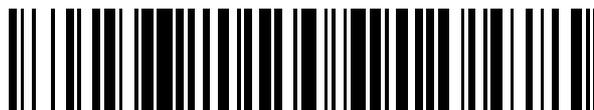


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 871**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/02** (2006.01)

**C07C 67/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2006 E 06700787 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2015 EP 1838656**

54 Título: **Proceso para preparar una composición acetoglicérida que comprende grandes cantidades de monoacilglicéridos de monoacetilo**

30 Prioridad:

**13.01.2005 EP 05075100**

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

**09.02.2016**

73 Titular/es:

**PARAMELT B.V. (100.0%)  
COSTERSTRAAT 18  
1704 RJ HEERHUGOWAARD, NL**

72 Inventor/es:

**DIJKSTRA, ALBERT JAN;  
BROCKE, PETRUS CONRADUS y  
WOLDHUIS, JAN**

74 Agente/Representante:

**TOMAS GIL, Tesifonte Enrique**

**ES 2 558 871 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

Proceso para preparar una composición acetoglicérida que comprende grandes cantidades de monoacilglicéridos de monoacetilo.

5

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición acetoglicérida que comprende altas cantidades de glicéridos de monoacilo de monoacetilo y a las composiciones acetoglicéridas así obtenidas.

10

Antecedentes de la invención

[0002] Los acetoglicéridos constituyen una clase de compuestos que comprenden una mezcla de ésteres de ácido carboxílico de glicerol (1,2,3-propanetriol) que contiene una o dos partes de ácido graso de cadena larga (en esta solicitud de patente, las partes de ácido graso de cadena larga son generalmente referidas como partes de acilo, donde las partes de ácido graso tienen una cadena de alquilo  $C_{14}$  -  $C_{24}$  lineal saturada o insaturada, una o dos partes de ácido carboxílico de cadena corta (según esta solicitud de patente, las partes de ácido carboxílico de cadena corta de solicitud de patente son partes con un lineal o ramificado, preferiblemente un grupo alquilo  $C_1$  -  $C_4$  lineal saturado), por ejemplo grupos de acetilo, y posiblemente un grupo libre de hidroxilos.

15

20

Esta clase de compuestos fue descubierta por Wilhelm Normann en 1920 y es descrita en la descripción de la patente alemana DE C 417.215.

En esta descripción de la patente, se usa un proceso de interesterificación de alta temperatura entre triestearina y triacetina (1,2,3-propanetriol triacetato) para preparar los acetoglicéridos y se tiene en cuenta que el producto de interesterificación es bastante duro pero no frágil y se vuelve ceroso al amasarlo.

25

[0003] Las propiedades físicas de los acetoglicéridos dependen fuertemente del grado de insaturación de las partes grasas de cadena larga, el contenido de grupo libre de hidroxilos y el contenido de diacilglicéridos, es decir glicéridos con dos partes de ácido graso de cadena larga.

30

Como se describe en la solicitud de patente europea EP A 0.679.337 (equivalente a US 5.516.536), una composición acetoglicérida se puede usar como composición de recubrimiento para proporcionar un recubrimiento de protección para queso.

La composición acetoglicérida según EP A 0.679.337 comprende ésteres de ácido acético de monoacilglicéridos, el grupo de acilo se deriva esencialmente de ácidos grasos de cadena larga que comprenden predominantemente ácido esteárico y behénico.

35

Los ésteres de ácido acético de monoacilglicéridos contienen aproximadamente del 40 al 57 % en peso de ésteres de ácidos diacéticos (monoacilglicéridos de monoacetilo) y aproximadamente del 40 al 50 % en peso de ésteres de ácidos monoacéticos (monoacilglicéridos de monoacetilo).

40

[0004] Como se explicaba anteriormente, donde las partes de ácido carboxílico de cadena corta son partes de acetilo, los acetoglicéridos comprenden el siguiente grupo de compuestos: diacilglicéridos de monoacetilo, monoacilglicéridos de diacetilo y monoacilglicéridos de monoacetilo.

- En esta solicitud de patente, las siguientes definiciones se usan por lo tanto para identificar los diferentes compuestos del grupo de acetoglicéridos y otros compuestos:

45

- Diacilglicéridos de monoacetilo: ésteres de glicerol con dos grupos de acilo y un grupo acetílico;
- Diacilglicéridos: ésteres de glicerol con dos grupos de acilo y un grupo libre de hidroxilos;
- Monoacilglicéridos de diacetilo: ésteres de glicerol con un grupo de acilo y dos grupos de acetilo;
- Monoacilglicéridos de monoacetilo: ésteres de glicerol con un grupo de acilo, un grupo acetílico y un grupo libre de hidroxilos;
- Monoacilglicéridos: ésteres de glicerol con un grupo de acilo y dos grupos libres de hidroxilos.

50

[0005] Obviamente, los compuestos tal como los diacilglicéridos de monoacetilo pueden ocurrir en diferentes estructuras, es decir 1,3-propanetriol-distearato-2-acetato y 1,2-propanetriol-distearato-3-acetato, como será evidente para el experto en la técnica.

55

[0006] Según EP A 0,679,337, las composiciones de recubrimiento se pueden producir con la reacción de monoacilglicéridos destilados con un contenido de monoéster por encima del 90% con anhídrido acético en el rango de temperatura de 100°C a 150°C, simultáneamente eliminando el ácido acético formado en el subproducto.

Esta vía de producción tiene diferentes desventajas porque se usan materias primas costosas y conlleva productos derivados no deseados.

60

La preparación de los monoacilglicéridos usados como materia prima implica que se permite que el glicerol reaccione con un aceite de triacilglicérido en un proceso de glicerólisis conduciendo a una mezcla de aceite de triacilglicérido no reactivo, diacilglicéridos, monoacilglicéridos y glicerol libre.

Tal mezcla reactiva contiene como mucho aproximadamente un 60 % de monoacilglicéridos en peso debido a la

solubilidad limitada del glicerol en la mezcla reactiva.

Consecuentemente, obtener un producto de monoacilglicérido con un contenido de monoacilglicérido mayor del 90% implica fases de separación, por ejemplo destilación molecular, de la mezcla reactiva, lo que es un proceso costoso.

5 [0007] US 1.558.299 divulga diferentes procesos para la preparación de acetoglicéridos que comprenden diacilglicéridos de monoacetilo y monoacilglicéridos de diacetil.

Un proceso preferido comprende la conversión ácida catalizada de glicerol, ácido acético glacial y ácidos grasos en una proporción molar de aproximadamente 1.3: 5.0: 1 a una temperatura relativamente baja, es decir por debajo de 170°C.

