

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 112**

51 Int. Cl.:

C07D 317/20 (2006.01)

C07D 317/24 (2006.01)

C07D 319/06 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C10L 1/185 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01)

C11C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.11.2013 E 13789285 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2917199**

54 Título: **Proceso para la fabricación de biocombustibles**

30 Prioridad:

09.11.2012 EP 12382441

20.08.2013 AR P013102941

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

13.07.2016

73 Titular/es:

**INSTITUT UNIV. DE CIÈNCIA I TECNOLOGÍA, S.A.
(100.0%)**

**C/ Àlvarez de Castro, 63
08100 Mollet del Vallès, Barcelona, ES**

72 Inventor/es:

**BYARRI FERRER, NATIVIDAD;
ESTÉVEZ COMPANYY, CARLES y
CASTELLS BOLIART, JOSEP**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 577 112 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 la fabricación de biocombustibles

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso de obtención simultánea de diferentes composiciones útiles como biocombustibles, en el que el proceso sintético se caracteriza por tener una economía de átomos del 100%.

10 Antecedentes de la invención

El mundo ha reconocido la imperiosa necesidad de desacoplar el crecimiento económico del impacto de los recursos naturales. En particular, Europa se propone aumentar la competitividad industrial reduciendo drásticamente el consumo ineficiente de materias primas y energía. El principio fundamental es desarrollar tecnologías y soluciones a través de la cadena de valor "hacer más con menos".

Los objetivos propuestos se indican a continuación:

1. Reducción del consumo de combustibles fósiles de hasta el 30% desde los niveles actuales hasta el 2030, combinando, por ejemplo la cogeneración calor-energía, intensificación de procesos, introducción de nuevos procesos de ahorro energético y la introducción progresiva de fuentes de energía renovables en el ciclo del proceso.

2. Antes del 2030, alcanzar una reducción de hasta un 20% en el consumo de materias primas no renovables respecto de los niveles actuales mediante el aumento de los rendimientos de transformación químicos y físicos y/o usando materias primas secundarias y renovables con ventajas probadas de sostenibilidad.

La fabricación tradicional del biodiesel es un área en el que estos principios son los más relevantes, ya que el biodiesel, junto con el bioetanol, es actualmente el biocombustible más importante en el mercado, y, adicionalmente, su fabricación es ineficaz en el aprovechamiento de materias primas ya que no todo el aceite de partida se convierte en biocombustible.

El proceso industrial para la producción del biodiesel implica actualmente la transesterificación de triglicéridos con un exceso de metanol en presencia de un catalizador para producir ésteres metílicos de ácidos grasos (el producto combustible deseado) y glicerina (un subproducto sin propiedades de combustible).

La ineficacia de las materias primas en un proceso de síntesis se cuantifica mediante la economía de átomos, un factor bien conocido que mide el porcentaje de la masa atómica de los materiales de partida que se incorpora en el producto final deseado de una reacción química, en este caso, los ésteres metílicos de ácidos grasos. La economía de átomos de un proceso de producción de biodiesel es del 90%, un valor inaceptable para un producto de alto consumo.

Por otro lado, la obtención del glicerol es un problema ya que existe una gran incertidumbre en el mercado secundario para grandes volúmenes de glicerol bruto procedente de la fabricación del biodiesel.

La baja economía de átomos junto con la incertidumbre del mercado del glicerol contribuye significativamente a disminuir la rentabilidad de las plantas de fabricación de biodiesel.

Los documentos US 6,890,364 B2 y US 2004/0025417 A1 de Delfort y colaboradores describen un proceso de producción de acetales de glicerol para ser usados en combustibles diesel. Los acetales, aditivos oxigenados, son reivindicados para reducir las emisiones de partículas de los motores diesel.

El documento US 5,917,059 de Bruchmann, así como los documentos US 6,713,640 y 6,548,681 de Miller y colaboradores, describen un proceso para la preparación de acetales.

