

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 289**

51 Int. Cl.:

C11C 1/06 (2006.01)

C11B 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2010 E 10763458 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2464714**

54 Título: **Procedimiento para producir ácidos grasos**

30 Prioridad:

13.08.2009 IN DE16902009

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.11.2013

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL
RESEARCH (100.0%)
Anusandhan Bhawan, 2
Rafi Marg New Delhi 110 001, IN**

72 Inventor/es:

**DARBHA, SRINIVAS;
SATYARTHI, JITENDRA KUMAR;
THIRUMALAISWAMY, RAJA y
DESHPANDE, SHILPA SHIRISH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 428 289 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir ácidos grasos

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir ácidos grasos en alta pureza y selectividad.

- 5 La presente invención se refiere además a un procedimiento para producir ácidos grasos que comprende la hidrólisis de glicéridos de ácidos grasos de aceite vegetal o natural y grasa de origen animal con agua en presencia de un catalizador ácido sólido.

Antecedentes de la invención

- 10 Los ácidos grasos, en particular, los que contienen C_6 - C_{24} átomos de carbono, son componentes mayoritarios y precursores para una gran variedad de productos tales como jabones, detergentes, alcoholes grasos, cosméticos, productos farmacéuticos, alimentos, lubricantes, plastificantes, etc. Se pueden usar como único componente o como una mezcla de ácidos grasos bien definidos. Las fuentes principales de su producción son aceites vegetales o naturales y grasas animales. En la actualidad, los ácidos grasos se producen principalmente a partir de la reacción de aceites vegetales y/o grasas animales con vapor supercalentado a altas temperaturas y presiones (An Ullmann's Encyclopedia, Industrial Organic Chemicals: Starting Materials and Intermediates, Wiley-VCH, Weinheim, Alemania, Vol. 4, Año 1999, págs. 2481-2532).

- 15 En el procedimiento Colgate-Emery, el más ampliamente empleado, la reacción se realiza en un modo continuo, a contracorriente, en ausencia de un catalizador, a una temperatura de 250-330°C y una presión de 4,81-7,85 MPa (49-80 kg/cm²) (H.L. Barnebey, The Journal of the American Oil Chemists' Society, Año 1948, págs. 95-99). Este procedimiento es eficaz, y se obtienen rendimientos de división del aceite vegetal/grasa de 98% y superiores. Sin embargo, su aplicabilidad a todos los tipos de aceites vegetales y grasas animales, especialmente las que contienen dobles enlaces conjugados y sustituyentes hidroxilo en su cadena principal de ácido graso (p.ej., aceite de ricino, aceite de pescado, etc.) es limitada. A altas temperaturas, el daño de los ácidos grasos que resulta de la oxidación, descomposición, deshidratación, polimerización y policondensación son las reacciones secundarias indeseadas usuales. Su propensión aumenta exponencialmente con la temperatura. Los subproductos formados conducen a un deterioro en el color y el olor y a un rendimiento reducido del ácido graso destilado (Russell L. Holliday, Jerry W. King, Gary R. List, Ind. Eng. Chem. Res. Año 1997, Vol. 36, págs. 932-935).

- 20 El procedimiento Twitchell de división de grasas es un procedimiento de reacción discontinuo. No está en mucho uso en el presente. Opera a temperaturas moderadas (aprox. 100°C) y presión atmosférica, empleando un catalizador homogéneo. El reactivo de Twitchell comprende hidrocarburos, ácido oleico y ácido sulfúrico concentrado. Este procedimiento necesita tiempos de contacto más largos (12-24 h) que el procedimiento Colgate-Emery, y la división de las grasas es sólo de 80-85% (L. Hartman, The Journal of the American Oil Chemists' Society, Año 1953, págs. 349-350).

- 25 La división de grasas por medio de saponificación es uno de los métodos más antiguos en la práctica. Las patentes de EE.UU. 6.646.146 B1 y 5.383.678 describen tales procedimientos, realizados en presencia de un catalizador de metal alcalino o metal alcalinotérreo. Este procedimiento produce jabones metálicos. Para convertirlo en ácidos grasos, el producto necesita ser acidificado, lo que a su vez da como resultado una cantidad significativa de desechos inorgánicos y agua dura. La calidad del subproducto glicerina es baja. Son esenciales etapas de proceso adicionales para convertir este glicerol en glicerina de calidad farmacéutica.

- 30 La división enzimática de grasas es un procedimiento de baja energía (35°C) pero requiere largos tiempos de contacto (16 h a varios días) (patente de EE.UU. N° 6.933.139 B2; Warner M. Linfield, Dennis J. O'Brien, Samuel Serota y Robert A. Barauskas, JAOCS, Año 1984, Vol. 61, págs. 1067-1071). La patente de EE.UU. N° 6.258.575 B1 describe un procedimiento que emplea enzimas inmovilizadas como catalizadores. Aunque se puede conseguir una hidrólisis completa, la lixiviación de la enzima en la mezcla de reacción y la estabilidad a largo plazo del catalizador son los problemas comunes.