10 Consecuentemente, este proceso no se dirige a la preparación de monoacilglicéridos de monoacetilo.

[0008] US 2.615.160 divulga un proceso para la preparación de una composición grasa que consiste esencialmente de monoacetilglicéridos de diacetil, donde una mezcla de triacetina y una grasa convencional se contactan a una temperatura relativamente baja con un catalizador de interesterificación básica.

15 El producto final de este proceso todavía contiene alguna triacetina y alguna de la grasa convencional usadas como materias primas.

Toda triacetina que no presenta reacción es eliminada primero del producto final por extracción de vapor bajo presión reducida, donde después de que una fracción que consiste predominantemente en moléculas altas en monoacilglicéridos de diacetil que se aislan por extracción de vapor bajo presión reducida a temperatura aumentada.

20 El residuo es en gran medida una mezcla de monoacetilglicéridos de diacilo y la grasa convencional usada como materia prima.

Si se desea, esta mezcla se puede reciclar en el proceso.

25 [0009] US 2,764,605 divulga un proceso para la preparación de un monoacilglicérido de monoacetilo donde un triacilglicérido, glicerol y un glicerol acetilado, preferiblemente triacetina, se contactan con un catalizador de interesterificación básica a temperaturas relativamente altas, es decir a al menos 180°C y en particular de 200° a 280°C.

30 US 2.764.605 divulga también que el grado de acetilación del triacilglicérido depende de (a) la proporción molar de glicerol acetilado y glicerol y (b) el grado de acetilación del glicerol acetilado y que la conversión del triacilglicérido triacilo depende de la cantidad combinada de glicerol y glicerol acetilado.

Para aislar el producto deseado, se usa un proceso de dos fases de destilación al vacío con una primera fase accionada a 135°C para eliminar glicerol y acetinas como un producto superior y una segunda fase a 165 - 185°C para aislar el monoacilglicérido de monoacetilo como un producto superior.

El residuo comprende monoacetilglicéridos de diacilo y triacilglicéridos.

35 Las proporciones molares de glicerol, manteca y triacetina usadas en los ejemplos 1, 3 y 4 se enumeran en la tabla más abajo.

Ya que en esta solicitud de patente se hace referencia a proporciones molares de fracciones de ácido graso de cadena larga LCFAM, las partes de glicerol GM y de ácido carboxílico de cadena corta, preferiblemente partes de acetilo AC (ver abajo; en esta referencia de solicitud de patente está hecha en general con "partes de acetilo" mientras que este término abarca partes de ácido carboxílico de cadena corta tal como se ha definido anteriormente), la tabla proporciona una conversión de las proporciones molares de glicerol, manteca y triacetina:

Ejemplos US 2.764.605	glicerol: manteca: triacetina	GM: LCFAM: AC
Ejemplo 1	1.00: 0.82: 2.00	1: 0.64: 1.57
Ejemplo 2	1.00: 0.33: 1.00	1: 0.42: 1.29
Ejemplo 3	1.00: 0.51: 2.00	1: 0.44: 1.71

45 [0010] No obstante, este proceso también es costoso debido al alto vacío requerido y el gran consumo de energía, ya que el monoacilglicérido de monoacetilo se aísla como un producto superior.

[0011] US 2,808,421 divulga un proceso para la preparación de una mezcla de diacilglicéridos de monoacetilo y monoacetilglicéridos de diacetil donde un triacilglicérido y por ejemplo triacetina reaccionan bajo condiciones anhídricas en presencia de un catalizador de interesterificación básica a una temperatura de al menos 180°C.

50 El aislamiento del producto final deseado se consigue por técnicas de destilación.

Nuevamente cabe observar que el producto deseado se obtiene como producto superior que se acompaña de un consumo de energía relativamente alto.

55 [0012] US 5,434,278 y US 5,662,953 revelan un proceso sin disolvente para la preparación de una mezcla de monoacilglicéridos de diacetil y diacilglicéridos de monoacetilo donde los triacilglicéridos y la triacetina reaccionan en proporciones molares de 1: 1 a 1: 15 a una temperatura de aproximadamente 100° a aproximadamente 150°C en presencia de un catalizador.

60 Objetos de la invención

[0013] Es un objeto de la invención superar las desventajas de los procesos según el estado de la técnica.

[0014] Es otro objeto de la invención la preparación de acetoglicéridos con un contenido diacilglicéridos de monoacetilo inferior al 20% o incluso menor al 15%.

[0015] Es otro objeto de la invención usar materias primas de acceso sencillo y simple y fácil.

[0016] Es también un objeto de la invención evitar productos derivados para que estos sean reciclados.

[0017] Es otro objeto de la invención evitar el uso de equipos costosos de con gran capacidad de vacío.

[0018] Otro objeto de la invención es proporcionar un proceso con un consumo de energía relativamente bajo.

[0019] Otros objetos y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de la descripción de ahora en adelante.

#### Resumen de la invención

[0020] Mientras que el proceso de glicerólisis de triacilglicéridos que lleva a una mezcla de glicerol libre, monoacilglicéridos, diacilglicéridos y triacilglicéridos, se limita en el contenido del monoacilglicérido del producto de glicerólisis debido a la solubilidad limitada del glicerol en dicho producto de glicerólisis, se ha descubierto sorprendentemente que la presencia de ácido acético y sus productos de esterificación en dicho producto de glicerólisis aumenta la solubilidad de glicerol en dicho producto de glicerólisis y así permite la proporción molar de (monoacilglicéridos de monoacetilo + monoacilglicéridos de diacetilo = acetoglicéridos con una parte de ácido graso de cadena larga) en dicho producto (diacilglicéridos + diacilglicéridos de monoacetilo = glicéridos con dos partes de ácido graso de cadena larga) para ser elevada a voluntad.

[0021] Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para preparar una composición acetoglicérida que comprende una cantidad alta de monoacilglicérido de monoacetilo que incluyen las fases de:

- (a) proporcionar una mezcla reactiva que comprende partes de ácido graso de cadena larga, partes de glicerol y partes de ácido carboxílico de cadena corta, preferiblemente partes de acetilo;
- (b) adicionar un catalizador;
- (c) permitir a esta mezcla reactiva aproximarse o alcanzar un equilibrio y opcionalmente desviar la posición de este equilibrio eliminando el componente o componentes más volátiles de dicha mezcla reactiva;
- (d) inactivar y/o eliminar el catalizador de la mezcla reactiva;
- (e) purificar la mezcla reactiva;

donde el paso de purificación (e) comprende una separación de dicha mezcla reactiva en una fracción acetoglicérida y uno o varias fracciones sin acetoglicérido y que al menos una de aquellas fracciones sin acetoglicérido sea reciclada siendo incorporada en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a);

donde la proporción molar de las partes de ácido graso de cadena larga y las partes de glicerol en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) es entre 1: 8 y 1: 3; y donde la proporción molar de las fracciones de ácido carboxílico de cadena corta, preferiblemente partes de ácido acético, y las partes de glicerol en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) está entre 1.5: 1 y 3: 1.