El documento EP2476740 (A1) se refiere a un proceso para la preparación de una mezcla que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos y acetales con propiedades combustibles. La reacción se lleva a cabo en un reactor cerrado y comprende hacer reaccionar una mezcla, obtenida de la transesterificación parcial de un triglicérido con un alcohol de bajo peso molecular, que comprende glicerol, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, ésteres alquílicos de ácidos grasos y un exceso de alcohol, con un aldehído, cetona o diéter como agente de acetalización del glicerol, en presencia de un catalizador ácido sólido para formar una mezcla de éster alquílico de ácido graso y el acetal del glicerol para proporcionar la composición.

El documento WO2008/006860 describe la preparación de ésteres de ácidos grasos de glicerol formal mediante un proceso de transesterificación de triglicéridos o, alternativamente, mediante un proceso de esterificación de ácidos grasos obtenidos previamente de la hidrólisis de triglicéridos (escisión de grasas), con glicerol formal en presencia de un catalizador ácidos o básico.

Sin embargo, ninguno de estos documentos proporciona un proceso para obtener simultáneamente diversas composiciones que comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiesel), glicerol formal y el bioéster de éster de glicerol formal de ácidos grasos, a partir de aceites naturales (triglicéridos). La importancia de obtener glicerol formal se debe a dos factores: el primero es que el glicerol formal es el acetal de más bajo peso molecular que puede ser preparado a partir del glicerol; el segundo es que el glicerol formal constituye el material de partida para la preparación de ésteres de glicerol formal de ácidos grasos, un bioéster que contiene glicerol con propiedades combustibles similares al biodiesel. La posibilidad de obtener el glicerol acetal de menor peso molecular (glicerol formal) es extremadamente relevante para las propiedades combustibles de las composiciones de combustibles que pueden prepararse a partir de estos compuestos tal como ya se ha descrito en el documento EP 2049623.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso sintético flexible que transforme eficientemente triglicéridos y glicerol en una variedad de combustibles cuyas composiciones reales dependen de la selección específica de los materiales de partida y de las condiciones de reacción.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una gama de composiciones útiles como biocombustibles en el sector de la automoción y en aplicaciones industriales (por ejemplo, en calderas industriales).

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra las reacciones implicadas en el proceso de la invención (etapas A-B1/B2-C) para obtener las composiciones I, II y IV.

La Figura 2 muestra la reacción adicional (etapa D) para obtener las composiciones II y III.

La Figura 3 muestra todo el proceso descrito en el presente documento donde se indican las diferentes etapas y composiciones obtenidas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para obtener simultáneamente diversas composiciones que comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiesel), glicerol formal y el bioéster del éster de glicerol formal de ácidos grasos. La figura 3 muestra todo el proceso indicando las diferentes etapas y composiciones que se obtienen.

Dicho proceso comprende las siguientes etapas:

(A) Hacer reaccionar triglicérido, glicerol, preferiblemente glicerol que contiene agua, y dialcoximetano, preferiblemente dimetoximetano, en presencia de un catalizador ácido, preferiblemente en el que la relación molar del triglicérido con respecto a dialcoximetano es entre 1 a 6 y 1 a 30, en el que la relación molar de triglicérido con respecto a glicerol es entre 1 a 3 y 1 a 7 y en el que el dialcoximetano contiene de 3 a 9 átomos de carbono, formando así dos fases cuando la reacción ha finalizado.

Cabe indicar que en el contexto de la presente invención, cuando se menciona un intervalo numérico, por ejemplo "1 a 6", ambos extremos, por ejemplo "1" y "6" también están incluidos en dicho intervalo, así como cada una de las posibilidades individuales en el intervalo, por ejemplo "2", "3", "4", ó "5".

Preferiblemente dicho catalizador es líquido homogéneo, más preferiblemente ácido sulfúrico, o dicho catalizador es heterogéneo, preferiblemente una resina de intercambio iónico ácida.

Esta etapa (A) se lleva a cabo normalmente a alta temperatura, preferiblemente entre 55 y 85°C y más preferiblemente aproximadamente a 70°C para la catálisis homogénea y a 85°C para la catálisis heterogénea. El triglicérido a utilizar en esta etapa tiene un origen natural (plantas o animales) e incluye, pero sin limitarse a los mismos, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de coco, aceite de palma, grasas de vacas, pollos, etc., e incluso también se puede reutilizar aceite de freír usado.

