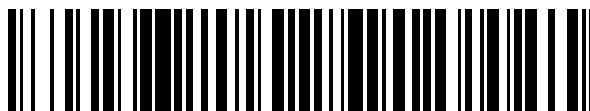


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 271**

51 Int. Cl.:

C07J 75/00 (2006.01)

C07D 311/72 (2006.01)

C07J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.11.2011 PCT/EP2011/069236**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2012 WO12059512**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2011 E 11784965 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2635592**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de fitosteroles y/o tocoferoles a partir de los residuos de una destilación de ésteres de aceites vegetales, de manera preferida a partir de los residuos de destilación procedentes de una transesterificación de aceites vegetales**

30 Prioridad:

03.11.2010 DE 102010050293

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

20.12.2017

73 Titular/es:

**VERBIO VEREINIGTE BIOENERGIE AG (100.0%)
Ritterstrasse 23
04109 Leipzig, DE**

72 Inventor/es:

**LEMP, JOACHIM;
BAADE, NICO y
PÖHLS, EMANUEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 647 271 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de fitosteroles y/o tocoferoles a partir de los residuos de una destilación de ésteres de aceites vegetales, de manera preferida a partir de los residuos de destilación procedentes de una transesterificación de aceites vegetales

El invento se refiere a un procedimiento para la obtención y purificación de fitosteroles y/o tocoferoles a partir de los residuos de una destilación de ésteres de aceites vegetales, de manera preferida a partir de los residuos de destilación procedentes de la transesterificación de aceites vegetales, de acuerdo con el prefacio de la reivindicación 1.

Hoy en día, las fuentes principales de fitosteroles son unos residuos procedentes de la elaboración de aceite de tall así como de materiales destilados de evaporadores procedentes de la refinación de aceites vegetales, existiendo ya algunas patentes de procedimientos sobre la base de estas materias primas. Otra fuente adicional, que apenas se ha explotado hasta ahora, para la obtención de fitosteroles y tocoferoles la constituyen los residuos de destilación procedentes de la producción de ésteres metílicos de aceites vegetales para el sector de empleo del gasóleo biológico (FAME). Se conocen correspondientemente pocos procedimientos.

Fundamentalmente, en el caso de los residuos de destilación procedentes de la preparación de ésteres metílicos de aceites vegetales se ha de tomar en cuenta que la matriz de ciertos componentes acompañantes e impurificaciones, que pueden repercutir de manera perturbadora sobre el procedimiento de obtención de esteroides y tocoferoles, en lo que respecta a los rendimientos y las purezas alcanzables, es otra distinta de la que se presenta en el caso de los materiales destilados de evaporadores. A modo de ejemplo, en este contexto se han de mencionar unos fosfátidos, unos componentes cromógenos, unos ésteres metílicos de ácidos grasos de cadenas largas enriquecidos y unos productos de polimerización procedentes de la destilación, que se reencuentran en el residuo. Por lo tanto, los procedimientos adaptados al tratamiento de materiales destilados de evaporadores no se pueden aplicar a los residuos de destilación con unos resultados satisfactorios.

En el documento de patente europea EP 0 656 894 B2 se describe un procedimiento, que hace posible la obtención paralela de unas fases que contienen esteroides o respectivamente tocoferoles a partir de unos residuos procedentes de la preparación del éster metílico de un ácido graso de colza (RME, acrónimo del alemán "Rapsölmethylester"). El procedimiento está caracterizado por una transesterificación de una etapa, catalizada en condiciones básicas, con 50 % en peso - 60 % en peso de un alcohol inferior, de manera preferida metanol, a unas temperaturas de 60°C - 90°C con 0,8 % en peso - 1,5 % en peso de un catalizador, de manera preferida metilato de sodio, seguida por una separación por destilación del alcohol en exceso, y una separación de la fase de glicerol que contiene el catalizador. Mediante una acidificación hasta el punto neutro y un subsiguiente lavado con agua, se eliminan los restos del catalizador y glicerol remanentes en la fase de ésteres, así como los jabones alcalinos que se han formado. A continuación, el éster alquílico se separa por destilación a partir de la fase de ésteres, que contiene esteroides y tocoferoles, A partir del residuo de destilación, los esteroides se pueden separar con respecto de los tocoferoles mediante una cristalización, y el material cristalizado de esteroides se lava con metanol.