#### Descripción detallada de la invención

[0022] Según una forma de realización preferida del proceso según la invención, la proporción molar de las partes de ácido graso de cadena larga y las partes de glicerol en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) es entre 1: 8 y 1: 3 mientras que la proporción molar de las partes de ácido carboxílico de cadena corta, preferiblemente partes de ácido acético, y las partes de glicerol en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) está entre 1,5: 1 y 3: 1.

[0023] Según la presente invención, se prefiere además preferido que la composición acetoglicérida comprenda un número relativamente grande de grupos de libres de hidroxilos.

Por consiguiente, por lo tanto se prefiere que la proporción molar de (i) la suma de partes de ácido graso de cadena larga y partes de ácido carboxílico de cadena corta y (ii) las partes de glicerol no excedan 2.9: 1, preferiblemente no excedan 2.7: 1.

[0024] Según el proceso de la invención, los acetoglicéridos se preparan mediante una mezcla reactiva que comprenden partes de ácido graso de cadena larga, partes de glicerol y partes de acetilo.

Como se ha descrito anteriormente, las partes de ácido graso de cadena larga de esta solicitud se refieren generalmente a partes de acilo, donde las partes de ácido graso de cadena larga tienen una cadena de alquilo C<sub>14</sub> - C<sub>24</sub> lineal, saturada o insaturada.

Preferiblemente, la longitud media de cadena de las partes de ácido graso de cadena larga está en el rango de 17.5 - 21.5 átomos de carbono, donde la "longitud media de cadena" se define como el promedio resultante de la división del número total de átomos de carbono en las partes de ácido graso de cadena larga presentadas como partes esterificadas y libres con el número total de estas fracciones (cf. US 5.516.536 en esta definición).

Las partes de ácido graso de cadena larga pueden originar materias primas varias, es decir triacilglicéridos, diacilglicéridos, monoacilglicéridos, ácidos grasos libres y sus mezclas derivadas.

[0025] Las partes de glicerol comprendidas en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) del proceso según la invención también pueden originarse a partir de materias primas varias incluyendo triacilglicéridos, diacilglicéridos, diacilglicéridos de monoacetilo, monoacilglicéridos, monoacilglicéridos de diacetil, monoacetil, diacetil y tricetilésteres de glicerol (generalmente referidos como "acetinas") glicerol libre y sus mezclas derivadas.

5 No obstante, las partes de glicerol se originan preferiblemente de triacilglicéridos, glicerol libre y acetinas, de forma más preferible de triacilglicéridos, glicerol libre y la fracción sin acetoglicérido resultante de la separación en el paso de purificación (e) del proceso según la invención como será explicada con más detalle abajo.

[0026] Las partes de acetilo comprendidas en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) del proceso según la invención también pueden originarse de materias primas varias incluyendo ácido acético, anhídrido de ácido acético, diacilglicéridos monoacetilos, monoacilglicéridos de diacetil, monoacetilo, diacetil y triacetilésteres de glicerol ("acetinas") y sus mezclas derivadas.

10 Preferiblemente, las partes de acetilo están proporcionadas por las acetinas varias en cuanto a ejemplo proporcionadas por la parte sin acetoglicérido resultante de la separación en el paso de purificación (e) del proceso según la invención.

15 En la práctica industrial, las partes de acetilo están proporcionadas de la forma más preferible por ácido acético glacial, por reciclaje de ácido acético cuando este se forma como un subproducto y/o por reciclaje de la parte no acetoglicérida resultante de paso (e).

20 En general esto es más barato que adquirir acetinas y usar estos compuestos como una fuente de partes de acetilo.

[0027] Por consiguiente, los compuestos incluidos en la mezcla reactiva como se proporciona en el paso (a) del proceso según la invención son preferiblemente: triacilglicéridos, preferiblemente triacilglicéridos con ácidos grasos de cadena larga dirigidos a los acetoglicéridos, glicerol libre, ácido acético glacial y la parte sin acetoglicérido resultante del paso de separación (e).

25 De esta manera, las materias primas usadas en el proceso según la invención son fácilmente accesibles y por lo tanto más baratas y además, el subproducto resultante del paso de separación es completamente utilizado de modo que el proceso según la invención no lleva a productos derivados orgánicos que debe estar dispuesto de ellos.

[0028] Las proporciones molares de las partes de ácido graso de cadena larga, partes de glicerol y partes de acetilo se seleccionan en los rangos específicos y conforme a la composición acetoglicérida dirigida para ello.

30 Si por ejemplo el producto deseado es un acetoglicérido con aproximadamente un 20 % en peso de (diacilglicéridos de monoacetilo + diacilglicéridos) y aproximadamente un 80 % en peso de (monoacilglicéridos de monoacetilo + monoacilglicéridos), el ácido graso de cadena larga para la proporción molar de glicerol en el proceso según la invención tiene que ser de aproximadamente 1: 3.

35 De forma similar, si el grado de acetilación para ello es por ejemplo de aproximadamente el 70%, el ácido acético para la proporción molar de glicerol en el proceso según la invención tiene que ser de aproximadamente 2:1.

[0029] La naturaleza de las partes de ácido graso de cadena larga incluida en la mezcla reactiva no es crítica para el proceso según la invención; estas solamente determinan las propiedades acetoglicéridas.

40 Por consiguiente, los aceites vegetales tales como aceite de soja o aceite de colza bajo en ácido erúico se pueden utilizar si se considera deseable un alto contenido de ácidos grasos con una longitud de cadena de 18 átomos de carbono en los acetoglicéridos.

45 Si se necesitan ácidos grasos con una cadena más larga, puede usarse aceite de pescado o aceite de colza alto en ácido erúico al proveer la mezcla reactiva en el paso (a) del proceso según la invención.

Las partes de ácido graso de cadena larga se pueden proporcionar usando materias primas o mezclas derivadas como se ha descrito anteriormente.

Ejemplos adecuados son los triacilglicéridos, diacilglicéridos, monoacilglicéridos, ácidos grasos libres y sus mezclas derivadas.

50 Alternativamente, los materiales de partida también pueden ser proporcionados por el producto de un proceso de fraccionamiento como por ejemplo un proceso de destilación fraccionada al vacío en el caso de los ácidos grasos libres o un proceso de cristalización fraccionada en el caso de triacilglicéridos y ácidos grasos.

55 Obviamente y si se desea, los ácidos grasos pueden ser parcialmente o completamente hidrogenados pero la secuencia de proceso donde se usan los triacilglicéridos no hidrogenados se usa en la preparación de los acetoglicéridos y en el cual se obtienen los acetoglicéridos que son posteriormente hidrogenados también dentro del campo de la presente invención.