La fase superior comprende una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos (éster metílico de ácido graso si se utiliza dimetoximetano en la etapa A), ésteres de glicerol formal de ácidos grasos y un exceso de dialcoximetano y alcohol alquílico (metanol si se ha utilizado dimetoximetano en la etapa A). La fase inferior comprende una mezcla de glicerol formal, exceso de glicerol y catalizador si se ha utilizado un catalizador homogéneo, en particular un catalizador polar (por ejemplo, ácido sulfúrico).

En consecuencia, si el dialcoximetano es dimetoximetano en la etapa (A), se obtienen ésteres metílicos de ácidos grasos y metanol en la fase superior junto con ésteres de glicerol formal de ácidos grasos y un exceso de dimetoximetano.

(B1) Separar, normalmente por destilación, el dialcoximetano y el alcohol alquílico de la fase superior, constituyendo los componentes restantes (ésteres alquílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos) la composición I.

5 El exceso de dialcoximetano y alcohol alquílico se reutiliza en el proceso. En particular, si el alcohol alquílico es metanol, éste puede utilizarse en la fabricación convencional de biodiesel o reciclarse en dimetoximetano a través de un proceso convencional en el cual el metanol es oxidado a formaldehído que, en una etapa posterior, experimenta una acetalización con el propio metanol produciendo nuevamente dimetoximetano.

10 Si es necesario, puede neutralizarse cualquier traza de ácido presente en dicha composición (A).

(B2) Separar, normalmente por destilación, el glicerol formal de la mezcla de glicerol no reaccionado y catalizador de la fase inferior (el catalizador sólo estaría presente si se ha realizado una catálisis homogénea) para obtener una composición II que comprende glicerol formal. La mezcla de glicerol no reaccionado y catalizador homogéneo puede reutilizarse en el proceso.

15 Esto es claramente una ventaja fundamental porque el glicerol formal tiene mucho mejores propiedades combustibles que el glicerol y, además, puede convertirse en éster de glicerol formal de ácidos grasos (ver etapa (D)).

20 Las etapas A-B1/B2 se muestran en la figura 1.

(C) En lugar de llevar a cabo la etapa (B1), los compuestos de la fase superior (ésteres alquílicos de ácidos grasos, ésteres de glicerol formal de ácidos grasos, dialcoximetano y alcohol alquílico) pueden reaccionar con una mezcla de alcohol alquílico y catalizador ácido homogéneo o heterogéneo para transformar los ésteres de glicerol formal de ácidos grasos en ésteres alquílicos de ácidos grasos. Posteriormente, la mezcla es neutralizada y el exceso de dialcoximetano y alcohol alquílico se extrae, por ejemplo, mediante decantación. Como resultado, se obtienen dos fases. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos resultantes se encuentran en la fase superior. El glicerol formal, un subproducto de esta reacción, permanece en la fase inferior y se aísla normalmente por destilación. Por consiguiente, a partir de esta etapa se obtiene una composición III que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos junto con una composición II que comprende glicerol formal.

25 Si el dialcoximetano es dimetoximetano en la etapa (C) y el alcohol alquílico es metanol, la fase superior comprenderá éster metílico de ácidos grasos (FAME) que es el constituyente fundamental del biodiesel comercial.

35 Preferiblemente, dicho catalizador ácido homogéneo es ácido sulfúrico y dicho catalizador ácido heterogéneo es una resina de intercambio iónico ácida.

(D) Llevar a cabo una reacción de transesterificación entre la composición I que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos o la composición III que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos y la composición II que comprende glicerol formal, en presencia de un catalizador de transesterificación para formar una composición que comprenden ésteres de glicerol formal de ácidos grasos (composición IV), preferiblemente en la que la relación molar entre los ésteres alquílicos de ácidos grasos y el glicerol formal es entre 1 a 1 y 1 a 5.

40 Preferiblemente, el catalizador de transesterificación es un alcóxido de titanio donde el grupo alcóxido contiene de 1 a 6 átomos de carbono.

