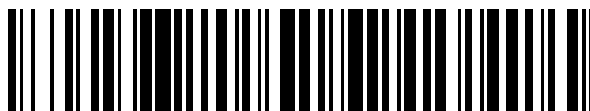


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 283**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 63/24 (2006.01)

C07C 69/52 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2001 PCT/AT2001/00320**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2002 WO0228811**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2001 E 01971467 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 1322588**

54 Título: **Método para la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos**

30 Prioridad:

05.10.2000 AT 20001699

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

07.12.2016

73 Titular/es:

**BDI - BIOENERGY INTERNATIONAL AG (33.3%)
Parkring 18
8074 Grambach/Graz , AT;
KONCAR, MICHAEL (33.3%) y
MITTELBACH, MARTIN (33.3%)**

72 Inventor/es:

**KONCAR, MICHAEL;
MITTELBACH, MARTIN;
GÖSSLER, HELMUT y
HAMMER, WILHELM**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 593 283 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 la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos mediante la transesterificación alcalina catalizada de una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos, en donde de una mezcla de reacción, en la que se lleva a cabo la transesterificación, se forman una fase éster, que contiene ésteres alquílicos de ácido graso y una fase de glicerol que contiene ácidos grasos, que se separan una de otra, y los ácidos grasos de la fase de glicerol se separan mediante tratamiento con un ácido, en donde se forma una fase de ácidos grasos que contiene ácidos grasos, ácidos grasos que se esterifican con un alcohol.

10 Mediante triglicéridos se entiende para los fines de la presente descripción y reivindicaciones de patente, ésteres de ácidos grasos superiores, saturados y/o insaturados con glicerol. Tales ésteres son, por ejemplo, grasas de origen vegetal o animal y también aceites de cocina usados y grasas de desecho. Sin embargo, muchas grasas de origen natural contienen también ácidos grasos libres en una cantidad más o menos grande. Por tanto, estas grasas son una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos libres, en donde el componente principal de esta mezcla generalmente son los triglicéridos.

15 Mediante transesterificación se entiende la alcoholisis de triglicéridos, es decir, la reacción con alcoholes, especialmente metanol y etanol, en donde a través de productos intermedios di y monoglicéridos se producen los monoésteres de ácidos grasos, así como glicerol.

20 Los ésteres de ácidos grasos, especialmente los ésteres metílicos, son productos intermedios importantes en la oleoquímica. Solo en Europa cada año se producen 200.000 toneladas de ésteres metílicos de aceites vegetales como materias primas sobre todo para tensioactivos. Además de esto, los ésteres metílicos de ácidos grasos tienen cada vez más significado como sustituto de carburante diésel.

25 Como catalizadores para la transesterificación se pueden usar catalizadores básicos (hidróxidos, alcolatos, óxidos, carbonatos de álcalis, intercambiadores de aniones), catalizadores ácidos (ácidos minerales, ácido p-toluenosulfónico, trifluoruro de boro, intercambiadores de cationes) y enzimas (lipasas). Hoy preferiblemente se usan en la mezcla de reacción catalizadores solubles. Estos forman una mezcla homogénea y garantizan velocidades de transformación rápidas y condiciones de reacción moderadas. Los catalizadores homogéneos más frecuentemente empleados son hidróxido de sodio y potasio, así como metilato de sodio, que disueltos en alcohol se mezclan con el aceite vegetal. Un método de este tipo se conoce del documento AT-B 386 222. La catálisis ácida produce temperaturas y presiones de reacción más altas y un proceso de reacción más complejo. Se conoce una transesterificación ácida del documento FR-A 85 02340.

30 La transesterificación con catálisis básica se lleva a cabo sin el uso de un solvente. La reacción empieza con un sistema bifásico de triglicéridos y alcohol, que durante el progreso de la reacción y formación de ésteres se produce una fase homogénea, que mediante la formación y separación de glicerol será bifásica otra vez.

35 En la alcoholisis de triglicéridos para la producción de ésteres de ácidos grasos con alcoholes monovalentes se produce como subproducto una fase rica en glicerol. Esta fase contiene además ácidos grasos, sales de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos. Para separar estos compuestos de ácidos grasos de la fase de glicerol, normalmente se trata con ácidos. Mediante este tratamiento se liberan los ácidos grasos de las sales de ácidos grasos. Los ácidos grasos, así como los ésteres de ácidos grasos mismos no son miscibles con glicerol y, por tanto, se depositan como una fase a partir de la fase de glicerol. Esta fase se denomina fase de ácidos grasos.