[0030] Si un catalizador básico debe ser adicionado en el paso (b) del proceso según la invención, la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) debe ser desprovista de cualquier ácidos libres tales como ácidos grasos libres y ácido acético libre ya que estos ácidos libres inactivarían el catalizador básico.

60 Consecuentemente, según la invención la mezcla reactiva que comprende partes de ácido graso de cadena larga, partes de glicerol y partes de ácido carboxílico de cadena corta es luego esencialmente libre de componentes que son capaces de desactivar el catalizador.

Por consiguiente, las partes de ácido graso a ser proporcionadas en el paso (a) luego comprenden triacilglicéridos, diacilglicéridos y monoacilglicéridos monoacilos.

65 Además la mezcla reactiva es preferiblemente desprovista de cualquier agua y es por lo tanto está preferiblemente seca antes de añadirse al catalizador básico.

Un secado eficaz puede por ejemplo conseguirse pulverizando al vacío la mezcla reactiva caliente a secar.

[0031] El catalizador básico usado en el proceso según la invención es seleccionado del grupo de metales alcalinos, sus hidruros, amidas y alcoholatos, donde los alcoholatos son derivados de alcoholes lineales o ramificados C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>. El sodio o metanolado de potasio o etanolato son los catalizadores preferidos para el proceso según la invención. Las temperaturas de interesterificación normales se pueden usar para el proceso según la invención. La temperatura mínima que se puede usar es la temperatura a la que la mezcla reactiva se funde completamente. Esta temperatura es por lo general de aproximadamente 70°C o más alta. No obstante, se prefiere que la temperatura de reacción no exceda 100°C.

[0032] El uso de un catalizador ácido permite incluir en la mezcla de reacción ácidos libres tales como ácidos grasos de cadena larga libres y ácido acético, y agua. Ya que el agua es preferiblemente eliminada cuando la mezcla reactiva se acerca al equilibrio en el paso (c) del método del proceso según la invención, se prefiere que cuando se usa un catalizador ácido, la temperatura esté en el rango de 120 - 150°C durante dicho paso (c).

[0033] El catalizador ácido a añadir en el paso (b) del proceso según la invención tiene preferiblemente un valor pK<sub>a</sub> por debajo de 4.

El ácido acético mismo tiene un valor pK<sub>a</sub> de 4.76 y los ácidos grasos tienen valores pK<sub>a</sub> de aproximadamente 5. Por consiguiente, estos ácidos más bien débiles requieren altas temperaturas para la reacción de la fase (c) del proceso según la invención.

Estas altas temperaturas conducen frecuentemente a reacciones complementarias de modo que en el rango de temperaturas inferiores de 120 - 150°C son preferidos porque, no obstante, requieren el uso de un catalizador más ácido.

Se ha descubierto que los ácidos inorgánicos como el ácido fosfórico (pK<sub>a</sub> = 2,16) son un catalizador eficaz y ácidos orgánicos como ácidos sulfónicos de hidrocarbilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> (el grupo de hidrocarbilo es preferiblemente un lineal ramificado o cíclico saturado o (parcialmente) un grupo insaturado) tal como el ácido sulfónico de tolueno y especialmente el ácido metanosulfónico son también catalizadores ácidos altamente eficaces cuando el proceso según la presente invención se produce en la gama de temperatura de 120 - 150°C.

El propio ácido sulfúrico (pK<sub>a</sub> < 2), aunque eficaz como catalizador, tiende a accionar la mezcla reactiva para descolorar y por lo tanto no se recomienda. Consecuentemente, según la invención, el catalizador ácido es preferiblemente seleccionado del grupo consistente en ácidos con un el rango pK<sub>a</sub> de 2 - 4.

[0034] En el paso (c) del proceso según la invención, se permite a los reactivos reaccionar y acercarse o alcanzar el equilibrio.

Esto requiere calentar la mezcla reactiva a una temperatura preferiblemente de unos 130 °C a presión atmosférica. Calentar a una temperatura más alta también es posible y tiene la ventaja que el equilibrio se alcanza más rápidamente pero entonces este requiere presión superatmosférica para retener el ácido acético en la mezcla reactiva.

[0035] Como será aparente al experto en la técnica, la mezcla reactiva contendrá ácidos grasos de cadena larga libres, ácido acético, glicerol libre y agua, y también mono, di y triacilglicéridos que comprenden unos o más grupos de acetilo.

Estos compuestos forman normalmente una única fase.

Aunque dos fases o al menos alguna nebulosidad ha sido observada a veces al principio de la reacción, esta ha desaparecido durante el curso de la reacción hacia el equilibrio, especialmente cuando este equilibrio ha sido desplazado por la eliminación del compuesto más volátil, siendo dicho compuesto más volátil agua.

No obstante, el agua obviamente también contendrá cantidades menores de ácido acético.

[0036] El agua es un reactivo esencial en la reacción de interesterificación catalizada ácida, así algo de agua debe estar presente para que tengan lugar las distintas reacciones.

Además, la cantidad de agua presente en la mezcla reactiva determina la cantidad de ácidos libres presentes en esta mezcla.

Desde esta mezcla posteriormente se separa en la etapa (e) del proceso de acuerdo con la invención para obtener la composición de acetoglicéridos y debido a la afinidad de ácidos libres grasos de cadena larga para la fracción acetoglicéridos (esta fracción es más hidrófoba que la fracción sin acetoglicéridos) y la posterior separación de la composición de acetoglicérido, se ha encontrado que es ventajoso para retener un poco de agua en la mezcla de reacción durante el inicio de la reacción (c) y para eliminar gradualmente por destilación (azeotrópica) como y cuando el equilibrio está siendo alcanzado.

La extracción del agua desplazará los diferentes equilibrios y reducirá el contenido de ácido graso de cadena larga libre de la mezcla de reacción final que facilitará su posterior purificación por separación.

[0037] La eliminación gradual de agua puede ser fácilmente realizada por aumento de la temperatura de la mezcla reactiva a por ejemplo 150 °C o incluso más alta.

Ya que el agua a eliminar por destilación es un subproducto a descartar, debería preferiblemente contener ácido

acético en la menor cantidad posible.

Por consiguiente, una columna de fraccionamiento pequeño puede utilizarse para prevenir la pérdida de ácido acético en la mezcla reactiva.

5 No obstante, retener todo el ácido acético en dicha mezcla no es esencial y el proceso donde el agua y algún ácido acético se destilan de la mezcla está también dentro del campo de la invención.

[0038] Como será obvio al experto en la técnica, se prefiere desempeñar el proceso según la invención esencialmente bajo condiciones libres de oxígeno, por ejemplo bajo una cortina de nitrógeno o al vacío.