La cristalización de los esteroides a partir de una matriz que está ampliamente exenta de ésteres alquílicos y alcoholes, unida a los no óptimos grados de conversión de los ésteres de esteroides en la transesterificación de una etapa, da lugar, no obstante, a unos rendimientos y unas purezas insuficientes de los esteroides obtenidos por medio de este procedimiento.

Un procedimiento descrito en los documentos de patentes europeas EP 1 179 535 (2001) así como EP 1 179 536 (2001) constituye un perfeccionamiento. Unos residuos ricos en esteroides, procedentes de la destilación de unos aceites transesterificados de procedencia vegetal (FAME), son sometidos a una transesterificación de dos etapas catalizada en condiciones básicas con alcoholes de cadena corta, de manera preferida metanol, a unas temperaturas situadas en el intervalo de 115°-145°C. En la primera etapa, con 0,5 % en peso - 1,8 % en peso de un catalizador y 5 % en peso - 40 % en peso de metanol se efectúa una amplia conversión química de los glicéridos parciales para dar ésteres alquílicos de ácidos grasos, mientras que en la segunda etapa en condiciones agudizadas con 1,8 % en peso - 6 % en peso de un catalizador y 40 % en peso - 80 % en peso de metanol, se efectúa la transformación de los ésteres de esteroides en esteroides libres y en ésteres alquílicos de ácidos grasos. Para el procedimiento de acuerdo con los mencionados documentos es característico, además, el hecho de que allí, después de cada etapa, el catalizador de carácter básico se neutraliza mediante adición de un ácido, el alcohol en exceso se evapora súbitamente y luego el catalizador y el glicerol de la reacción que se ha formado, tienen que ser separados mediante un lavado con agua. Además, el éster alquílico de ácido graso en la mezcla se tiene que retirar por destilación después de la primera etapa para realizar el aumento de la concentración de los esteroides en la mezcla. Los esteroides libres se separan por cristalización a continuación de la transesterificación mediante enfriamiento de la tanda a aproximadamente 20°C, y el material cristalizado obtenido de esta manera se purifica mediante un lavado con un disolvente que no se ha descrito más detalladamente. La pureza de los esteroides así obtenidos se indica como de > 90 %, pero a pesar de la devolución de las aguas madres, en el caso de la cristalización, el rendimiento, que es de algo más de 50 %, no es satisfactorio.

5 En los procedimientos que se han descrito en los documentos EP 1 179 535 y EP 1 179 536 es desventajoso, además, que el procedimiento requiere unas altas temperaturas de transesterificación, un reactor a presión, unos largos períodos de tiempo de reacción de más que 4 - 8 horas, unas altas adiciones dosificadas del alcohol y catalizador, una evaporación súbita y una nueva adición dosificada del alcohol, la adición de un ácido para neutralizar el catalizador, y una separación por destilación del éster alquílico de ácido graso - con el fin de añadirlo más tarde otra vez como un disolvente para la separación de fases / el apoyo de la cristalización. Todo esto condiciona unos altos costos de funcionamiento así como una costosa y complicada realización del procedimiento. Además de esto, el procedimiento no está concebido para una obtención paralela de una fase rica en tocoferoles.

10 Un concepto adicional y diferente del procedimiento se divulga en el documento EP 1 226 157 (2000). Después de una transesterificación de una etapa, catalizada en condiciones básicas, de un residuo de la destilación del éster metílico, sin ninguna etapa adicional de evaporación súbita o destilación, se efectúa una adición de agua al éster en crudo, que contiene correspondientemente todavía el catalizador y una cantidad de metanol que es necesaria para el procedimiento. Se forman dos fases, separándose la fase acuosa inferior, que contiene también metanol y el catalizador, y enfriándose luego la fase oleosa superior, que contiene el éster metílico así como unos esteroides libres y esterificados, a unas temperaturas situadas preferiblemente entre 1°C - 20 °C. Los cristales de esteroides, que se forman en este caso en la fase oleosa, son separados, y ellos son sometidos a una recrystalización en metanol así como a una subsiguiente desecación para realizar la purificación. La adición de agua en presencia de metanol debe de dar lugar a una pureza más alta de los esteroides obtenidos, la cual, sin embargo, a pesar de la recrystalización, no va más allá de un 70 %. Incluso cuando se antepone una separación, que es necesaria de acuerdo con el procedimiento de unos ésteres metílicos de ácidos grasos de alto punto de ebullición a partir de la tanda transesterificada con un contenido de ésteres metílicos de > 20 %, en este caso, la pureza de los esteroides no es superior a un 90 % ni el rendimiento es superior a un 70 %.