- 35 Se pueden hacer referencias a la solicitud de patente de EE.UU. 2006/0047131 A1, que reporta un procedimiento para obtener ácidos grasos libres a partir de glicerol por hidrólisis a 60°C y presión atmosférica, bajo condiciones de corriente abajo, en un reactor de columna relleno que contiene piedras de óxido de calcio y de magnesio.

- 40 Desde tiempos recientes, se produce biodiésel a partir de ácidos grasos. Aunque el biodiésel se fabrica convencionalmente por medio de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes, este método, sin embargo, sólo es aplicable para refinar aceites vegetales/grasas o aquellos con un bajo contenido de ácidos grasos libres y agua. En el caso de alto contenido de ácidos grasos y/o agua, como se encuentra en aceites/grasas brutos, aceite de fritura de desecho y materias primas para jabones, el rendimiento de ésteres metílicos (biodiésel) es bajo, dado que los ácidos grasos y el agua inhiben la reacción. Por lo tanto, se introdujo una preparación de combustible biodiésel de dos etapas, en donde en la primera etapa la materia prima es hidrolizada en condiciones subcríticas a ácidos grasos libres y en la segunda etapa los ácidos grasos así producidos son esterificados con un alcohol en

condiciones supercríticas para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiésel) (Dadan Kusdiana y Shiro Saka, Appl. Biochem. Biotech. Año 2004, Vol. 113-116, pág. 781).

5 Se pueden hacer referencias a la solicitud de patente WO 2003087027, que se refiere a un procedimiento en fase líquida para hidrolizar un éster de ácido graso a su correspondiente ácido graso, a una temperatura de entre 200-350°C, más preferiblemente 250-280°C, y a una presión de entre 0,2-10 MPa (2-100 bar), preferiblemente 1-7 MPa (10-70 bar); en donde el método comprende las etapas de poner en contacto el éster de ácido graso (en fase líquida) con agua (la relación molar de la cantidad de agua con respecto a la cantidad de éster de ácido graso es al menos 1) en presencia de un catalizador ácido seleccionado del grupo de zeolitas, resinas de intercambio iónico y catalizadores ácidos amorfos. El procedimiento se lleva a cabo como procedimiento continuo o como procedimiento discontinuo. En este procedimiento, para conseguir rendimientos de ácidos grasos razonablemente altos, el procedimiento necesita ser operado por encima de 250°C, temperaturas a las cuales los aceites que contienen dobles enlaces conjugados y grupos hidroxilo (p.ej., aceite de ricino, aceite de pescado, etc.) se dañan y forman productos indeseados. Además, los ejemplos incluidos son para la hidrólisis de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena corta, a saber, C8-C12, rindiendo un máximo de 70% en un procedimiento discontinuo ilustrado en los ejemplos 1-5 y 7-9. Además, esta solicitud no cita ejemplos para glicéridos de ácidos grasos y ésteres de cadena larga.

20 Se pueden hacer referencias a la patente de EE.UU. 6.646.146, en donde se ha descrito un procedimiento en fase líquida para la hidrólisis directa de un éster de ácido graso (6-20 átomos de carbono) a los correspondientes ácido graso y alcohol en presencia de un catalizador que es un óxido, alcóxido, hidróxido o una sal de un ácido orgánico de un metal seleccionado de Li, Zn, Sn, Al, Ba, Ca, Mg, Ti y Zr, capaz de formar un jabón con una capa de hidratación grande a una temperatura de preferiblemente 180-230°C; y bajo una presión de 0,3-2 MPa (43,5-290 psi). La hidrólisis se lleva a cabo en presencia de 0,01 a 2 por ciento en peso de metal con respecto al peso del éster, preferiblemente 500-2.000 ppm de metal. La saponificación y formación de jabones metálicos sería un problema con este procedimiento.

25 Se pueden hacer referencias a la patente de EE.UU. 2.458.170, en donde el inventor reivindica el método de hidrolizar grasas y aceites grasos con agua a ácidos grasos y glicerina, con la ayuda de calor y presión, que comprende poner en contacto íntimamente tal material graso con agua por flujo a contracorriente, por lo cual el material graso sufre una hidrólisis sustancial con la formación de ácidos grasos y glicerina. La hidrólisis se lleva a cabo en ausencia de catalizador, por lo cual se consigue una hidrólisis acuosa sustancialmente completa de las grasas y aceites grasos sin contaminación por catalizador. A temperaturas y presiones más bajas, se requieren periodos más largos para que la reacción alcance un punto de equilibrio, y en el equilibrio la hidrólisis es considerablemente menor.

