(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 451 530**

(51) Int. Cl.:

C11C 3/00 (2006.01)
B01J 31/10 (2006.01)
C10L 1/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.11.2007** **E 07254389 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013** **EP 1921131**

(54) Título: **Método para reducir la formación de espuma durante la esterificación de ácidos grasos libres en triglicéridos**

(30) Prioridad:

13.11.2006 US 858583 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2014

(73) Titular/es:

ROHM AND HAAS COMPANY (100.0%)
100 INDEPENDENCE MALL WEST
PHILADELPHIA, PA 19106-2399, US

(72) Inventor/es:

BANAVALI, RAJIV MANOHAR y
PIERCE, GREGORY C.

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 451 530 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

Método para reducir la formación de espuma durante la esterificación de ácidos grasos libres en triglicéridos

Antecedentes

La presente invención se refiere generalmente a un método de reducción de espuma por esterificación de ácidos grasos libres en triglicéridos con alcoholes para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos, y está definida por las reivindicaciones.

Los elevados precios del combustible y las preocupaciones medioambientales están dirigiendo el desarrollo de combustibles alternativos, especialmente los provenientes de recursos renovables. Uno de dichos combustibles, vulgarmente conocido como combustible "biodiesel", contiene ésteres metílicos de ácidos grasos, y se quema en motores diesel. El combustible biodiesel se produce por transesterificación de triglicéridos, tales como aceites vegetales con alcoholes, por lo general con metanol. Sin embargo, pequeñas cantidades de ácidos grasos libres presentes en triglicéridos dan lugar a problemas en el proceso de transesterificación, principalmente formación de espuma en la mezcla de reacción. La técnica anterior describe métodos para la esterificación de estos ácidos grasos libres, p. ej., en el documento WO 2006/064643. Sin embargo, la técnica anterior da a conocer que las resinas con un alto nivel reticulador son necesarias para catalizar la esterificación de ácidos grasos libres en triglicéridos.

El documento EP-A-1878716, un documento anterior rectificado no aplicable para la evaluación de la etapa de la invención, describe métodos para la transesterificación de triglicéridos utilizando un catalizador procedente de una resina ácida de intercambio iónico, en donde el catalizador se pone en contacto con una mezcla de reacción que contiene un triglicérido y metanol.

Rios, L. A. *et al*. "Resin catalysed alcoholysis of epoxidised fatty esters: Effect of the alcohol and the resin structures" *Applied Catalysis A*: *General* 284 (2005) 155-161 describe varias adiciones de alcoholes catalizadas por resinas ácidas a oleato de metilo epoxidado.

El problema estudiado por esta invención es hallar un método mejorado para la esterificación de ácidos grasos libres en triglicéridos.

Compendio de la invención

La presente invención, en sus diversos aspectos, es como se define en las reivindicaciones adjuntas.

La presente invención se refiere a un método para reducir la espuma mediante esterificación de ácidos grasos libres en triglicéridos con alcoholes o dioles alifáticos C1-C8; comprendiendo dicho método las etapas siguientes: (a) proporcionar un catalizador que comprende una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico tipo gel con 0,25% a 2,75% de reticulador; y (b) poner en contacto dicho catalizador con una mezcla de reacción que comprende: (i) un triglicérido que tiene al menos 1% de ácidos grasos libres; y

(ii) un alcohol o diol alifático C1-C8, en condiciones adecuadas para esterificación.

Descripción detallada

Todos los porcentajes son porcentajes en peso, y todas las temperaturas están en grados C, a menos que se indique de otra manera. Los porcentajes en peso de resina de intercambio iónico están referidos a la resina anhidra. Un grupo alquilo" es un grupo hidrocarbilo saturado que tiene de uno a veinte átomos de carbono en una configuración lineal, ramificada o cíclica. En una realización preferida, los grupos alquilo son acíclicos. Los "triglicéridos" utilizados en esta invención son grasas o aceites que comprenden triésteres de glicerina de ácidos grasos. Preferiblemente, los triglicéridos están en forma de aceites vegetales, pero también pueden utilizarse grasas animales como material de partida. Los ácidos grasos son ácidos carboxílicos alifáticos acíclicos que contienen de 8 a 20 átomos de carbono; por lo general, contienen de 12 a 18 átomos de carbono. Con respecto a los enlaces carbono-carbono, los ácidos grasos pueden ser saturados, monoinsaturados o poliinsaturados (por lo general 2 o 3 dobles enlaces carbono-carbono). Las grasas naturales pueden además contener pequeñas cantidades de otros ácidos grasos esterificados o libres, así como pequeñas cantidades (1-4%) de fosfolípidos, p. ej., lecitina, y cantidades muy pequeñas (<1%) de otros compuestos, p. ej., tocoferoles.