25 La adición dosificada de metanol de más que 100 % en peso, que es allí comparativamente alta, referida al residuo de la destilación, y la alta adición dosificada de agua de acuerdo con el procedimiento, de 55 % y más, referida a la cantidad de metanol que está presente en la tanda, que son necesarias allí, puesto que sino no se formaría ninguna fase pesada, conducen a altos costos de funcionamiento. De acuerdo con el procedimiento, la separación de la fase acuosa más pesada precede a la separación de los cristales de esteroides a partir de la fase oleosa, lo que requiere una adicional etapa de procedimiento. Las dos etapas de cristalización que son necesarias adicionalmente, a saber una separación previa de los ésteres metílicos que funden a altas temperaturas y una recrystalización del material cristalizado de esteroides, empeoran asimismo la economía del procedimiento. Además, este procedimiento tampoco está dirigido a la obtención paralela de tocoferoles.

35 En el documento de patente de los EE.UU. US 3.335.154 ya se informa acerca del efecto de la separación por cristalización de esteroides desde una matriz a base de un éster alquílico de ácido graso y un alcohol alquílico, a continuación de una esterificación catalizada en condiciones ácidas de unos materiales destilados de evaporadores procedentes de aceites vegetales mediante adición de una suficiente cantidad de agua y de un enfriamiento de la tanda hasta por debajo de 40°C. En una primera etapa de procedimiento se saponifican allí completamente los ácidos grasos que están presentes en el material de partida en común con los glicéridos parciales y los ésteres de esteroides, y las sales de metales alcalinos de ácidos grasos se disocian a continuación otra vez mediante adición de un ácido, con el fin de llevar a cabo entonces la esterificación catalizada en condiciones ácidas de los ácidos grasos liberados para dar ésteres metílicos. Los esteroides se separan por cristalización mediante la adición de 5 % en peso - 60 % en peso de agua a la tanda de reacción, y enfriamiento a una temperatura comprendida entre 0°C - 40°C. El material cristalizado se separa conforme al invento a partir de la suspensión y se purifica mediante un lavado con disolventes polares.

50 Mediante las etapas de saponificación/desdoblamiento de los jabones se evita la desventaja de la esencialmente peor cinética de reacción de una transesterificación catalizada en condiciones ácidas, en comparación con una transesterificación catalizada en condiciones básicas, a costa de un muy alto consumo de ácido/base conforme al invento (de 20 % en peso de una lejía de sosa al 50 %, y una correspondiente cantidad superior a la estequiométrica de HCl). Además, para la saponificación y la esterificación se emplea en total un 120 % en peso de metanol, referido al material de partida. Para los residuos de la preparación de ésteres metílicos de ácidos vegetales, que tienen por regla general sólo unas pequeñísimas cantidades de ácidos grasos, pero unos altos contenidos de ésteres metílicos, este procedimiento es costoso y antieconómico en comparación con la transesterificación catalizada en condiciones básicas.

60 El procedimiento allí descrito aprovecha el efecto de la separación facilitada de fases en una suspensión/emulsión a base de una fase acuosa, una fase de éster metílico y unos cristales de esteroides en el seno de un medio de carácter ácido, pero a pesar de todo la pureza de los cristales de esteroides no es suficiente ni siquiera después de un intenso lavado con unos disolventes polares, por lo cual, conforme al invento, se tiene que disponer a continuación una adicional recrystalización o respectivamente extracción del disolvente con hexano.

65 Además de esto, en el documento US 5.424.457 se describe un procedimiento más reciente para la obtención de esteroides partiendo de unos materiales destilados de evaporadores. Él está caracterizado por una trans-esterificación catalizada con un compuesto de alquil-estaño, en particular un óxido de dibutil-estaño, de los ésteres

de esteroides, de glicéridos parciales y de ácidos grasos con metanol a unas temperaturas de 150°C a 240°C, por ejemplo, a 200°C, mediando adición de glicerol, seguida de una separación por destilación y una filtración de la tanga a 100°C para la separación de los productos secundarios de la reacción o respectivamente de las porciones precipitadas de catalizadores. Después de la separación de la fase de glicerol, que contiene el catalizador, la fase de material filtrado remanente, que contiene los esteroides, se mezcla a 70°C por su parte con aproximadamente 16 % de una mezcla de metanol y agua (3:1). Mediando enfriamiento a 25°C, los esteroides se separan luego por cristalización en la matriz de un éster metílico, metanol y agua. El material cristalizado de esteroides se separa por filtración y se lava intensamente mediando redispersamiento con un disolvente, a saber con heptano enfriado a 5°.