35 La hidrólisis de aceites/grasas vegetales es una reacción endotérmica. El grado de hidrólisis aumenta con un aumento en la temperatura. Además, a temperaturas más altas, la miscibilidad del agua en lípidos aumenta, y de este modo aumenta la velocidad de reacción. Sin embargo, los principales inconvenientes del procedimiento de alta temperatura indicado anteriormente son: es un procedimiento intensivo en energía y costoso. Usa una cantidad considerable de vapor supercalentado como reactivo. Requiere el uso de reactores grandes hechos de materiales resistentes a la corrosión, caros. La calidad del producto bruto es pobre y requiere una etapa de proceso adicional para purificar los productos, ácidos grasos y glicerol, que incrementan el coste del procedimiento de fabricación global.

45 Se pueden hacer referencias a la revista "Ind. Eng. Chem. Res." Vol. 48, Año 2009, págs. 4757-4767, en donde Ngaosuwan et al. han reportado la aplicación de catalizadores ácidos sólidos -circonia wolframada y nanopartículas de resina Nafion- soportados en sílice mesoporosa (SAC-13) para la hidrólisis de un sistema modelo de tricaprilina. La reacción se realizó a presión atmosférica y 110-150°C en un reactor semicontinuo con adición continua de agua a caudales bajos. Este procedimiento adolece de inconvenientes importantes, tales como que el catalizador tiene que ser calcinado antes de su reciclado y que este procedimiento no da más de 90% de conversiones, especialmente en las cadenas más largas. Además, otro inconveniente de este sistema catalítico ácido es su desactivación en los estudios de reciclado.

50 A la vista de lo anterior, es deseable tener un procedimiento de hidrólisis de aceites vegetales catalítico eficaz, beneficioso económicamente, respetuoso con el medio ambiente, que opere a temperaturas moderadas y produzca ácidos grasos libres y glicerina de alta pureza.

55 También sería definitivamente ventajoso tener un sistema catalítico que fuera fácilmente recuperable y reutilizable y evitara la formación de compuestos saponificados. El catalizador debe tener también unos rasgos tales que no sea lixiviable. Los catalizadores de la técnica anterior adolecen de una clara desventaja de relación temperatura-tiempo inversa, donde la temperatura, cuando se eleva por encima de 250 grados C, da como resultado procedimientos más rápidos, pero son sin embargo intensivos en energía y son también inadecuados para la hidrólisis de materiales sensibles a la temperatura. Los ácidos grasos con grupos reactivos (dobles enlaces conjugados y grupos hidroxilo tales como los presentes en el aceite de pescado, aceite de ricino, etc.) son inestables a altas temperaturas, y formarán productos de alquitrán indeseables. El rendimiento del subproducto glicerol será también más bajo a altas temperaturas.

60

Otra desventaja de los sistemas catalíticos de la técnica anterior es que éstos son más hidrófilos; por lo tanto no facilitan la adsorción de las moléculas de aceites grasos, que puede mejorar la velocidad de reacción a temperaturas incluso más bajas.

Objetivos de la invención

5 El principal objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de ácidos grasos en presencia de un catalizador ácido sólido eficaz, reutilizable, bajo condiciones de reacción moderadas, que sea sencillo y aumentable a escala industrialmente.

Otro objeto de la presente invención es producir ácidos grasos libres y glicerol que tengan una pureza y selectividad mayores que 98%.

10 Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento flexible en donde todas las clases y tipos de aceites vegetales o naturales y grasas animales, incluyendo el aceite de ricino y el aceite de pescado, sensibles a la temperatura, se puedan usar como materia prima.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que se realiza en un reactor de lecho relleno, fijo, bien discontinuo, semicontinuo o continuo.

15 Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento que produzca ácidos grasos estando el isómero trans por debajo de 5%.

Compendio de la invención

20 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para producir ácidos grasos que comprende poner en contacto glicéridos de ácidos grasos de aceite vegetal o natural o grasa animal con agua en presencia de un catalizador ácido sólido, caracterizado por que el catalizador ácido sólido se selecciona de un complejo de cianuro metálico doble o un óxido de metal de transición del grupo VIb soportado, y comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

25 (a) poner en contacto uno o más glicéridos de ácidos grasos de aceite vegetal o natural y grasa de origen animal con agua en presencia de un catalizador ácido sólido, en donde la relación molar aceite/grasa a agua está en el intervalo de 1:5 a 1:40, y el catalizador en el intervalo de 3-10% en peso del aceite/grasa;

(b) someter la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) a una temperatura en el intervalo de 150 a 230°C y una presión en el intervalo de 1 a 6 MPa para obtener ácidos grasos;

(c) separar los ácidos grasos obtenidos en la etapa (b) de la mezcla de reacción y el subproducto glicerol.