En una realización de la invención, la mezcla de reacción se calienta en un intervalo de temperatura de 40°C a 150°C durante al menos 15 minutos en contacto con el catalizador. Alternativamente, la temperatura es al menos 50°C, alternativamente al menos 55°C, alternativamente al menos 60°C. Alternativamente, la temperatura no es mayor de 110°C, alternativamente no mayor de 90°C, alternativamente no mayor de 85°C, alternativamente no mayor de 80°C, alternativamente no mayor de 75°C. Cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo, preferiblemente el tiempo de reacción es al menos de 0,5 horas, alternativamente al menos 1 hora, alternativamente al menos 2 horas, alternativamente al menos 3 horas, alternativamente al menos 6 horas. Alternativamente, el tiempo de reacción no es mayor de 24 horas, alternativamente no mayor de 16 horas, alternativamente no mayor de 10 horas, alternativamente no mayor de 6 horas. En una realización donde la temperatura está comprendida entre

55-75°C, el reacción tiempo está comprendido entre 0,5-6 horas. El catalizador se elimina de la mezcla de reacción por filtración, centrifugación o cualquier otro método convencional para separar sólidos y líquidos. Cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor continuo, preferiblemente el tiempo de contacto es al menos 30 minuto, alternativamente al menos 45 minutos. Preferiblemente, el tiempo de contacto es no más de 6 horas, alternativamente no más de 4 horas, alternativamente no más de 2 horas.

En una realización de la invención, el triglicérido contiene de 1% a 99% de ácidos grasos libres (no esterificados), alternativamente hasta el 80%, alternativamente hasta el 50%, alternativamente hasta el 40%, alternativamente hasta el 30%, alternativamente hasta el 20%, alternativamente hasta el 10%. En una realización, el triglicérido contiene al menos 1% de ácidos grasos libres, alternativamente al menos 2%, alternativamente al menos 3%, alternativamente al menos 5%. En una realización de la invención, el triglicérido contiene del 2% al 40% de ácidos grasos libres.

En una realización de la invención, el alcohol alifático C1-C8 o diol es un alcohol C1-C4; alternativamente es metanol, etanol o n-butanol; alternativamente es metanol o etanol; y aún más preferiblemente metanol. En una realización de la invención, el alcohol o diol alifático C1-C8 es un diol C1-C8, alternativamente un diol C1-C4, p. ej., etilenglicol. En una realización de la invención, el alcohol está presente en una cantidad de al menos 1,1 equivalentes referidos a libres ácidos grasos, alternativamente al menos 2 equivalentes, alternativamente al menos 5 equivalentes, alternativamente al menos 10 equivalentes, alternativamente al menos 15 equivalentes. En una realización de la invención, el alcohol está presente en una cantidad de no más de 25 equivalentes.