Puesto que el procedimiento de acuerdo con el documento US 5.424.457, que parte de un material destilado de evaporadores como la materia prima que contiene esteroides, no está orientado a la integración en una instalación de gasóleo biológico, pasa a utilizarse un género de catalizador, que es desventajoso en la producción de FAME debido a los costos y a las condiciones de reacción. En particular, el problema expuesto en la patente, que consiste en una potencial carga por estaño del producto final, se opone a una utilización de los esteroides obtenidos mediante este procedimiento en el sector de los alimentos. Son desventajosas las grandes cantidades del disolvente enfriado, de más que 1.000 % referidas a los esteroides obtenidos, que son necesarias de acuerdo con el ejemplo de realización para el lavado del material cristalizado. La pureza de los esteroides, indicada como de 98 %, es digna de mención, pero las otras explicaciones muestran que los rendimientos conseguibles, en favor de unos bajos contenidos de estaño en el producto final, disminuyen manifiestamente hasta situarse por debajo de 70 %. Además se han de considerar como desventajosas la manipulación o respectivamente la evacuación de los productos de reacciones secundarias separados por filtración después de haber retirado el metanol en exceso, así como la fase de glicerol, que está fuertemente cargada por estaño.

El invento se basa en la misión de indicar un procedimiento sencillo y barato para la obtención de esteroides y/o tocoferoles libres, mediando evitación de las desventajas anteriormente mencionadas, en cada caso en una alta pureza y en cada caso en un alto rendimiento a partir de los residuos de destilación de una producción de gasóleo biológico (= producción de FAME), que se constituye de modo especialmente económico, por medio de pocas etapas de procedimiento y de la utilización de unas sustancias que son usuales como reaccionantes en instalaciones de FAME, y por consiguiente a través de una implementación plenamente establecida en una instalación de FAME.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

En particular, el problema se resuelve mediante un procedimiento para la obtención de fitosteroides y/o tocoferoles a partir de los residuos de una destilación de ésteres de ácidos grasos y/o aceites vegetales, de manera preferida a partir de los residuos de destilación de una transesterificación de aceites vegetales, en particular a partir de la preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos basada en aceites vegetales para el sector de empleo del gasóleo biológico (FAME), comprendiendo el procedimiento una transesterificación de dos etapas catalizada en condiciones básicas con una separación intercalada de la fase de glicerol, en donde

- en una primera etapa de transesterificación en condiciones básicas se lleva a cabo una conversión química por lo menos amplia de los glicéridos parciales que están contenidos en los residuos de destilación;
- a partir de una primera mezcla de reacción que resulta directamente de la etapa de transesterificación en condiciones básicas se separa la fase de glicerol y sin ninguna otra etapa adicional de procedimiento;
- en una segunda etapa de transesterificación en condiciones básicas se lleva a cabo una conversión química por lo menos amplia de los ésteres de esteroides que están contenidos en la mezcla de reacción.

De acuerdo con una forma de realización preferida y especialmente ventajosa del invento, después de la segunda etapa de transesterificación se efectúa además una adición de agua a la mezcla de reacción, con el fin de producir un sistema de múltiples fases. A continuación de esto, conforme al invento se lleva a cabo una separación simultánea o secuencial de las fases del sistema de múltiples fases en

- una fase que contiene esencialmente esteroides;
- una fase acuosa que contiene esencialmente glicerol y metanol; y
- una fase de ésteres metílicos que contiene tocoferoles; así como
- una obtención de fitosteroides a partir de la fase que contiene esteroides; y/o
- eventualmente una obtención de tocoferoles a partir de la fase de ésteres metílicos que contiene tocoferoles.