30 En una realización de la presente invención, el complejo de cianuro metálico doble tiene la fórmula química



en donde R es butilo terciario;

M es un ión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co y Cr;

x varía de 0 a 0,5, y varía de 3-5 y n es 10 o 12.

35 En otra realización de la presente invención, el óxido de metal de transición del grupo VIb es óxido de molibdeno u óxido de wolframio, y está soportado sobre sílice o alúmina y mezclas de las mismas, o sobre soportes que contienen dichos óxidos metálicos o soportes que contienen estos óxidos junto con un promotor del grupo VA tal como fósforo.

40 En aún otra realización de la presente invención, el catalizador sólido es estable, reutilizable, y se usa en forma de polvo o en una forma conformada, preferiblemente como extrudados o esferas.

En una realización de la presente invención, el aceite vegetal o natural es aceite comestible o no comestible o mezclas de los mismos.

45 En aún otra realización de la presente invención, el aceite vegetal y grasa animal se selecciona del grupo que consiste en aceite de coco, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de mostaza, aceite de oliva, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de margarina, aceite de jojoba, aceite de jatrofa, aceite de ricino, aceite de fibra de arroz, aceite de pescado, mezclas de los mismos y grasa de pollo y grasa derretida.

En aún otra realización de la presente invención, la cantidad de isómero trans en el producto es menos que 5%.

En aún otra realización de la presente invención, la pureza de los ácidos grasos y glicerina es al menos 98%.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para producir ácidos grasos que comprende poner en contacto glicéridos de ácidos grasos de aceite vegetal o natural o grasa animal con agua en presencia de un catalizador ácido sólido eficaz, reutilizable, seleccionado de un complejo de cianuro metálico doble o un óxido de metal de transición del grupo VIb soportado bajo condiciones de reacción moderadas para obtener ácidos grasos y glicerol con 98% de pureza y selectividad.

El procedimiento de la presente invención para producir ácidos grasos se caracteriza por que el procedimiento comprende:

- a. poner en contacto uno o más glicéridos de ácidos grasos de aceite vegetal o natural o grasa de origen animal con agua en presencia de un catalizador ácido sólido seleccionado de un complejo de cianuro metálico doble o un óxido de metal de transición del grupo VIb soportado;
- b. someter la mezcla de reacción de la etapa (a) a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150 a 230°C y una presión en el intervalo de aproximadamente 1 a 6 MPa; y
- c. separar los ácidos grasos formados de la mezcla de reacción y el subproducto glicerol.

El complejo de cianuro metálico doble de la presente invención usado para la hidrólisis de glicéridos grasos tiene la fórmula química:



en donde R es butilo terciario, M es un ión de metal de transición seleccionado del grupo de Fe, Co y Cr, x varía de 0 a 0,5, y varía de 3-5 y n es 10 o 12. El cianuro metálico doble tiene las características fisicoquímicas mostradas a continuación:

Características texturales:

Área superficial total (S_{BET})	38,4 m ² /g
Área superficial externa ($S_{\text{Ext.}}$)	24,1 m ² /g
Área de microporo	14,3 m ² /g
Diámetro medio de poro	3,9 nm
Volumen total de poro	0,037 cm ³ /g

Análisis elemental:

% de contenido de C	23,3
% de contenido de H	2,24
% de contenido de N	17,3

Morfología (SEM):

Partículas con forma esférica

Características espectrales:

Posiciones de banda FT-IR (en cm ⁻¹)	2.096 (ν(C≡N)), 1.230 (ν(C-O)), 500 (ν(Fe-C))
Bandas de UV-visible de reflectancia difusa (en nm)	405, 330, 278, 236 y 208

El óxido de metal del grupo VIb es preferiblemente óxido de molibdeno u óxido de wolframio, y está soportado en sílice o alúmina y mezclas de las mismas o soportes que contienen estos óxidos metálicos o soportes que contienen estos óxidos junto con un promotor del grupo VA tal como fósforo. El catalizador de óxido de metal del grupo VIb soportado tiene las características fisicoquímicas mostradas a continuación:

Contenido de óxido metálico (%)	5 - 30
Contenido (% en peso) de promotor del grupo VA (p.ej., P)	0 - 5
Área superficial específica (m ² /g)	160 - 300
Volumen de poro (cm ³ /g)	0,4 - 1,5