La resina de intercambio iónico utilizada en la presente invención es una resina de tipo gel, no una resina macrorreticular. Una resina macrorreticular es una resina que tiene una superficie de 25 m^2/g a 200 m^2/g y un diámetro medio de poro de 50 Å a 500 Å; alternativamente una superficie de 30 m^2/g a 80 m^2/g y un diámetro medio de poro de 100 Å a 300 Å. Las resinas de tipo gel adecuadas comprenden, p. ej., resinas acrílicas, resinas estirénicas y una de sus combinaciones. Las resinas contienen unidades polimerizadas de un monómero insaturado por polietileno (reticulador). Preferiblemente, la concentración de reticulador en la resina es no más de 2,5%, alternativamente no más de 2,25%, alternativamente no más de 2%, alternativamente no más de 1,75%. En una realización, la concentración de reticulador es al menos 0,5%, alternativamente al menos 0,75%, alternativamente al menos 1%. Preferiblemente, el tamaño medio de partícula de la resina gel es de 100 µm a 2000 µm, más preferiblemente de 200 µm a 800 µm. En una realización de la invención, la resina de intercambio iónico comprende unidades polimerizadas de estireno y un reticulador, p. ej., divinilaromáticas; di-, tri- y tetra-(met)acrilatos o (met)acrilamidas; di-, tri- y tetra-alil éteres y ésteres; polialil y polivinil éteres de glicoles y polioles. En una realización de la invención, el reticulador está insaturado por dietileno, p. ej., divinilbenceno (DVB). En la invención, la funcionalidad ácida de la resina de intercambio iónico comprende grupos de ácido sulfónico. Una resina de intercambio iónico ácida típica tiene de 0,4 a 8 meq/g de funcionalidad ácida, en seco, alternativamente al menos 2 meq/g, alternativamente al menos 4 meq/g. En una realización de la invención, cuando la reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo, la resina está presente en una cantidad desde el 0,1 % al 20% (referido al peso en seco de resina) de la mezcla de reacción, alternativamente desde el 1% al 15%, alternativamente desde el 2% al 8%. La reacción también puede llevarse a cabo en un reactor continuo en el que el catalizador está contenido para el reactor, p. ej., en un lecho catalítico.

Ejemplos

Los datos para la reacción de esterificación están referidos al porcentaje de conversión de ácido graso libre (FFA) a éster metílico. El FFA utilizado en estos ejemplos es el ácido esteárico de calidad reactivo, añadido en aceite vegetal (con aceite de colza de calidad alimentación <0,1% de ácidos totales), con una cantidad fija de catalizador en fase sólida, calentado a reflujo en metanol durante 2, 4 o 6 horas. Las condiciones habituales son 8,2% de ácido esteárico (22,5 g), 73,6% de aceite (202,5 g), 18,2% de metanol (50 g) y 5% de resina anhidra (13,75 g). Las condiciones específicas de reacción se detallan en el ejemplo 1. El procedimiento esbozado en el ejemplo 1 permaneció constante en todo el estudio de esterificación. Todas las variaciones en el tipo de catalizador, cantidad de catalizador y cantidad de FFA, se realizaron en las mismas condiciones experimentales esbozadas en el ejemplo 1. Todas las reacciones posteriores que utilizan aceites disponibles en el mercado, tales como, aceite de pollo de Europa y aceite de palma de Malasia, se realizaron en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La esterificación de FFA que se separó de los residuos de glicerol se llevó a cabo en las mismas condiciones enumeradas en el ejemplo 1.

Ejemplo 1: Esterificación de ácido esteárico en aceite vegetal

En un matraz RB de 1 l de cuatro bocas equipado con un condensador Soxhlet que contenía 50 g de tamices moleculares activados de 3 Å, termómetro y agitador mecánico, se añadió bolitas de catalizador con resina de intercambio iónico enjuagadas con metanol (13,75 g, 5% en peso de mezcla de reacción). Se cargó en el matraz aceite de colza (202,5 g, 0,23 moles de triglicéridos) y se inició la agitación mecánica a 185 RPM. A continuación, se añadió ácido esteárico (22,5 g; 0,079 moles, 8,2% de aceite) y el matraz se calentó mediante una lámpara infrarroja externa hasta alcanzar 60°C durante 20 minutos. A 60°C, se cargó en el matraz metanol (50 g, 1,56 moles o 20 equivalentes referidos a FFA). La mezcla se dejó alcanzar la temperatura de reflujo (~65-67°C) con agitación

eficiente (235 rpm). El reflujo se condensó mediante un condensador de agua y se volvió a pasar a través de los tamices moleculares en el matraz.

La reacción se llevó a cabo a 65°C-67°C (temperatura de reflujo) y a la presión atmosférica durante 6 horas. Se tomaron muestras a intervalos de 30 minutos, utilizando una pipeta alargada de polietileno con pequeño orificio para evitar la pérdida de bolitas de catalizador. Se filtraron muestras a través de un filtro MILLIPORE PTFE de 0,45 µm en un vial de vidrio de una onza tarado. Se registró el peso de la muestra. Las muestras se separaron en dos fases, una fase metanólica en la parte superior que contenía una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y una fase inferior principalmente de ácido esteárico sin reaccionar y aceite de colza. Después de 6 horas, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El catalizador se recuperó por filtración de la fase orgánica. Se tomó una muestra final de la fase líquida para análisis y se descartó la mezcla de aceite restante, metanol y ácido esteárico.