45 La figura 2 representa la síntesis química de la etapa (D).

50 Si es necesario, se pueden añadir a los recipientes de reacción compuestos adicionales no reactivos (aditivos) de manera que las composiciones finales (I, II, III o IV) también pueden incluir dichos aditivos o se pueden añadir una vez se obtienen las composiciones finales. Entre los ejemplos de aditivos se incluyen, pero sin limitación a los mismos, uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en: antioxidantes, agentes para aumentar el número de octano, biocidas, agentes quelantes, detergentes, dispersantes, disolventes, inhibidores de la corrosión, inhibidores de la oxidación y mejoradores de cetano.

55 Las principales ventajas del proceso global son: 1) el proceso no genera ningún subproducto, 2) el proceso no genera agua, 3) el proceso puede integrarse fácilmente a las plantas de producción de biodiesel actuales y 4) de forma similar al biodiesel, el proceso usa cualquier fuente adecuada de triglicéridos, en particular semillas oleaginosas clásicas, pero también de cultivos no alimentarios, tales como *Jatropha Curcas* o grasas animales no comestibles, 5) permite la conversión de una planta convencional de producción de biodiesel para obtener FAME y glicerol formal en lugar de FAME y glicerol.

60 El proceso descrito en el presente documento, incluyendo todas las posibles realizaciones, se puede llevar a cabo como un proceso continuo o un proceso por lotes o discontinuo.

La presente invención también se refiere a los productos directamente obtenidos por el proceso descrito en la presente invención, es decir, la composición I (ésteres alquílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos), composición II (glicerol formal), composición III (ésteres alquílicos de ácidos grasos) y composición IV (ésteres de glicerol formal de ácidos grasos). Preferiblemente, los ésteres alquílicos de ácidos grasos son ésteres metílicos de ácidos grasos.

La presente invención también se refiere al uso de la composición I como biocombustible, por ejemplo como combustible de automoción o de calefacción.

La presente invención además se refiere al uso de la composición II como biocombustible en aplicaciones industriales, por ejemplo como combustible de calefacción.

La presente invención se refiere también al uso de las composiciones III o IV como biocombustible, por ejemplo como combustible de automoción o de calefacción.

Los siguientes ejemplos se ofrecen solamente con fines ilustrativos y de ningún modo pretenden limitar el alcance de la presente invención.

EJEMPLOS

Procedimiento para la obtención de las composiciones I y II.

Tal como se indica en la descripción anterior, cualquiera de los siguientes procesos puede contener aditivos adicionales tal como se ha descrito anteriormente.

Ejemplo 1. Catálisis homogénea.

Se añadieron 79,0 g de aceite de soja (0,093 mol, 1,000 eq.), 28,12 g de glicerol (99% glicerol p/p) (0,306 mol, 3,305 eq.) 105,78 g de dimetoximetano (1,390 mol, 15,03 eq.), y 6,32 g de ácido sulfúrico (0,064 mol, 0,697 eq.) a un reactor cerrado. La mezcla se agitó a 290 rpm y se calentó a 70°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C y 1,5 bar durante 10 horas. Se separaron dos fases mediante decantación. La fase superior que contenía el exceso de dimetoximetano, metanol y una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos se destiló a presión atmosférica. La fracción destilada a 42°C corresponde a dimetoximetano puro (82,40 g, 1,083 mol, 11,71 eq.) que se recicla en el proceso sin tratamiento adicional. Posteriormente, se obtuvo la fracción que destila a 65°C correspondiente a metanol puro (9,32 g, 0,291 mol, 3,145 eq.). La mezcla resultante después de la destilación de los compuestos volátiles se neutralizó con una solución acuosa de hidróxido potásico (10% p/p) para eliminar las trazas de ácido sulfúrico y a continuación se añadió agua. La mezcla se secó para obtener 90,69 g de un producto que contenía ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos (87:13 p/p) (Composición I). El glicerol formal de la fase inferior se destiló a presión reducida para obtener 25,75 g de una fracción que destila a 90°C correspondiente a glicerol formal (0,248 mol, 2,677 eq.) (Composición II). El residuo de la destilación que comprende glicerol no reaccionado (4,58 g, 0,050 mol, 0,538 eq.) y ácido sulfúrico es reutilizado en los siguientes lotes.