5 Si bien se conoce de la patente europea EP1733788 (documento US20070004599) (que reivindica la prioridad de la solicitud de patente de India nº 1561/DEL/2005 de fecha 16/06/2005), y la patente de EE.UU. 7.754.643 y 7.482.480, que se refieren a un procedimiento mejorado para la preparación de lubricantes y combustibles hidrocarbonados a partir de aceite vegetal o grasa obtenida de fuente animal, que implica una reacción del aceite vegetal o la grasa con un alcohol en presencia de un catalizador de cianuro metálico doble, a una temperatura en el intervalo de 150° a 200°C durante un periodo de 3-6 h para obtener los productos deseados, la aplicación de dicho catalizador para la producción de ácidos grasos por reacción con agua en lugar de alcoholes es nueva. Si bien los ácidos de Lewis pueden catalizar la hidrólisis y transesterificación de glicéridos de ácidos grasos, no todos los catalizadores ácidos sólidos pueden catalizar esta reacción con igual eficacia con rendimientos altos a intervalos de temperatura tan bajos como 150-230 grados C. El DMC (cianuro metálico doble, por sus siglas en inglés), que es hidrófobo, es capaz de realizar la tarea de la esterificación e hidrólisis a temperaturas más bajas y rendimientos mejorados, así como cantidades más bajas de productos de isómeros trans indeseados para todos los aceites, incluyendo los aceites de pescado y ricino mencionados como ejemplo en la presente memoria.

15 El aceite vegetal o natural es un aceite comestible o no comestible, solo o en combinaciones de los mismos, seleccionados del grupo que comprende, pero no se limita a, aceite de coco, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de mostaza, aceite de oliva, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de margarina, aceite de jojoba, aceite de jatrofa, aceite de ricino, aceite de fibra de arroz, aceite de pescado, aceite de algas y aceites similares, y mezclas de los mismos. La grasa animal es grasa de pollo o grasa derretida, solas o en combinaciones de la mismas.

20 La relación molar aceite/grasa a agua está en el intervalo de 1:5 a 1:40, y la cantidad del catalizador tomada es 3-10% en peso del aceite/grasa. La reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo o semicontinuo o en un reactor de lecho fijo continuo. Los catalizadores sólidos de la invención son estables y reutilizables.

25 La reacción se lleva a cabo en condiciones moderadas y con mínimas etapas de proceso. Por consiguiente, en un rasgo preferido de la invención, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 150-230 °C y a una presión de 1-6 MPa (10-60 bar).

Es un rasgo del procedimiento de la presente invención que el catalizador es un sólido y la reacción tiene lugar en una condición heterogénea; el producto, ácido graso y glicerina, es un líquido, y el catalizador sólido puede ser separado fácilmente de los productos por centrifugación/filtración para reutilización posterior.

30 En aún otro rasgo, la conversión de los triglicéridos del aceite o grasa es mayor que o igual a 90%, y la selectividad del ácido graso y el glicerol es al menos 98%. Además, la pureza del ácido graso y la glicerina producidos por el procedimiento es al menos 98%, siendo la cantidad de isómero trans en el producto menor que 5%. Los ácidos grasos producidos por el presente procedimiento son una composición de ácidos grasos con C₆-C₂₄ átomos de carbono.

35 En aún otro rasgo, la reacción se realiza sin usar ningún disolvente.

40 En las investigaciones que condujeron a la presente invención, se encontró que los catalizadores ácidos sólidos seleccionados del grupo que comprende complejos de cianuros de metal doble u óxidos de metales de transición del grupo VIb soportados convierten el aceite vegetal o natural o la grasa animal en ácidos grasos, que pueden ser separados fácilmente de los productos para su reutilización posterior, venciendo así las deficiencias de los procedimientos de la técnica anterior que usan catalizadores metálicos y de lipasas, en donde hay una necesidad de recursos adicionales para la retirada del catalizador de la corriente del producto. Un sistema catalítico fácilmente separable de la presente invención es beneficioso y conduce a un procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente. Por tanto, los catalizadores sólidos de la presente invención no sólo son eficaces sino que evitan el tedioso proceso de recuperación del catalizador característico de los procedimientos de la técnica anterior. El presente sistema catalítico es eficaz sin usar ningún disolvente adicional. El catalizador de la presente invención permite la operación del procedimiento en condiciones moderadas, y de este modo proporciona beneficios económicos y produce ácidos grasos y glicerol de alta pureza para aplicaciones directas en la industria alimentaria y farmacéutica.