10 Cuando el oxígeno está presente, los productos pueden decolorar por lo que pueden necesitar un paso de decoloración adicional.

[0039] En el paso (d) del proceso según la invención, el catalizador está inactivo y/o quitado de la mezcla reactiva, por ejemplo mediante el lavado de la mezcla reactiva con agua.

15 Esto puede ser fácilmente conseguido al añadir una pequeña cantidad de agua, preferiblemente 2 - 5 % en peso, basado en el peso total de la mezcla reactiva.

Si el catalizador es un catalizador básico, el catalizador básico será inactivado y el producto de inactivación o productos de la misma se disolverán.

Si el catalizador es un catalizador ácido, el catalizador ácido también se disolverá.

20 La temperatura de inactivación es preferiblemente por debajo de 100°C, lo que significa que la temperatura de la mezcla reactiva puede tener que bajarse antes de añadir agua.

El agua con el catalizador ácido se separa preferiblemente del producto de reacción orgánica antes de que este sea purificado en el paso (e) del proceso según la invención.

[0040] El agua usada durante el paso de inactivación de catalizador (d) también disolverá los constituyentes de mezcla reactiva tales como ácido acético, glicerol y las acetinas.

25 De hecho, el lavado de agua es un medio eficaz para separar la mezcla reactiva en una fracción sin acetoglicérido hidrosoluble y una fracción de acetoglicérido insoluble en agua.

Consecuentemente, según la invención el paso de purificación (e) puede comprender una fase de lavado con agua.

30 Con este fin, la mezcla reactiva se lleva a una temperatura por debajo de 100°C y se mezcla con agua que ha sido desmineralizada preferiblemente ya que esta puede tener que quitarse por evaporación en una fase posterior; el vapor condensado se ha encontrado altamente apropiado.

[0041] Se ha descubierto sorprendentemente que el uso de agua con algún ácido graso de cadena corta libre, preferiblemente ácido acético libre, en la fase de lavado tiene un efecto beneficioso en la separación de una fracción sin acetoglicérido hidrosoluble y una fracción de acetoglicérido insoluble en agua.

35 En particular, la extracción de acetinas, en particular triacetinas, a la fracción sin acetoglicéridos procede de forma más eficaz cuando el agua comprende 10 - 30 % en peso, de forma más preferible 15 - 25 % en peso de ácido graso de cadena corta libre, preferiblemente ácido acético, basado en el peso total del agua.

[0042] La fase de lavado de agua puede llevarse a cabo de diferentes maneras.

40 En un proceso discontinuo, se puede añadir agua al reactor después de que su contenido haya sido enfriado, por ejemplo pulverizando éste a través de la superficie, y luego permitiendo que el agua de lavado llegue al fondo del reactor, de dónde puede ser convenientemente drenada.

45 Los procesos continuos pueden usar sistemas de mezcla en línea y separadores por centrifugación para la operación de lavado con agua pero los mezcladores también han mostrado ser eficaces.

Debido a que el agua resultante del lavado con agua será evaporada para recuperar sus constituyentes no acuosos y que estos sean reciclados, la cantidad de agua se minimiza preferiblemente en por ejemplo dos o más fases de lavado sucesivas en el caso del proceso discontinuo y la corriente contraria de lavado en caso del proceso continuo.

50 Consecuentemente, el paso de purificación (e) implica una separación de la mezcla reactiva en una fracción de acetoglicérido insoluble en agua y una fracción sin acetoglicérido hidrosoluble.

[0043] Según la invención, se prefiere que la fracción o fracciones sin acetoglicérido sean sustancialmente y de forma más preferible completamente recicladas en el proceso según la invención, siendo incorporadas en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a).

55 [0044] Otros medios de separación durante el paso de purificación (e) aplicables al proceso según la invención implican destilación de la mezcla reactiva.

Este proceso es eficaz desde que las composiciones acetoglicéridas constituyen la fracción volátil mínima de dicha mezcla de modo que esto se puede aislar como producto inferior.

60 Por consiguiente, la composición acetoglicérida es el residuo de destilación, y la fracción sin acetoglicérido es el destilado.

La destilación es preferiblemente realizada al vacío para evitar el sobrecalentamiento de los fondos inmóviles.

65 Por consiguiente, el paso de separación por destilación (e) se puede combinar con una purificación final de la composición acetoglicérida por conmutación del proceso de destilación a un proceso de vacío utilizando por ejemplo vapor y eliminando las últimas trazas volátiles; esta combinación puede requerir un blanqueo previo de la mezcla reactiva.

Por lo tanto, según una forma de realización preferida de la presente invención, en el paso de purificación (e) la mezcla reactiva se separa en una fracción acetoglicérida y una fracción sin acetoglicérido, donde el último es más volátil que el primero permitiendo así el aislamiento de la fracción acetoglicérida por ejemplo como producto inferior cuando la separación se realiza por destilación.

5 [0045] Las condiciones de blanqueo para las composiciones acetoglicéridas preparadas por el proceso según la invención no difieren significativamente de las condiciones usadas para aceites comestibles y grasas.

Consecuentemente, 0.2 - 2.0 % en peso del blanqueo de tierra, que se puede activar o no, es mezclado a vacío moderado con la composición acetoglicérida a una temperatura de 80 - 100 °C para un periodo de 15 - 30 minutos, después el blanqueo de tierra se quita por filtración.

Si la composición acetoglicérida tiene que ser hidrogenada, esto puede hacerse antes de blanquear la composición.

No obstante, se prefiere que la fracción se blanquee antes y solo luego sea hidrogenada.

Este necesita un segundo tratamiento de blanqueo pero ahorra en el uso del catalizador de hidrogenación.

15 [0046] Además del blanqueo de tierra, puede ser ventajoso usar carbono activado como absorbente durante el proceso de blanqueo, especialmente si la mezcla reactiva se ha descolorado por la acción del catalizador ácido. También puede considerarse el uso de una mezcla de blanqueo de tierra y carbón activado.

[0047] La desodorización o extracción de vapor es preferiblemente realizada a temperaturas elevadas de 220 - 250°C a una presión de alrededor de 3 mbar (0,3 kPa) mientras se usa el 0,5 - 1,5 % en peso de extracción de vapor u otro medio de extracción inerte como por ejemplo nitrógeno.

Estas condiciones del proceso no solo eliminarán cualquier ácido grasos de cadena larga y acetinas que no han sido quitadas durante el paso de lavado con agua pero también se eliminarán compuestos malolientes y se asegurará así una composición de degustación blanda de acetoglicérido.

25 [0048] Si el paso de purificación (e) ha sido efectuado por destilación, el destilado es preferiblemente reciclado incorporándose en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) del proceso según la invención.