Ejemplo 2. Catálisis homogénea

Se añadieron 70,90 g de aceite de soja (0,083 mol, 1,000 eq), 31,91 g de glicerol (99% glicerol p/p) (0,347 mol, 4,177 eq), 165,84 g de dimetoximetano (2,179 mol, 26,24 eq), y 7,44 g de ácido sulfúrico (0,076 mol, 0,914 eq.) a un reactor cerrado. La mezcla se agitó a 290 rpm y se calentó a 70°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C y 1,5 bar durante 2 horas. Se separaron dos fases mediante decantación. La fase superior que contenía el exceso de dimetoximetano, metanol y una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos se neutralizó con una resina de intercambio iónico básica y se destiló a continuación a presión atmosférica. La fracción destilada a 42°C corresponde a dimetoximetano puro (122,37 g, 1,608 mol, 19,369 eq.) que se recicla en el proceso sin tratamiento adicional. Posteriormente, se obtuvo la fracción que destila a 65°C correspondiente a metanol puro (14,82 g, 0,462 mol, 5,571 eq.). La mezcla resultante se secó produciendo 90,25 g de un producto que contenía ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos (95:5 p/p) (Composición I). La fase inferior se destiló a continuación a presión reducida para obtener 33,71 g de una fracción que destila a 90°C correspondiente a glicerol formal (0,323 mol, 3,892 eq.) (Composición II). El residuo de la destilación que comprende glicerol no reaccionado (7,80 g, 0,085 mol, 1,021 eq.) y ácido sulfúrico es reutilizado en los siguientes lotes.

Ejemplo 3. Catálisis heterogénea

Se añadieron 143,60 g de aceite de soja (0,168 mol, 1,000 eq.), 46,24 g de glicerol (99% glicerol p/p) (0,503 mol, 2,989 eq.), 210,09 g de dimetoximetano (2,761 mol, 16,418 eq), y 17,66 g de una resina de intercambio iónico ácida a un reactor cerrado. La mezcla de reacción se agitó a 290 rpm y se calentó a 85°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 85°C y 1,5 bar durante 6 horas. El catalizador se filtró a continuación y la mezcla resultante se destiló a

presión atmosférica. La fracción destilada a 42°C corresponde a dimetoximetano puro (168,16 g, 2,210 mol, 13,141 eq.) que se recicla en el proceso sin tratamiento adicional. Posteriormente, se obtuvo la fracción que destila a 65°C correspondiente a metanol puro (14,36 g, 0,448 mol, 2,665 eq.). La mezcla resultante después de la evaporación de los compuestos volátiles se decantó formando dos fases. La fase superior que contenía la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos se sometió a un primer lavado con una solución acuosa de hidróxido de potasio (10% p/p) y un segundo lavado con agua. La mezcla se secó produciendo 155,81 g de un producto que contenía ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos (94:6 p/p) (Composición I). La fase inferior se destiló a continuación a presión reducida para obtener 54,28 g de una fracción que destila a 90°C correspondiente a glicerol formal (0,522 mol, 3,104 eq.) (Composición II). El residuo de la destilación que contiene glicerol no reaccionado (1,44 g, 0,016 mol, 0,093 eq.) es reutilizado en los siguientes lotes.

Ejemplo 4. Catálisis heterogénea

Se añadieron 141,80 g de aceite de soja (0,166 mol, 1,000 eq.), 44,95 g de glicerol (99% glicerol p/p) (0,489 mol, 2,943 eq.), 207,74 g de dimetoximetano (2,730 mol, 16,440 eq.) y 14,61 g de una resina de intercambio iónico ácida a un reactor cerrado. La mezcla de reacción se agitó a 290 rpm y se calentó a 85°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 85°C y 1,5 bares durante 5 horas. El catalizador se filtró a continuación y la mezcla resultante se destiló a presión atmosférica. La fracción destilada a 42°C corresponde a dimetoximetano puro (172,71 g, 2,270 mol, 13,668 eq.) que se recicla en el proceso sin tratamiento adicional. Posteriormente, se obtuvo la fracción que destila a 65°C correspondiente a metanol puro (14,61 g, 0,456 mol, 2,745 eq.). La mezcla resultante después de la evaporación de los compuestos volátiles se decantó formando dos fases. La fase superior que contenía la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos se sometió a un primer lavado con una solución acuosa de hidróxido de potasio (10% p/p) y un segundo lavado con agua. La mezcla se secó produciendo 145,91 g de un producto que contenía ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos (95:5 p/p) (Composición I). La fase inferior se destiló a continuación a presión reducida para obtener 51,05 g de una fracción que destila a 90°C correspondiente a glicerol formal (0,491 mol, 2,956 eq.) (Composición II). El residuo de la destilación que contiene glicerol no reaccionado (5,10 g, 0,055 mol, 0,334 eq.) es reutilizado en los siguientes lotes.