Ejemplos

50 La presente invención se ilustra en la presente memoria a continuación con ejemplos, que son sólo ilustrativos y no

debe interpretarse que limitan el alcance de la presente invención de ninguna manera.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación del catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn usado en la presente invención. Se disolvió $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,01 mol) en agua doblemente destilada (40 ml) (Disolución 1). Se disolvió $ZnCl_2$ (0,1 mol) en una mezcla de agua destilada (100 ml) y butanol terciario (20 ml) (Disolución 2). Se disolvió por separado poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (EO_{20} - PO_{70} - EO_{20} ; peso molecular de aproximadamente 5.800) (15 g) en 2 ml de agua destilada y 40 ml de butanol terciario (Disolución 3). Se añadió la Disolución 2 a la Disolución 1 a lo largo de 60 min a 50°C con agitación vigorosa. Se produjo un precipitado blanco durante la adición. Después, se añadió la Disolución 3 a la mezcla de reacción anterior a lo largo de un periodo de 5 min y se continuó la agitación durante 1 h adicional. La pasta sólida formada se filtró, se lavó con agua destilada (500 ml) y se secó a 25°C durante 2-3 días. Este material fue activado a 180-200°C durante 4 h antes de usarlo en las reacciones.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la preparación del catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Co usado en la presente invención. Se disolvió $K_4[Co(CN)_6]$ (0,01 mol) en agua doblemente destilada (40 ml) (Disolución 1). Se disolvió $ZnCl_2$ (0,1 mol) en una mezcla de agua destilada (100 ml) y butanol terciario (20 ml) (Disolución 2). Se disolvió por separado poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (EO_{20} - PO_{70} - EO_{20} ; peso molecular de aproximadamente 5.800) (15 g) en 2 ml de agua destilada y 40 ml de butanol terciario (Disolución 3). Se añadió la Disolución 2 a la Disolución 1 a lo largo de 60 min a 50°C con agitación vigorosa. Se produjo un precipitado blanco durante la adición. Después, se añadió la Disolución 3 a la mezcla de reacción anterior a lo largo de un periodo de 5 min y se continuó la agitación durante 1 h adicional. El sólido formado se filtró, se lavó con agua destilada (500 ml) y se secó a 25°C. Este material fue activado a 180-200°C durante 4 h antes de usarlo en las reacciones.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Cr usado en la presente invención. Se disolvió $K_3[Cr(CN)_6]$ (0,01 mol) en agua doblemente destilada (40 ml) (Disolución 1). Se disolvió $ZnCl_2$ (0,1 mol) en una mezcla de agua destilada (100 ml) y butanol terciario (20 ml) (Disolución 2). Se disolvió por separado poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (EO_{20} - PO_{70} - EO_{20} ; peso molecular de aproximadamente 5.800) (15 g) en 2 ml de agua destilada y 40 ml de butanol terciario (Disolución 3). Se añadió la Disolución 2 a la Disolución 1 a lo largo de 60 min a 50 °C con agitación vigorosa. Se produjo un precipitado blanco durante la adición. Después, se añadió la Disolución 3 a la mezcla de reacción anterior a lo largo de un periodo de 5 min y se continuó la agitación durante 1 h adicional. El sólido formado se filtró, se lavó con agua destilada (500 ml) y se secó a 25°C. Este material fue activado a 180-200°C durante 4 h antes de usarlo en las reacciones.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de soja en un reactor discontinuo sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 50 g de aceite de soja, agua (con una relación molar de aceite a agua de 1:40) y catalizador (10% en peso del aceite) en un autoclave Paar revestido con Ti de 300 ml. La reacción se realizó a 210°C y presión autógena (2 MPa) durante 8 h mientras se agitaba el contenido del reactor a una velocidad de 500 rpm. Después se dejó enfriar el autoclave hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. El producto contenía dos capas -capa de aceite en la parte superior y capa de agua en la parte inferior-. La fase oleosa contenía ácidos grasos y aceite sin reaccionar, si hubiera, y la fase acuosa contenía agua y el subproducto glicerol. Las dos fases fueron separadas por gravedad. Cualquier agua presente en la fase oleosa fue retirada por destilación, después se sometió a un análisis cromatográfico líquido de alta resolución (HPLC) y se estimó el valor ácido. El glicerol de la capa inferior fue separado retirando el agua por destilación. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases (GC), fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos fue 2%. Para facilitar la separación de las capas de aceite y agua en la mezcla producto de reacción, se puede añadir una pequeña cantidad de éter de petróleo o hexano. Se usó un instrumento de HPLC Perkin-Elmer Series 200 dotado de una columna C-18 Spheri-5, de fase inversa (250 x 4,6 mm, con un tamaño de partícula de 5 µm) y detector ELSD (Gilson) para el análisis HPLC. Se empleó un volumen de inyección de 10 µL, caudal de 1 ml/min, temperatura de columna de 50°C y fase móvil de metanol y 2-propanol/n-hexano (5 a 4 en volumen). Se empleó un instrumento Varian GC (inyector a 250°C y detector a 260°C) equipado con una columna Varian Select for FAME (30 m x 0,32 mm de DI x 0,25 µm de grosor de película) para el análisis del glicerol por el método GC.