Si el paso (e) implica un proceso de lavado con agua, las fracciones sin acetoglicérido terminan como una solución en agua.

30 Consecuentemente, la mayor parte del agua es preferiblemente quitada de esta solución por evaporación antes de que la fracción sin acetoglicérido se recicle en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) del proceso según la invención.

No obstante, si se usa un catalizador ácido, la fracción sin acetoglicérido puede contener algún agua residual antes de ser reciclada ya que el agua que se produce durante la reacción que agua puede posteriormente quitarse de todos modos.

35 Esto significa que el proceso de eliminación del agua de la fracción sin acetoglicérido puede focalizarse en un destilado/efluente puro antes que en un residuo anhidro.

[0049] El destilado de desodorante puede también ser reciclado por su incorporación en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) del proceso según la invención.

Si este destilado de desodorante resulta de la refinación de vapor de la composición acetoglicérida resultante del paso de separación (e) por lavado con agua, por lo normal su peso justificará completamente su reciclaje.

40 Por otro lado si su peso es pequeño, y su olor más bien fuerte, puede ser aconsejable descartar este destilado desodorante como una purga para compuestos malolientes presentes en las materias primas o formados durante el proceso según la invención.

[0050] El proceso según la invención puede también ser combinado con procesos del estado de la técnica.

Por consiguiente, el proceso según la invención puede utilizarse para preparar composiciones acetoglicéridas con un grado más bien bajo de acetilación y en una reacción posterior dichas composiciones acetoglicéridas pueden ser además acetiladas, por ejemplo por que se les permite reaccionar con anhídrido acético.

50 El ácido acético liberado durante esta acetilación como subproducto puede después ser reciclado por incorporación en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a) del proceso según la invención.

[0051] Según una forma de realización preferida de la presente invención, el proceso para preparar una composición acetoglicérida que comprende una cantidad alta de glicérido de monoacilo de monoacetilo comprende los pasos de:

(a) proporcionar una mezcla reactiva que comprende un triacilglicérido, un ácido carboxílico de cadena corta, preferiblemente ácido acético, y glicerol, donde la proporción molar de triacilglicérido al glicerol está en la gama de 0.043: 1 a 0.125: 1 y la proporción molar del ácido carboxílico de cadena corta al glicerol está en la gama de 1.565: 1 a 3.375: 1;

60 (b) de forma opcional, aunque preferible, añadir un catalizador de esterificación;

(c) calentar la mezcla reactiva de la fase (b) para acercarse o alcanzar el equilibrio y opcionalmente desviar la posición de este equilibrio eliminando el componente o componentes más volátiles de dicha mezcla reactiva;

(d) inactivar y/o eliminar el catalizador de la mezcla reactiva; y

65 (e) purificar la mezcla reactiva,

donde el paso de purificación (e) comprende una separación de dicha mezcla reactiva en una fracción acetoglicérida

y una o varias fracciones sin acetoglicéridos y que al menos una de aquellas fracciones sin acetoglicéridos se recicle siendo incorporada en la mezcla reactiva proporcionada en el paso (a).

5 [0052] Los rangos de proporción molar del triacilglicérido (TCA) al glicerol (GLY) y del ácido carboxílico de cadena corta (SCCA) al glicerol (GLY) cumplen los rangos de proporción molar de fracciones de ácido graso de cadena larga (LCFAM) a fracciones de glicerol (GLYM) y fracciones de ácidos grasos de cadena corta (SCFAM) como se especifica en esta solicitud de patente.

Por ejemplo, una proporción molar de LCFAM a GLYM de 1: 8 y una proporción molar de SCFAM a GLYM de 3: 1 iguala una proporción molar de LCFAM: GLY: SCFAM = 1: 8: 24 (o 3: 24: 72).

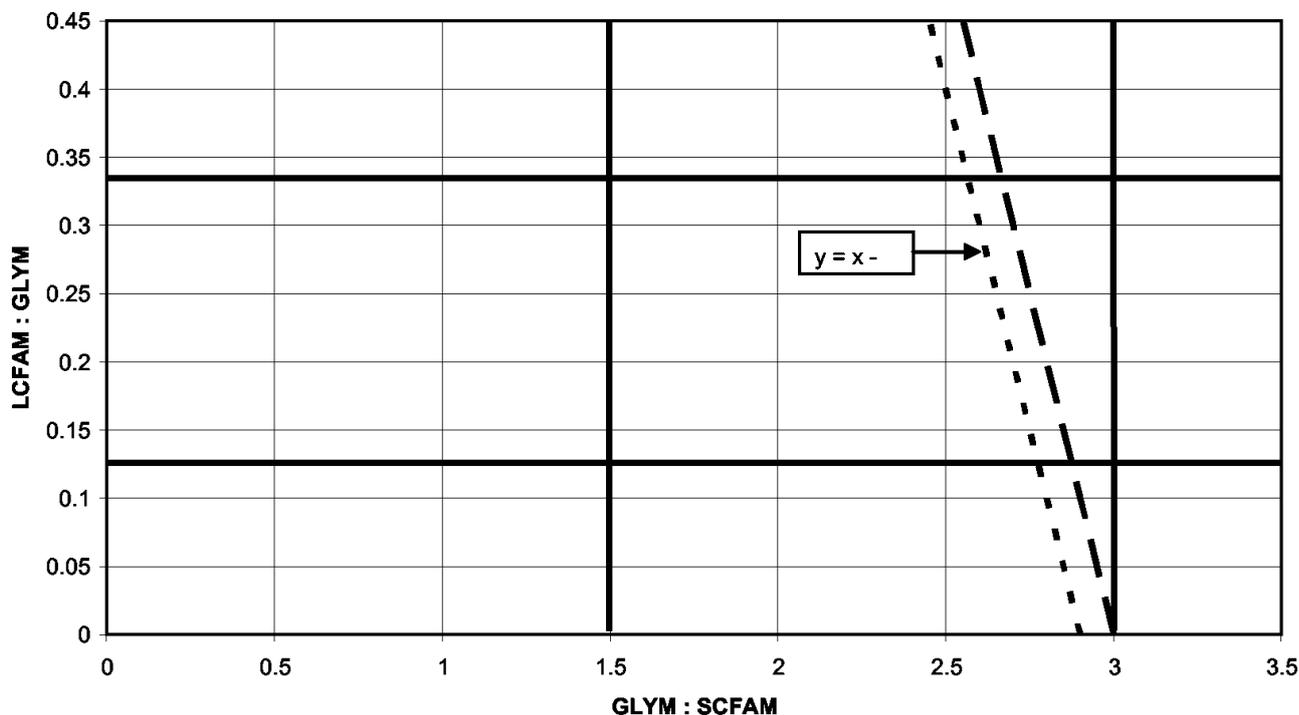
10 La proporción molar complementaria de TCA: GLY: SCCA es entonces 1: 23: 72 (o 0.043: 1: 3.310).