Procedimiento para la obtención de las composiciones II y III

Ejemplo 5.

Se añadieron 80,5 g de aceite de soja (0,09 mol, 1,0 eq), 25,9 g de glicerol (99% glicerol p/p) (0,28 mol, 3 eq), 215,3 g de dimetoximetano (2,82 mol, 30 eq), y 6,4 g de ácido sulfúrico a un reactor cerrado. La mezcla se agitó a 270 rpm y se calentó a 70°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 70°C y 1,5 bar durante 4 horas. Las dos fases obtenidas se separaron. La fase superior que contenía el exceso de dimetoximetano y metanol junto con una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos se calentó a reflujo junto con 30 g de una solución metanólica de ácido sulfúrico (5% p/p). Las dos fases se separaron. La fase superior se neutralizó usando resinas de intercambio iónico (forma básica). Después de la filtración, se destilaron el exceso de dimetoximetano y metanol obteniéndose 78,1 g de un producto que contenía ésteres metílicos de ácidos grasos (Composición III). El glicerol formal de la fase inferior se destiló para obtener 26 g de producto puro (Composición II). El residuo de la destilación que comprende glicerol no reaccionado y ácido sulfúrico se reutilizó en los siguientes lotes.

Procedimiento para la obtención de la composición IV

Ejemplo 6

Se añadieron glicerol formal (1354 g, 13,0 mol, 2 eq.) y ésteres metílicos de ácidos grasos (1900 g, 6,5 mol, 1 eq.) a un reactor dotado de un sistema de destilación al vacío. La mezcla se calentó a 100°C y se añadió isopropóxido de titanio. La mezcla de reacción se mantuvo a 100°C y a 10 mbar de presión durante 12 horas. El metanol destilado (190 g, 5,93 mol, 0,91 eq.) se recogió en un colector de destilación. Una vez terminó la reacción, el exceso de glicerol formal se destiló a una presión reducida de 20 mm Hg. La fracción que destila a 90°C corresponde a glicerol formal puro. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadió agua (190 g) y la mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos para hidrolizar el catalizador. El catalizador hidrolizado se separó por centrifugación y se lavó con hexano y posteriormente se evaporó a sequedad. El aceite naranja resultante se filtró a través de un filtro de 0,45 µm para obtener 1735 g de ésteres de glicerol formal de ácidos grasos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la obtención simultánea de diversas composiciones que comprenden ésteres alquílicos de ácidos grasos, glicerol formal y el bioéster de éster de glicerol formal de ácidos grasos, que comprende las siguientes etapas:
- 10 (A) hacer reaccionar triglicérido, glicerol, y dialcoximetano en presencia de un catalizador ácido homogéneo o heterogéneo, formando así dos fases, en las que la fase superior comprende una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, ésteres de glicerol formal de ácidos grasos y un exceso de dialcoximetano y alcohol alquílico, y la fase inferior comprende una mezcla de glicerol formal, exceso de glicerol y catalizador homogéneo si se ha utilizado un catalizador homogéneo en la reacción;
- 15 (B1) separar el dialcoximetano y el alcohol alquílico de la fase superior para obtener una composición que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos; o en lugar de (B1), la etapa (C) de hacer reaccionar los compuestos de la fase superior obtenidos según la etapa (A) con una mezcla de alcohol alquílico y catalizador ácido para obtener una composición que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos y una composición que comprende glicerol formal;
- 20 (B2) separar el glicerol formal del glicerol no reaccionado y el catalizador homogéneo si se ha utilizado un catalizador homogéneo en la etapa (A) de la fase inferior para obtener una composición que comprende glicerol formal;
- (D) llevar a cabo una reacción de transesterificación entre la composición obtenida en la etapa (B1) o la composición que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos obtenida en la etapa (C) y la composición que comprende glicerol formal obtenida en la etapa (C) en presencia de un catalizador de transesterificación homogéneo o heterogéneo para formar una composición que comprende ésteres de glicerol formal de ácidos grasos.
- 25 2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el glicerol utilizado en la etapa (A) contiene además agua.
3. Proceso, según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 2, en el que en la etapa (A) la relación molar del triglicérido con respecto a dialcoximetano es entre 1 a 6 y 1 a 30, la relación molar de triglicérido con respecto a glicerol es entre 1 a 3 y 1 a 7 y en el que el dialcoximetano contiene de 3 a 9 átomos de carbono.
- 30 4. Proceso, según cualquiera de la reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (A), si el dialcoximetano es dimetoximetano, se obtienen ésteres metílicos de ácidos grasos y metanol en la fase superior junto con ésteres de glicerol formal de ácidos grasos y un exceso de dimetoximetano.
- 35 5. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador ácido utilizado en la etapa (A) es un catalizador homogéneo que es ácido sulfúrico o un catalizador heterogéneo que es una resina de intercambio iónico ácida.
- 40 6. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura de reacción de la etapa (A) es entre 55 y 85°C.
7. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador de transesterificación utilizado en la etapa (D) es un alcóxido de titanio, en el que el grupo alcóxido contiene de 1 a 6 átomos de carbono.
- 45 8. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el exceso de dialcoximetano y alcohol alquílico de la etapa (B1) y el glicerol no reaccionado y el catalizador homogéneo, si se ha utilizado un catalizador homogéneo en la etapa (A), de la etapa (B2) se pueden reutilizar o reciclar en el proceso.
- 50 9.- Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que en la etapa (C) el alcohol alquílico es metanol y el éster alquílico de ácidos grasos es éster metílico de ácidos grasos si se ha utilizado dimetoximetano en dicha etapa (C) como reactivo.
- 55 10. Proceso, según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el catalizador ácido utilizado en la etapa (C) es un catalizador homogéneo que es ácido sulfúrico o un catalizador heterogéneo que es una resina de intercambio iónico ácida.
- 60