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de soja en un reactor de lecho fijo continuo sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn formulado. El cianuro de metal doble de Fe-Zn se formuló con alúmina como aglutinante (relación de pesos complejo:aglutinante = 80:20) y se extruyó (1/24") mediante procedimientos conocidos. En una reacción típica, se rellenó un tubo reactor de acero inoxidable con el catalizador. Se alimentaron los reactivos -aceite de soja y agua- (relación molar 1:15) al reactor usando un sistema de bombeo

dual. El caudal de alimentación con respecto al aceite vegetal fue mantenido a $0,4 \text{ h}^{-1}$, la temperatura del reactor fue mantenida a 210°C y la presión a 3 MPa. La reacción se realizó en un flujo hacia arriba y la mezcla producto se recogió de la parte superior del reactor. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y se analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos fue 4%. Se llevaron a cabo estudios de tiempo-corriente (tiempo real en que se está produciendo producto) durante varias horas y no se detectó desactivación del catalizador.

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos en una reacción discontinua a partir de aceite de soja sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 10 g de aceite de soja, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:30) y catalizador (5% en peso del aceite; en la forma de polvo o esferas extruidas) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena (1 MPa) durante 12 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C . Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y se analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos fue $< 2\%$.

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de ricino en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 10 g de aceite de ricino, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:30) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena (1 MPa) durante 12 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C . Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos fue $< 2\%$.

Ejemplo 8

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de karanja no comestible en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 10 g de aceite de karanja, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:30) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena (1 MPa) durante 12 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C . Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos en el producto fue $< 2\%$.

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de jatrofa en una reacción discontinua estática sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 10 g de aceite de jatrofa, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:30) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena (1 MPa) durante 12 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C . Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos en el producto fue 2%.

Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de palma en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 10 g de aceite de palma, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:30) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena (1 MPa) durante 12 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C . Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y analizaron como se describe en el

Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos en el producto fue 1%.

Ejemplo 11

5 Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de cocina de desecho en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 10 g de aceite de cocina de desecho (mezcla de diferentes aceites vegetales que incluyen aceites de soja, cacahuete, margarina), agua (con una relación molar aceite a agua de 1:30) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena durante 12 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos en el producto fue 4%.

Ejemplo 12

20 Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de grasa de pollo en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. Se cargaron 10 g de grasa de pollo, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:30) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena durante 12 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos fue menos que 1%.

Ejemplo 13

30 Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos sobre un catalizador de óxido de molibdeno soportado en alúmina. En un procedimiento típico, se cargaron 10 g de aceite de soja, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:20) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena durante 8 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos y el subproducto glicerol se separaron y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos en el producto fue < 2%.

Ejemplo 14

40 Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn con una relación molar de aceite a agua de 1:5. Se cargaron 10 g de aceite de soja, agua y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a presión autógena a 190°C durante 8 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos y el subproducto glicerol se separaron y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos en el producto fue < 2%.

Ejemplo 15

50 Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos en un reactor de lecho fijo continuo sobre un catalizador de óxido de molibdeno (un óxido de metal del grupo VIb) soportado en alúmina que contenía 2% de fósforo (un promotor del grupo VA). Con el catalizador, como extrudados (1/24"), se llenó un tubo reactor de acero inoxidable. Las alimentaciones de los reactivos aceite de soja y agua se alimentaron al reactor usando dos bombas diferentes. La relación molar aceite de soja a agua fue mantenida en 1:15. El caudal de alimentación con respecto al aceite vegetal fue mantenido a 0,4 h⁻¹. La temperatura del reactor fue mantenida a 230°C y la presión a 5,5 MPa. La reacción se realizó en un flujo hacia arriba y la mezcla producto se recogió de la parte superior del reactor. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y se analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos en el producto fue 3%. Se llevaron a cabo estudios de tiempo-corriente (tiempo real en que se está produciendo producto) durante varias horas y no se detectó desactivación del catalizador.

Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn. En esta reacción, a aproximadamente 20% en peso del producto del Ejemplo 6 se añadió 80% de aceite de soja nuevo y se usó como alimentación de aceite. Esta mezcla permitió una miscibilidad mejorada del agua en la fase oleosa y redujo el tiempo de reacción considerablemente, y permitió rendimientos más altos de ácidos grasos. En un procedimiento típico, se cargaron 10 g de la mezcla de aceite (20% de producto del Ejemplo 4 + 80% de aceite de soja nuevo), agua (con una relación molar aceite a agua de 1:20) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena (1 MPa) durante 5 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos fue 2%.

Ejemplo 17

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Fe-Zn con relación molar aceite de soja a agua de 1:20 y la reutilizabilidad del catalizador. Se cargaron 10 g de aceite de soja, agua y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a presión autógena a 190°C durante 8 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos se separaron del glicerol y el agua y se analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Los resultados de someter el catalizador a 5 ciclos y los resultados de conversión y selectividad hacia ácidos grasos se tabulan en la presente memoria. El catalizador separado fue reutilizado en reciclados posteriores sin someterlo a ningún tratamiento adicional de purificación/limpieza superficial. Los catalizadores reutilizados tienen las mismas características estructurales y espectroscópicas que las del catalizador nuevo (Tabla 1).