Un detalle esencial del invento reside en que el procedimiento conforme al invento, a partir de una transesterificación de dos etapas catalizada en condiciones básicas de un residuo de la destilación de ésteres metílicos de ácidos

grasos (= residuo de destilación FAME) procedente de la producción de un gasóleo biológico, con una separación intermedia de una fase de glicerol que resulta en el caso de la transesterificación, para la compleción de la conversión química de los glicéridos, se realiza en la segunda etapa de reacción sin que el metanol o el catalizador se tengan que retirar mediante una evaporación súbita, una destilación o un lavado.

5 Por consiguiente, conforme al invento y de manera ventajosa se puede elaborar ulteriormente una mezcla de reacción de la primera etapa de transesterificación de manera inmediata en una segunda etapa de transesterificación, realizándose que antes de una etapa, en la que se tienen que separar de todas formas las fases del sistema de múltiples fases generado conforme al invento, no es necesario retirar el metanol o el catalizador desde la mezcla de reacción. Con este modo de procedimiento, es posible conforme al invento, por consiguiente, no sólo trabajar muy económicamente y de manera sencilla, sino que los grados de conversión son adicionalmente tan buenos, que en el caso de un tratamiento ulterior de la mezcla de reacción se pueden alcanzar unos resultados no conseguidos hasta ahora en cuanto al rendimiento y la pureza.

15 La fase de glicerol que resulta después de la primera etapa de transesterificación, se puede aportar de manera ventajosa directamente a una obtención de glicerol, que se ha integrado en un proceso de producción de gasóleo biológico.

20 El procedimiento conforme al invento se lleva a cabo además de tal manera que la primera y/o la segunda etapa de transesterificación se lleva(n) a cabo a una temperatura situada en el intervalo de desde la temperatura ambiente (= 25°C) hasta 88°C, de manera preferida en el intervalo de desde 40°C hasta 75°C, y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 55°C hasta 70°C, así como además en particular a la presión normal. Esta forma de realización del invento hace posible una realización del procedimiento ahorradora de energía y barata, puesto que se evitan unos altos costos de calentamiento, y las respectivas reacciones de transesterificación se pueden llevar a cabo entre otras formas a la presión normal, de tal manera que conforme al invento se puede prescindir de unos caros reactores a presión así como de una generación y un mantenimiento complicada/o y cara/o de las temperaturas y presiones, tal como son necesarios en el estado de la técnica.

30 Además, la baja temperatura de reacción durante la primera y/o la segunda etapa(s) de transesterificación contribuye a una manifiesta reducción de los costos de funcionamiento, en comparación con los procedimientos conocidos, y por consiguiente, mejora decisivamente también la economía del procedimiento frente a la de los procedimientos usuales hasta ahora.

35 Otra ventaja de las transesterificaciones que se pueden llevar a cabo conforme al invento sin aplicar una presión, reside por añadidura en que también se pueden suprimir unas costosas medidas de seguridad, que son necesarias en el caso de la utilización de recipientes a presión, mediando aplicación del procedimiento conforme al invento, puesto que todos los trabajos se llevan a cabo a la presión normal o respectivamente atmosférica, así como, debido a las bajas temperaturas de reacción, de manera energéticamente eficiente y ahorrando tiempo.

40 Conforme al invento, la primera etapa de transesterificación se lleva a cabo con un contenido de un catalizador de carácter básico, de manera preferida de metilato de sodio, pero también, por ejemplo, de hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH), situado en el intervalo de desde 0,1 % hasta 0,3 %, de manera preferida en el intervalo de desde 0,18 % hasta 0,22 %, así como con un contenido de metanol situado en el intervalo de desde 12 % hasta 18 %, de manera preferida en el intervalo de desde 14 % hasta 16 %, y la segunda etapa de transesterificación se lleva a cabo con un contenido de catalizador situado en el intervalo de desde 0,5 % hasta 1%, de manera preferida en el intervalo de desde 0,6 % hasta 0,8 %, así como con un contenido de metanol situado en el intervalo de desde 20 % hasta 38 %, de manera preferida en el intervalo de desde 34 % hasta 36 %, en siendo normalizada la cantidad añadida de un catalizador de carácter básico en cuanto a una adición de metilato de sodio, y habiéndose de adaptar eventualmente en lo que respecta a una utilización de otros catalizadores de carácter básico. Debido a estas adiciones necesarias de catalizador y metanol, que son muy pequeñas en comparación con las de los procedimientos conocidos, a las etapas individuales de transesterificación, el procedimiento conforme al invento se puede realizar de manera especialmente barata y favorable para el reciclaje, puesto que por ejemplo solamente se tienen que aportar unas pequeñas cantidades de metanol a una recuperación de metanol. Por lo demás, el catalizador de carácter básico utilizado conforme al invento se puede emplear y reciclar totalmente sin problemas tanto desde el punto de vista del medio ambiente así como también de la industria alimentaria, en donde, de manera ventajosa, a diferencia de por ejemplo el documento US 5.424.457 precedentemente mencionado, no se ha de temer ninguna carga por metales pesados en los productos producidos, en este caso los fitosteroles y/o tocoferoles.