Las otras proporciones molares se enumeran en la tabla siguiente:

LCFAM: GLY: SCFAM	TCA: GLY: SCCA
1:3:9 o 3:9:27	1:8,27 o 0,125:1:3,3375
1:8:12 o 3:24:36	1:23:36 o 0,043:1:1,565
1:3:4,5 o 3:9:4,5	1:8:13,5 o 0,125:1:1,688

15 [0053] Al preferirse que la composición acetoglicérida comprenda un número relativamente grande de grupos libres de hidroxilo, es decir que la proporción molar de (i) la suma de partes de ácido graso de cadena larga y partes de ácido carboxílico de cadena corta y (ii) las partes de glicerol no exceden 2,9: 1, preferiblemente no exceden 2,7: 1.

Las proporciones molares correspondientes a TCA: GLY: SCCA pueden calcularse fácilmente por alguien experto en la técnica. Esto se muestra gráficamente en la figura de abajo.



20 [0054] Como se ha descrito anteriormente, el catalizador de esterificación es preferiblemente un catalizador ácido con un  $pK_a$  de 2 - 4 y es preferiblemente seleccionado del grupo consistente en ácido fosfórico y ácidos sulfónicos de hidrocarbilo  $C_1 - C_{10}$ , preferiblemente ácido sulfónico de P-tolueno y ácido metanosulfónico, y de forma más preferible ácido metanosulfónico.

Además, el paso (c) es preferiblemente realizado a una temperatura de 120 - 150°C.

Anteriormente se han descrito formas de realización preferidas de pasos (d) y (e).

### Ejemplos

30 [0055] Para el análisis de las muestras preparado durante los ejemplos a ser dados por debajo, análisis

cromatográficos de gas fueron realizados en un cromatógrafo de gas TraceGC equipado con un automuestreador AS2000 (ThermoQuest), un detector de ionización de llamas y una columna capilar.

El helio ha sido usado como un gas portador a una velocidad de flujo de 10 mL/min.

5 La temperatura de horno fue programada inicialmente a 110°C durante 1 min, 110 - 225°C a razón de 25°C/min, 225 - 350°C a un índice de 3°C/min y finalmente a 350°C de 5 min.

[0056] El porcentaje de la composición fue determinado a partir de las áreas de valor máximo GC calculadas por el paquete de software EZChrom Elite v 2.8 sin algunos factores de corrección.

10 Ejemplo 1

[0057] En este ejemplo se usan monoglicéridos destilados (90%) como materia prima.

Ellos se dejaron reaccionar con anhídrido acético y ácido acético y la última reacción se efectuó sin un catalizador o con ácido metanosulfónico como catalizador.

15 Un recipiente a presión de 2 L con envoltura vapor fue usado para la reacción.

[0058] Experimento comparativo 1.

20 Una cantidad de 1000 g (2,8 mol) de Dimodan HR (Danisco Ingredients, Braband, Dinamarca), un glicérido de monoacilo destilado (contenido de monoacilglicérido 90%), fue mezclado con 363 mL (3,91 mol) de anhídrido acético y calentado a 150°C en el recipiente de reacción a una presión de 4,5 bares de nitrógeno durante 5,5 horas.

Después este periodo, la presión es liberada de modo que el ácido acético y agua formada se ventilan hacia afuera. Esto causa que la temperatura baje a 70°C.

25 El análisis del producto de reacción muestra que consiste en aproximadamente 90% de acetoglicéridos [mezcla de monoacetilo y monoacilglicéridos de diacetil con cantidades pequeñas de diacilmonoacetilos y diacilglicéridos] con un grado de acetilación del 69% [el grado de acetilación se determina al reaccionar una muestra con un exceso de anhídrido de ácido acético seguido de la hidrólisis posterior de cualquier exceso de anhídrido de ácido acético a ácido acético y titulando el ácido acético formado].

Las cantidades de ácidos grasos libres (1%) y acetinas (2%) fueron insignificantes.

30 [0059] Experimento comparativo 2.

En el siguiente experimento, la misma cantidad de monoacilglicérido fue mezclada con 480 mL (8.4 moles) de ácido acético glacial y se permitió que la mezcla reaccionase a 150°C durante 5.5 horas.

Alguna esterificación ha tomado posición pero el grado de acetilación de los monoacilglicéridos resultó ser solo del 35%.

35 [0060] Experimento comparativo 3.  
En el tercer experimento en este ejemplo, las mismas cantidades de monoacilglicéridos y ácido acético fueron usadas pero como catalizador, 0.06 moles de ácido metanosulfónico fueron incluidos en la mezcla reactiva.

La temperatura de reacción fue mantenida a 130°C durante un periodo de 6 horas.

40 Bajo estas condiciones de reacción, se observó interesterificación extensiva en que el producto de reacción con un contenido de solo el 51% de acetoglicéridos con un grado de acetilación del 78%, 26% de diacilglicéridos de monoacetilo, 9% ácidos grasos libres y 13% acetinas.

45 Aparentemente, la presencia del catalizador causa el intercambio de éster extenso en que los monoacilglicéridos son parcialmente convertidos en acetinas al soltar su ácido graso de cadena larga y también parcialmente convertidos en diacilglicéridos por unión de un ácido graso de cadena larga.

Este experimento también demuestra se necesita una parte de glicerol más alta a la proporción de fracción de ácido graso de cadena larga para un producto acetoglicérido con un contenido bajo de diacilglicéridos de monoacetilo.

50 Ejemplo 2

[0061] Los experimentos en este ejemplo fueron llevados a cabo en un matraz de vidrio de 250 mL provisto de un agitador magnético y equipado con una columna Vigreux.

Los reactivos fueron añadidos al matraz y calentados bajo condiciones de reflujo mientras eran agitados.

55 [0062] Experimento comparativo 1.

Usando glicerol, ácido acético glacial y ácidos grasos libres (una mezcla de ácido palmítico y esteárico) en una proporción molar de 1:1.4:1 y añadiendo 0.05 de ácido sulfúrico molar, se observó esterificación rápida.

Después de 3.5 horas todos ácidos grasos han sido esterificados.

60 No obstante, el contenido bajo de glicerol en la mezcla reactiva respecto a los ácidos grasos provocan que la fracción acetoglicérida obtenida tras el lavado con agua contenga un 38% de diacilglicéridos de monoacetilo y diacilglicéridos.

[0063] Experimento 2.

65 Por lo tanto la proporción molar fue alterada a 1:1,5:0,33 y se usó ácido behénico en vez de la mezcla de ácido palmítico/esteárico.

En vez del catalizador de ácido sulfúrico, se usó 0.06 moles de ácido metanosulfónico.