40 Un método del tipo mencionado anteriormente se infiere del documento EP-A 0 708 813. Este método anteriormente conocido utiliza la fase de ácidos grasos, esterificando los ácidos grasos contenidos en esta fase con un alcohol y los ésteres alquílicos de ácidos grasos obtenidos se añaden a otra reacción en la que ya se produce una transesterificación.

45 Como ya se ha mencionado, las grasas de origen natural contienen también ácidos grasos libres en una medida diferente. Cuanto mayor es esta proporción de ácidos grasos libres, menos triglicéridos están disponibles como materia prima para la transesterificación. A la inversa, el rendimiento en ésteres alquílicos de ácidos grasos se puede aumentar, si los ácidos grasos libres se esterifican en un paso separado, como es el caso en el anteriormente mencionado documento EP-A 0 708 813.

50 De Oleagineux, Vol. 40, No. 3, páginas 148-151 (1985) se conoce esterificar los ácidos grasos libres contenidos en la fase de ácidos grasos con mezclas que contienen etanol usando ácido sulfúrico como catalizador a ésteres etílicos, neutralizar el ácido sulfúrico con CaO, filtrar el sulfato de calcio formado, mezclar los ésteres obtenidos con un catalizador de transesterificación y con esta mezcla transesterificar una miscela rica en aceite. La miscela se obtiene mediante extracción de materias primas que contienen aceite o grasa y es, por tanto, una mezcla de medio de extracción y triglicéridos que se van a transesterificar. Este método es muy costoso y no es muy adecuado para transesterificar materias primas oleaginosas que contienen ácidos grasos libres.

La presente invención se plantea aquí y tiene como objeto proporcionar un método del tipo descrito anteriormente según el cual la fase de ácidos grasos sin tratar, es decir, sin purificación ni eliminación de ácido sulfúrico, se puede tratar posteriormente y según el cual materias primas con un contenido más alto en ácidos grasos libres también se pueden transesterificar.

El método según la invención se caracteriza en que la fase de ácidos grasos se mezcla con una mezcla adicional de triglicéridos y ácidos grasos y los ácidos grasos obtenidos en la mezcla obtenida se esterifican con un alcohol, en donde se obtiene una mezcla de esterificación, que contiene triglicéridos y ésteres alquílicos de ácidos grasos, mezcla de esterificación que se transesterifica con alcohol para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos adicionales, en donde la mezcla de triglicéridos y ácidos grasos que se mezcla con la fase de ácidos grasos tiene un contenido en ácidos grasos de al menos el 5% en peso.

Conforme al método según la invención, por tanto, los ácidos grasos contenidos en la grasa o aceite (es decir, la mezcla de triglicéridos y ácidos grasos) antes de la transesterificación verdadera se esterifican con un alcohol, en donde dicha esterificación se lleva a cabo en presencia de la fase de ácidos grasos de una transesterificación precedente, de modo que se esterifican no solo los ácidos grasos contenidos en la grasa que se va a transesterificar sino también los ácidos grasos contenidos en la fase de ácidos grasos añadida.

No se necesita purificar la fase de ácidos grasos de la transesterificación anterior y se puede añadir como tal, es decir, junto con exceso de metanol, a la grasa.

Si la grasa contiene una proporción muy alta de ácidos grasos libres, esta se puede esterificar al menos una vez más con alcohol después de la esterificación de la mezcla de esterificación obtenida antes de la transesterificación. De esta manera se puede reducir gradualmente el contenido en ácidos grasos libres, de modo que sea posible un rendimiento de ésteres alquílicos de ácidos grasos del 100%.

Una forma de realización preferida del método según la invención se caracteriza, por tanto, en que la mezcla de triglicéridos y ácidos grasos mezclada con la fase de ácidos grasos tiene un contenido en ácidos grasos de al menos el 10% en peso.

La esterificación se lleva a cabo, preferiblemente, con catálisis ácida.

En los métodos según la invención como alcoholes para la transesterificación y para la esterificación se usan preferiblemente metanol y etanol.

Se describe una forma de realización ejemplar de la invención aún más detalladamente con el siguiente ejemplo.

Ejemplo

1. Esterificación

En primer lugar, se mezclaron 1.000 g de aceite de cocina usado con un contenido en ácidos grasos libres del 7,15% para esterificar con 100 g de metanol y 7,0 g de H_2SO_4 (98%) y se sometieron a reflujo durante 2 horas. El sedimento se transfirió a un embudo separador y se separó en una fase acuosa (51,6 g) y una fase oleaginosa (1045,0 g).