60 De acuerdo con una forma de realización preferida, al añadir agua, ésta se añade en una cantidad situada en el intervalo de desde 15 % hasta 25 %, de manera preferida de desde 18 % hasta 22 % y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 19,5 % hasta 20,5 %, en cada caso referida a la masa de una tanda global, con el fin de ajustar en particular una relación másica de esteroles : ésteres metílicos de ácidos grasos : metanol : agua de esencialmente 1 : 2,5 - 3 : 2,2 - 2,5 : 0,8 - 1,2.

65 La adición de agua a la mezcla de reacción, que se efectúa conforme al invento después de la segunda etapa de transesterificación, hace posible retirar ciertas sustancias de un modo especialmente sencillo, en particular desde

una fase que contiene esteroides de la tanda transesterificada, las cuales obstaculizarían una cristalización de los esteroides. Así, mediante la adición de agua, se separan el glicerol que está presente en la mezcla de reacción, el catalizador así como ciertas impurezas desde el residuo de destilación, siendo transferidas las mencionadas sustancias a la fase acuosa. El agua añadida, además de ello retira ampliamente el metanol desde la tanda de reacción, con lo cual disminuye fuertemente la solubilidad de los esteroides en la fase de ésteres metílicos, y éstos se separan por cristalización.

Además de esto, en el curso de la adición de agua a la mezcla de reacción se comprobó sorprendentemente, que al alcanzarse una determinada concentración de agua se puede observar una cristalización espontánea y muy completa de los esteroides ya a la temperatura de reacción, formándose al mismo tiempo un sistema de 3 fases, que se compone de una fase de ésteres metílicos de ácidos grasos, una fase de agua así como una fase de cristales de esteroides, aumentando la respectiva densidad de las tres fases en el orden de sucesión precedentemente mencionado. Así, se ha puesto de manifiesto que, en particular, la adición en la relación cuantitativa precedentemente mencionada de un esteroide : ésteres metílicos de ácidos grasos : metanol : agua, que es esencialmente de 1 : 2,5 - 3 : 2,2 - 2,5 : 0,9 - 1, es especialmente eficaz para conseguir una separación nítida de las tres fases, con lo cual se simplifica grandemente una elaboración ulterior de la mezcla de reacción, lo que repercute por su parte de una manera extremadamente positiva sobre la economía del procedimiento, en particular en lo que respecta a una conversión química que ahorre energía y tiempo, de los productos de partida, así como a una obtención de los fitosteroides y tocoferoles.

De acuerdo con otra forma de realización del invento, en el curso de la primera etapa de transesterificación, después de haber introducido en la mezcla el metanol y el catalizador, se añade glicerol en una proporción situada en el intervalo de 0,2 % a 7,2 %, de manera preferida en el intervalo de 0,5 % a 6,0 %, y de manera especialmente preferida en el intervalo de 1,0 % a 5,5 %, en cada caso referida a la masa de la tanda total. Mediante esta adición de glicerol a la tanda total se mejora la posterior separación de fases y las impurezas se descargan mejor de manera ventajosa en la pesada fase de glicerol.

Por lo demás, en el curso de una forma de realización preferida del invento, el residuo de destilación procedente de una transesterificación de aceites vegetales se ajusta mediante la adición de ésteres metílicos de ácidos grasos antes de las etapas de transesterificación primera y/o segunda de tal manera que, durante la transesterificación se garantice y mantenga una solubilidad de los esteroides, de tal manera que conforme al invento éstos no precipiten incontroladamente ya en el caso de las etapas de transesterificación primera y/o segunda, sino que permanezcan de manera controlada en la solución.