Después 6 horas bajo condiciones de reflujo, el agua y el ácido acético presentes en la mezcla reactiva se dejaron evaporar y la mezcla resultante fue lavada con agua.

5 Posteriores análisis GLC mostraron que el producto lavado contiene un 76% de acetoglicéridos con un grado de acetilación del 54%, solo un 5% de diacilglicéridos de monoacetilo y un 14% de ácido behénico libre y un 5% de acetinas cuyos últimos dos compuestos podrían eliminarse fácilmente durante un tratamiento de desodorización de extracción por vapor.

[0064] Experimento comparativo 3.

10 Cuando se usa aún más glicerol y menos ácido behénico en la proporción molar 1:3:0.25, la composición del producto donde el catalizador ha sido eliminado mediante lavado con agua fue del 25% de acetoglicéridos con un grado de acetilación del 63%, solo 2% de diacilglicéridos de monoacetilo y 33% ácidos grasos libres y 40% acetinas.

Ejemplo comparativo 3

15 [0065] En este ejemplo se usó un matraz con tres cuellos de 3 L equipado con una columna Snyder.

20 Cuando el glicerol, ácido acético y triglicéridos se mezclan en una proporción molar de 1:3.2:0.09 y se calientan bajo reflujo en presencia de ácido metanosulfónico, resulta un producto de reacción que tras eliminar el catalizador consiste en un 38% de acetoglicéridos con un grado de acetilación del 73%, solo 2% de diacilglicéridos de monoacetilo, un rastro de ácidos grasos libres y un 60% de acetinas.

[0066] Se ha notado que cuando se usa ácido acético acuoso, los triglicéridos presentes difícilmente reaccionan.

25 Los triglicéridos participan en la reacción solo después de que el agua presente haya sido eliminada por destilación. La eliminación del agua también provoca que el contenido de ácidos grasos libre del producto de reacción se reduzca.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para preparar una composición acetoglicérida que comprende una cantidad alta de monoacilglicéridos de monoacetilo que incluye las etapas de:
- (a) proporcionar una mezcla reactiva que comprende partes de ácidos grasos de cadena larga, partes de glicerol y partes de ácido carboxílico de cadena corta;
- (b) añadir un catalizador;
- 10 (c) permitir a esta mezcla reactiva aproximarse o alcanzar un equilibrio y opcionalmente desviar la posición de este equilibrio eliminando el componente o componentes más volátiles de dicha mezcla reactiva;
- (d) inactivar y/o eliminar el catalizador de la mezcla reactiva;
- (e) purificar la mezcla reactiva;
- 15 donde la fase de purificación (e) comprende una separación de dicha mezcla reactiva en una fracción acetoglicérida y una o varias fracciones sin acetoglicéridos y que al menos una de aquellas fracciones sin acetoglicéridos se recicla al incorporarse a la mezcla reactiva proporcionada en la fase (a);
- donde la proporción molar de las partes de ácidos grasos de cadena larga y las fracciones de glicerol en la mezcla reactiva proporcionada en la fase (a) es entre 1:8 y 1:3; donde la proporción molar de las partes de ácido carboxílico de cadena corta y las fracciones de glicerol en la mezcla reactiva proporcionada en la fase (a) es entre 1.5:1 y 3:1; y donde la proporción molar de (i) la suma de partes de ácidos grasos de cadena larga y partes de ácido carboxílico de cadena corta y (ii) las partes de glicerol no excede 2.9: 1;
- 20 las fracciones de ácidos grasos de cadena larga que son partes de acilo, donde las partes de ácido graso tienen una cadena de alquilo C<sub>14</sub> - C<sub>24</sub> lineal saturada o insaturada;
- las fracciones de ácido carboxílico de cadena corta que son grupos de acetilo;
- 25 el acetoglicérido comprende el siguiente grupo de compuestos: diacilglicéridos de monoacetilo, diacetilglicéridos de monoacilo y monoacilglicéridos de monoacetilo;
- los glicéridos de monoacilo de monoacetilo que son ésteres de glicerol con un grupo de acilo, un grupo acetílico y un grupo libre de hidroxilos;
- los diacilglicéridos de monoacetilo que son ésteres de glicerol con dos grupos de acilo y un grupo acetílico;
- 30 los monoacilglicéridos de diacetil que son ésteres de glicerol con un grupo de acilo y dos grupos acetílicos;
- los monoacilglicéridos de monoacetilo y monoacilglicéridos de diacetil que son acetoglicéridos con una parte de ácidos grasos de cadena larga; y los diacilglicéridos de monoacetilo que son glicéridos con dos partes de ácidos grasos de cadena larga.
- 35 2. Proceso según la reivindicación 1, donde el catalizador añadido en la fase (b) es un catalizador básico.
3. Proceso según la reivindicación 2, donde el catalizador básico es seleccionado del grupo consistente en metales alcalinos, sus hidruros, amidas y alcoholatos.
4. Proceso según la reivindicación 2 o la reivindicación 3, donde el catalizador básico es seleccionado del grupo consistente en sodio o metanolado de potasio o etanolato.
- 40 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2 - 4, donde la fase (c) se realiza a una temperatura en un rango entre los 70 - 100°C.
- 45 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2 - 5, donde la mezcla reactiva está sustancialmente libre de ácidos libres y agua.
7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 2 - 6, donde la mezcla reactiva que comprende partes de ácidos grasos de cadena larga, partes de glicerol y partes de ácido carboxílico de cadena corta está esencialmente libre de componentes capaces de inactivar el catalizador.
- 50 8. Proceso según la reivindicación 1, donde el catalizador añadido en la fase (b) es un catalizador ácido.
9. Proceso según la reivindicación 8, donde el catalizador ácido tiene un rango pK<sub>a</sub> de 2-4.
- 55 10. Proceso según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, donde el catalizador ácido es seleccionado del grupo consistente en ácidos sulfónicos de hidrocarbilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>.
11. Proceso según la reivindicación 10, donde el catalizador ácido es ácido sulfónico de p-tolueno o ácido metansulfónico.
- 60 12. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 11, donde la fase (c) se realiza a una temperatura en el rango de 120 - 150°C.
- 65 13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 8 - 12, donde el agua formada se elimina de la mezcla reactiva por destilación.

14. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13, donde el catalizador es inactivado y/o eliminado mediante el lavado de la mezcla reactiva con agua.
- 5 15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 14, donde la separación durante la fase (e) comprende una etapa de lavado con agua.
16. Proceso según la reivindicación 15, donde el agua comprende el 10 - 30 % en peso de ácidos grasos libres de cadena corta, preferiblemente ácido acético.
- 10 17. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 14, donde la separación durante la fase (e) comprende una etapa de extracción de vapor.