Los ejemplos 2 a 36 son los mismos que el ejemplo 1 excepto para variaciones en el tipo y cantidad de catalizador, el tipo de aceites, tipo y cantidad de FFA, como se menciona en las tablas.

Método CG:

El análisis por CG/EM de la mezcla de reacción se llevó a cabo para analizar el estearato de metilo. El análisis presentó 100% de conversión en 120 minutos para una resina de gel que tiene 2% de contenido en DVB.

Las muestras de la mezcla de reacción se diluyeron hasta 1% con THF. Las muestras diluidas se inyectaron en un CG HP 5890 serie II con Detector de EM HP 5972. La columna de CG era SUPELCO EQUITY 1, 30 m X 0,25 mm, con un espesor de película de 0,25 µm. El inyector era de 1 µl, fraccionamiento 22:1, con una temperatura inyección de 250°C. El gas portador era helio, con velocidad lineal de 32 cm/s @ 210°C a caudal constante. La temperatura de la estufa se mantuvo a 210°C durante 8 minutos, con un gradiente de 15°C/min hasta 320°C durante una espera de 5 minutos.

El análisis por CG/EM del aceite de colza de partida y la mezcla de reacción se realizó para analizar ésteres. El análisis indicó la presencia de una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos {mezcla típica de biodiesel (ésteres metílicos de ácido palmítico, esteárico, linoleico y linolénico, etc.)} y la presencia de ácido esteárico. El análisis además puso de manifiesto la presencia de glicerol.

Las Tablas presentan porcentajes de rendimientos de estearato de metilo, excepto para la Tabla 2, que presenta porcentaje de ácido esteárico inicial restante.

TABLA 1: Identificación de catalizadores de ácido fuerte para esterificación

Ejemplo	Catalizador[1]	HMS (mm)	cap. p. (meq/g)	cap. vol. (eq/l)	2 h	4 h	6 h
0	referencia	ND	ND	ND	0%	0%	0%
1	Gel-2% DVB	0,75	5,13	1,17	100%		
2	Gel-0,5% DVB	0,75	5,15	1,18	100%		
3	Gel-1% DVB	0,75	5,94	544 (1,2)	100%		
4	Gel-2,5% DVB	0,75	4,7	0,85	100%		
5	Gel-1,5% DVB	0,75	5,5	1,18	100%		
6	Gel-4% DVB	0,75	5,6	1,54	37%	54%	67%
7	Gel-4,5% DVB	0,75	4,8	1,35	64%	81%	94%
8	MR-7% DVB	0,6	2,7	0,95	90%		
9	MR-12% DVB	0,68	3,1	1,17	75%		
10	MR-12% DVB	0,67	3,21	467 (1,03)	55%	80%	98%

Ejemplo	Catalizador[1]	HMS (mm)	cap. p. (meq/g)	cap. vol. (eq/l)	2 h	4 h	6 h
11	MR-18,5% DVB	0,77	4,8	0,8	49%	80%	95%
12	MR-18,5% DVB						74%
13	MR-12% DVB						70%
14	MR-80% DVB		3,2				67%
15	MR-18,5% DVB	0,82	5,2	1,9			58%
16	MR-12% DVB	0,72	5,4				55%
17	MR-12% DVB	0,7	4,8	1,7			54%
18	MR-18,5% DVB		4,7				46%
19	H2SO4 al 96%	ND	ND	ND		87%	

1. MR=macrorreticular

Los catalizadores presentaban las siguientes propiedades: todos eran resinas estirénicas con grupos de ácido sulfónico. El tamaño armónico medio de las bolitas de resina (HMS) y la capacidad en peso (cap. p.) y la capacidad en volumen (cap. vol.) se presentan en la Tabla 1.

