metanol	Catalizador	Agua	Ésteres metílicos	Glicerina	Agua residual	Metanol	Residuo	Rendimiento
Aceite de cocina usado	846,0	691,7	10,2	7,6	820,0	80,0	8,3	600,4	47,0	96,9 %
Grasa animal	842,0	615,4	10,4	7,2	827,0	81,5	7,9	534,3	31,0	98,2 %

5 El aceite de cocina usado presentaba un contenido en polímeros del 5,5 %. Debido a que el rendimiento en ésteres metílicos de ácidos grasos en el aceite de cocina usado fue casi del 97 %, estos polímeros reaccionaron también en gran medida dando ésteres metílicos. En el producto residual de fondo la concentración de polímeros fue inferior al 1 %.

#### Ejemplo comparativo

10 Las cantidades de materias primas indicadas en el ejemplo 2 de aceite de cocina usado y de grasa animal se mezclaron según el estado de la técnica con metóxido de potasio y metanol y se llevó a cabo una transesterificación dando el éster metílico correspondiente. Para ello se disolvió primeramente hidróxido de potasio (técnico, aproximadamente el 88 %) en metanol (técnicamente puro). Las cantidades se seleccionaron de modo que se obtuviera una solución con una concentración de KOH del 8 %. Esta solución se mezcló con las grasas mencionadas con una relación aceite : solución = 10: 1,5. Después de un tiempo de reacción de 20 minutos a 15 aproximadamente 40 °C y un tiempo de decantación posterior de 12 horas no tuvo lugar una separación de fases, el catalizador metóxido de potasio se había vuelto inactivo por reacciones de saponificación con los ácidos grasos presentes en las materias primas. Tras la adición de ácido sulfúrico concentración hasta un valor del pH de 4 en la mezcla de reacción se separó la mezcla de reacción correspondiente en una fase de aceite/grasa y una fase de metanol/glicerina. El rendimiento en éster metílico en la fase de aceite/grasa fue solamente del 15 %.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de preparación de ésteres de ácidos carboxílicos mediante esterificación de ácidos carboxílicos y/o transesterificación de ésteres de ácidos carboxílicos con metanol o etanol en presencia de un catalizador metálico líquido,
- 5    caracterizado  
      porque el catalizador metálico líquido es la sal de metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico y porque el catalizador metálico se usa después de finalizar la esterificación o transesterificación para otra esterificación o transesterificación.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal alcalinotérreo es magnesio.
- 10   3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el ácido carboxílico es un ácido carboxílico alifático.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el ácido carboxílico alifático posee de 10 a 24 átomos de carbono.
- 15   5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como ésteres de ácidos carboxílicos que se desean esterificar o transesterificar se usan triglicéridos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque como triglicéridos, se usan grasas y aceites de origen vegetal o animal, particularmente aceites de cocina usados y grasas usadas.