2. Transesterificación

La fase oleaginosa se sometió a una transesterificación alcalina en dos pasos según el método descrito en el documento AT-B 386.222. Para ello, se mezcló la fase oleaginosa con un total de 192,2 g de metanol y 12,19 g de KOH y la fase de glicerol resultante se separó después de cada paso. De la fase de éster resultante (917,8 g) se eliminó el metanol (40,8 g) en un rotavapor, de modo que se obtuvieron 877,0 g de ésteres metílicos de ácidos grasos.

3. Formación de la fase de ácidos grasos

Las dos fases de glicerol obtenidas de la transesterificación (328,1 g) se llevaron a un valor de pH de aproximadamente 3 mediante la adición de 12,0 g de H_2SO_4 . Mediante esta acidificación se originaron a partir de los jabones de potasio existentes en la fase de glicerol ácidos grasos libres y sal de potasio, que estaba como fase sólida. La mezcla resultante se filtró y el filtrado se transfirió a un embudo de separación. Después de la separación de fases estaban presentes las siguientes cantidades: fase de ácidos grasos 103,5 g, fase de glicerol 200,2 g, residuo del filtro 32,8 g.

4. Esterificación

La fase de ácidos grasos así obtenida (103,5 g) se mezcló con 896,5 g de aceite de cocina usado con un contenido en ácidos grasos libres del 7,15% y para transesterificar se sometió a reflujo con 100 g de metanol y 7,0 g de H₂SO₄ (98%) y durante 2 horas. El sedimento se transfirió a un embudo separador y se separó en una fase acuosa (59,2 g) y una fase oleaginosa (1047,8 g). El contenido en ácidos grasos libres en el aceite totalizó el 0,98%.

5

5. Transesterificación

La fase oleaginosa se sometió otra vez a una transesterificación alcalina en dos pasos según el documento AT-B 386.222. Para ello, se mezcló la fase oleaginosa con un total de 190,8 g de metanol y 12,11 g de KOH y la fase de glicerol resultante se separó después de cada paso. De la fase de éster resultante (1.016,4 g) se eliminó el metanol (56,3 g) en un rotavapor, por lo cual quedaron 907,1 como fase éster pura.

10

6. Formación de la fase de ácidos grasos

Las fases de glicerol de la transesterificación (282,1 g) se juntaron y se llevaron a un valor de pH de aproximadamente 3 mediante la adición de 10,1 g de H₂SO₄. La mezcla resultante se filtró y el filtrado se transfirió a un embudo de separación. Después de la separación de fases estaban presentes las siguientes cantidades: fase de ácidos grasos 97,2 g, fase de glicerol 161,2 g, residuo del filtro 33,8 g.

15

La fase de ácidos grasos obtenida se puede mezclar de nuevo con aceite de cocina usado y usar para la producción adicional de ésteres metílicos.

20

REIVINDICACIONES

1. Método para la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos mediante la transesterificación catalizada por álcali de una mezcla de triglicéridos y ácidos grasos, en donde de una mezcla de reacción en la que se lleva a cabo la transesterificación, se forman una fase éster que contiene ésteres alquílicos de ácidos grasos y una fase de glicerol que contiene ácidos grasos, que se separan entre sí, y los ácidos grasos de la fase de glicerol se separan mediante tratamiento con un ácido, con lo que se forma una fase de ácidos grasos que contiene ácidos grasos, ácidos grasos que se esterifican con un alcohol,
- 5
- 10 **caracterizado en que**
- la fase de ácidos grasos se mezcla con una mezcla adicional de triglicéridos y ácidos grasos y los ácidos grasos contenidos en la mezcla resultante se esterifican con un alcohol, con lo que se obtiene una mezcla de esterificación, la cual contiene triglicéridos y ésteres alquílicos de ácidos grasos, mezcla de esterificación que se transesterifica con alcohol para formar ésteres alquílicos de ácidos grasos adicionales, en donde la mezcla de triglicéridos y ácidos grasos mezclada con la fase de ácidos grasos muestra un contenido en ácidos grasos de al menos el 5% en peso.
- 15
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado en que** antes de la transesterificación la mezcla de esterificación se esterifica una vez más con alcohol.
- 20
3. Método según la reivindicación 1, **caracterizado en que** la mezcla de triglicéridos y ácidos grasos mezclada con la fase de ácidos grasos muestra un contenido en ácidos grasos de al menos el 10% en peso.
- 25
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado en que** la esterificación se lleva a cabo con catálisis ácida.
- 30
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado en que** como alcohol para la transesterificación y para la esterificación se usa metanol o etanol.