TABLA 2: Desaparición de ácidos grasos libres en la reacción de esterificación

Ejemplo	Resina	FFA/aceite	0	30 min	1 h	2 h	4 h
20	Gel-2% DVB	ácido esteárico/colza	8,2%	3,2%	1,5%	0,4%	0%
21	Gel-2,5% DVB	ácido esteárico/colza	8,2%			1,3%	0,1%
22	Gel-2% DVB	natural[1]/pollo	1,3%			0,1%	0%
23	Gel-2% DVB	referencia	0%				0%

1. Aceite de pollo con la concentración natural de FFA.

TABLA 3: Esterificación de aceites comerciales: aceite de pollo, aceite de palma

Ejemplo	Catalizador	Aceite	2 h	4 h	6 h
24	Gel-2% DVB	palma	82 %	88%	99%
25	Gel-2% DVB	pollo	100%		
26	MR-12% DVB	pollo	92 %		

Aceites anteriores con FFA natural solamente (palma - 4%, pollo - 2%)

TABLA 4: Reciclo de resina - tiempo del ciclo 2 h - % de conversión de FFA

Ej.	Resina	aceite	1	2	3	4	5	6	8	10
27	Gel-2% DVB	colza	100	100	100	100	100	100	100	100
28	MR-7% DVB	colza	90	84		83				
29	MR-18.5% DVB	colza	0,046	34				23		19
30	MR-12% DVB	colza	75	20		10		5		2
31	Gel-2% DVB	palma	76	73	81	81	82			
32	Gel-2% DVB	pollo	100	97	99	84	81			

TABLA 4A: Reciclo de resina - Propiedades del catalizador reciente frente al 10º reciclo

Ejemplo	Tipo	WB	PB	% SOL	Cap-p	Cap-vol
27-C10	>10 ciclos	100	99	19,4	5,08	0,65
	Reciente	100	98	20,0	5,13	0,71

TABLA 5: Cinética de reacción

Ej.	Resina	15 min	30 min	45 min	60 min	90 min	120 min
33	MR-7% DVB		46%		78%	84%	87%
34	MR-12% DVB		29%		43%	73%	83%
35	Gel-2% DVB	57%	70%	86%	100%		100%
36	Gel-2,5% DVB	41%	63%	80%	85%		100%

Los resultados de estos experimentos demuestran que la fase gel, DVB bajo (menos del 3%) resinas de ácido sulfónico fuerte catalizan la reacción de FFA con el éster metílico de manera muy fácil, cuantitativa y selectiva y reúnen todos los requisitos; cinética rápida, conversión total y reciclo de resina. Una resina catiónica en gel, ligeramente (2%) reticulada, tenía cinética rápida de reacción (conversión en menos de 1 hora), conversión completa (100%), y buen reciclo de resina (sin degradación en actividad aun después de 10 ciclos). Los estudios con los aceites comerciales también parece que prometen, tanto desde el punto de vista de la cinética rápida y de reacciones completas.

Se demostró buena selectividad para la esterificación al analizar el subproducto éter dimetílico, que no se detectaba, y mediante el balance de masas dando cuenta esencialmente de todo el ácido esteárico.

REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir la espuma mediante esterificación de ácidos grasos libres en triglicéridos con alcoholes o dioles alifáticos C1-C8; comprendiendo dicho método las etapas siguientes (a) proporcionar un catalizador que comprende una resina de intercambio iónico de ácido sulfónico de tipo gel que tiene 0,25% a 2,75% de reticulador; y (b) poner en contacto dicho catalizador con una mezcla de reacción que comprende: (i) un triglicérido que tiene al menos 1% de ácidos grasos libres; y (ii) un alcohol o diol alifático C1-C8, en condiciones adecuadas para esterificación.

2.El método de la reivindicación 1 en el que el alcohol o diol alifático C1-C8 es metanol o etanol.

3.El método de la reivindicación 2 en el que la resina tiene 0,5% a 2,5% de reticulador.

4. El método de la reivindicación 3 en el que el triglicérido tiene 1% a 80% de ácidos grasos libres.

5.El método de la reivindicación 4 en el que la resina tiene un tamaño medio de partícula de 100 µm a 2000 µm.

6.El método de la reivindicación 5 en el que la mezcla de reacción se calienta en un reactor discontinuo en un intervalo de temperatura desde 40°C hasta 100°C durante al menos 0,5 horas.

7.El método de la reivindicación 5 en el que la mezcla de reacción está en contacto con el catalizador en un reactor continuo en un intervalo de temperatura desde 40°C hasta 100°C durante al menos 15 minutos.

8.El método de la reivindicación 1 en el que el alcohol o diol alifático C1-C8 es un diol C1-C4.

9.El método de la reivindicación 8 en el que la resina tiene 0,5% a 2,5% de reticulador.