Ejemplo 18

Este ejemplo ilustra la preparación de ácidos grasos a partir de aceite de soja en una reacción discontinua sobre un catalizador de cianuro metálico doble de Co-Zn. Se cargaron 10 g de aceite de soja, agua (con una relación molar aceite a agua de 1:20) y catalizador (5% en peso del aceite) en un autoclave de acero inoxidable de 100 ml que tenía un revestimiento de teflón. Se cerró el autoclave y se puso en un reactor de síntesis rotatorio (Hiro Co., Japón, Mode-KH 02; velocidad de rotación = 50 rpm) y la reacción se realizó a 190°C y presión autógena durante 8 h. Después se dejó enfriar hasta 25°C. Primero, se separó el catalizador de la mezcla de reacción por centrifugación/filtración. Los ácidos grasos y el subproducto glicerol se separaron y analizaron como se describe en el Ejemplo 4. Se encontró que el balance de masas fue 100%. Se encontró que la pureza del glicerol, determinada por análisis cromatográfico de gases, fue 100%. Se encontró que el isómero trans de ácidos grasos fue < 2%.

Tabla 1: Resultados del estudio de reciclabilidad del catalizador DMC de Fe-Zn

Nº de reciclados	Conversión (% en peso)	% de Selectividad del ácido graso
0 (nuevo)	93,9	71,8
1º	96,5	70,8
2º	97,1	72,8
3º	96,2	71,2
4º	97,1	72,9
5º	97,9	72,8

Tabla 2: Resultados de los estudios de actividad catalítica ilustrados en los Ejemplos 4-16 y el Ejemplo 18

Ejemplo	Conversión del TG (%)	Rendimiento de AG (%)
4	99,9	94,0
5	95,0	77,0

Ejemplo	Conversión del TG (%)	Rendimiento de AG (%)
6	98,5	77,2
7	99,0	51,9
8	99,9	76,7
9	99,3	82,7
10	99,2	80,2
11	99,2	83,2
12	97,2	78,5
13	56,2	60,1
14	92,7	49,4
15	98	85,0
16	99,5	75,0
18	96,7	67,5

Ventajas de la invención

Las ventajas de la presente invención son las siguientes:

1. Procedimiento de baja temperatura
- 5 2. Procedimiento exento de alcohol
3. Cantidades despreciables de isómeros trans de los ácidos grasos formados
4. Altos niveles de pureza de los productos formados
5. Alto balance de masas de 100% obtenido
6. Aplicable a un gran número de aceites, grasas y combinaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir ácidos grasos, que comprende poner en contacto glicéridos de ácidos grasos de aceite vegetal o natural o grasa animal con agua en presencia de un catalizador ácido sólido, caracterizado por que el catalizador ácido sólido se selecciona de un complejo de cianuro metálico doble o un óxido de metal de transición del grupo VIb soportado, y comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:
- 10 a. poner en contacto uno o más glicéridos de ácidos grasos de aceite vegetal o natural y grasa de origen animal con agua en presencia de un catalizador ácido sólido, en donde la relación molar aceite/grasa a agua está en el intervalo de 1:5 a 1:40 y el catalizador en el intervalo de 3-10% en peso del aceite/grasa;
- b. someter la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) a una temperatura en el intervalo de 150 a 230°C y una presión en el intervalo de 1 a 6 MPa para obtener ácidos grasos;
- c. separar los ácidos grasos obtenidos en la etapa (b) de la mezcla de reacción y el subproducto glicerol.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el complejo de cianuro metálico doble usado tiene la fórmula química:
- $$\text{Zn}_3\text{M}_2(\text{CN})_n(\text{ROH}) \cdot x\text{ZnCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$$
- 15 en donde R es butilo terciario;
- M es un ión de metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Co y Cr;
- x varía de 0 a 0,5, y varía de 3-5 y n es 10 o 12.
- 20 3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el óxido de metal de transición del grupo VIb usado es óxido de molibdeno u óxido de wolframio, y está soportado en sílice o alúmina y mezclas de las mismas o sobre soportes que contienen dichos óxidos metálicos o soportes que contienen estos óxidos junto con un promotor del grupo VA tal como fósforo.
4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el catalizador sólido usado es estable, reutilizable y se usa en forma de polvo o en una forma conformada, preferiblemente como extrudados o esferas.
- 25 5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal o natural usado es aceite comestible o no comestible o mezclas de los mismos.
6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el aceite vegetal usado se selecciona del grupo que consiste en aceite de coco, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de mostaza, aceite de oliva, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de margarina, aceite de jojoba, aceite de jatrofa, aceite de ricino, aceite de fibra de arroz, aceite de pescado, o mezclas de los mismos.
- 30 7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la grasa animal se selecciona de grasa de pollo y grasa derretida.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la cantidad de isómero trans en el producto es menos que 5%.
- 35 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la pureza de los ácidos grasos y la glicerina es al menos 98%.