Figura 1

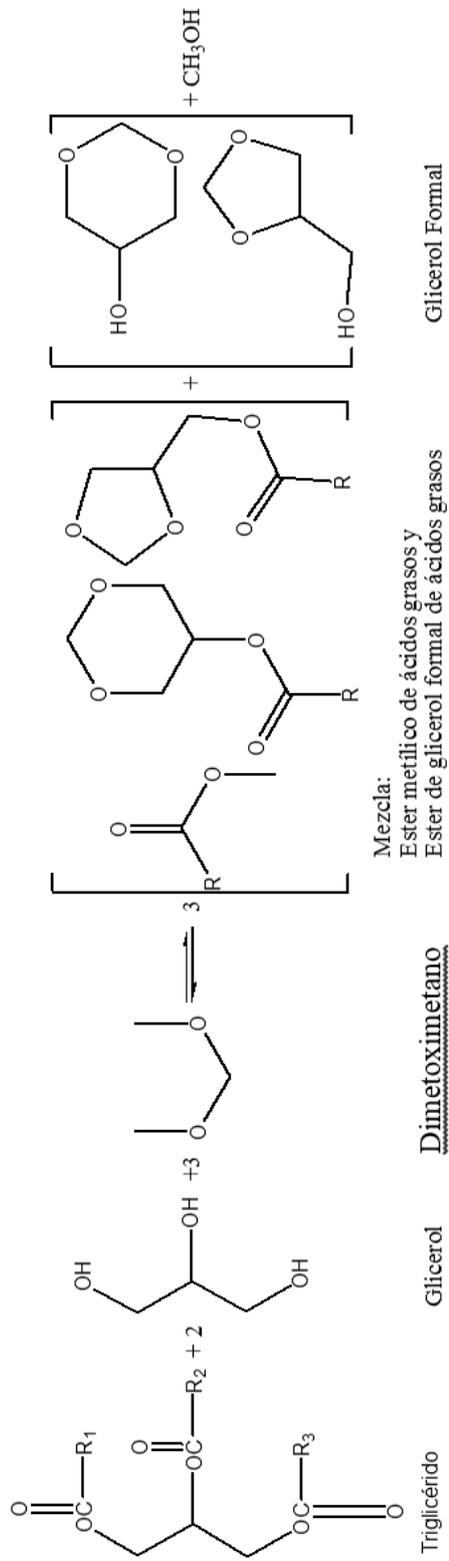
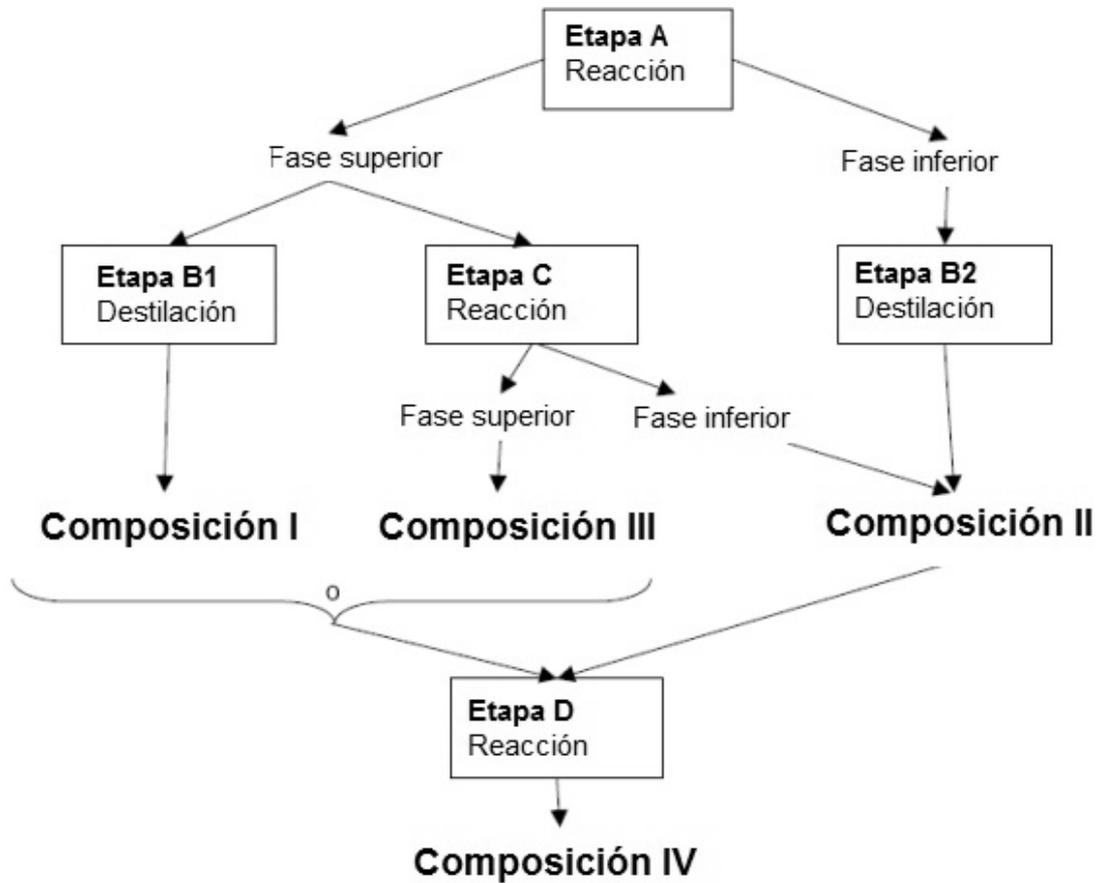


Figura 3



Composición I: Mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y ésteres de glicerol formal de ácidos grasos

Composición II: Glicerol formal

Composición III: ésteres alquílicos de ácidos grasos

Composición IV: ésteres de glicerol formal de ácidos grasos