Además, los parámetros de la transesterificación, en particular la adición dosificada del catalizador de carácter básico, así como las temperaturas de reacción, se escogen conforme al invento de tal manera que se consiga una conversión química máxima de los glicéridos parciales o respectivamente de los ésteres de esteroides mientras que se protege ampliamente a los tocoferoles que están presentes en el residuo de destilación.

De acuerdo con otra forma de realización ventajosa, la mezcla de reacción, en particular después de la adición de agua en las relaciones másicas más arriba definidas, se homogeneiza mediante mezclado para dar una emulsión o respectivamente una suspensión. Mediante esta constante mezclado a fondo de la mezcla de reacción se evita una separación por sedimentación de los cristales de esteroides que ya se han formado después de la adición de agua, apoyándose mediante la homogeneización el proceso de cristalización de los cristales de fitosteroides y una formación de cristales optimizada para la elaboración ulterior.

Por lo demás, se ha acreditado como ventajoso enfriar la emulsión o respectivamente la suspensión homogeneizada a una temperatura situada en el intervalo de desde 5°C hasta 35°C, de manera preferida en el intervalo de desde 10°C hasta 30°C y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 15°C hasta 25°C, con lo cual se facilita manifiestamente una subsiguiente separación de las fases. Además de esto, la estructura cristalina de los deseados cristales de fitosteroides se puede mejorar manifiestamente mediante el respeto de un período de tiempo de maduración, lo que, a su vez, se hace apreciable positivamente sobre las mejoradas propiedades de filtración de los cristales y también sobre los rendimientos de cristales. El período de tiempo de maduración se sitúa conforme al invento en particular en el intervalo de desde 1 hora hasta 48 horas, de manera preferida en el intervalo de desde 2 horas hasta 36 horas y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 4 horas hasta 12 horas.

La separación de las fases se lleva a cabo conforme al invento mediante una centrífuga de filtro, de tamiz y/o decantadora, pasando a emplearse de manera preferida una centrífuga de filtro. Mediante el empleo de una centrífuga de filtro o decantadora se puede obtener prácticamente una torta de filtro con una humedad residual manifiestamente más baja, que la que sería posible por ejemplo en el caso de una filtración con diferencia de presiones.

Por lo demás, también es bien apropiado un decantador de 3 fases con el fin de separar el sistema de múltiples fases conforme al invento constituido a base de una fase que contiene esteroides, una fase que contiene glicerol y metanol así como una fase que contiene tocoferoles, resultando también la fase que contiene los cristales de esteroides, o respectivamente los cristales de esteroides, como la fase más pesada, y pudiéndose ésta separar o

respectivamente espesar previamente bien a través del decantador de 3 fases, mientras que, al mismo tiempo, la fase de ésteres metílicos de ácidos grasos y la fase acuosa que contiene glicerol y metanol se pueden obtener por separado.

5 La separación de los cristales de esteroides mediante una centrifuga de filtro, que trabaja de manera discontinua, ofrece en este caso además de ello la posibilidad de llevar a cabo un lavado de la torta precisamente a continuación de la filtración.

10 La fase que contiene esteroides, que tiene esencialmente cristales de esteroides, se lava en la evolución ulterior con metanol, estando situada la proporción de metanol en el intervalo de desde 50 % hasta 800 %, de manera preferida en el intervalo de desde 125 % hasta 700 % y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 125 % hasta 550 %, en cada caso referida a la masa de la fase de cristales de esteroides. Mediante la aplicación de este lavado con metanol, que se puede llevar a cabo fácilmente, es posible retirar unos restos eventualmente remanentes de las fases de ésteres metílicos de ácidos grasos y de agua, que posiblemente hayan quedado junto a los cristales de esteroides, y separar de este modo los cristales de esteroides eficientemente con respecto del líquido intersticial, que se compone de las fases de ésteres metílicos de ácidos grasos y de agua, y purificarlos de esta manera. El metanol de lavado, que resulta de este lavado con metanol, se puede aportar a continuación al proceso de la producción del gasóleo biológico sin ninguna purificación adicional, en particular sin ninguna rectificación.

20 Por lo demás, se divulga la aplicación de un procedimiento, que hace posible una producción de cristales de esteroides muy puros, debiéndose resaltar que este procedimiento de purificación divulgado es apropiado de manera sobresaliente explícitamente también de un modo general para la purificación de unas fases de cristales de esteroides y/o de cristales de esteroides.

25 Conforme a ello, al lavado con metanol se le puede anteponer opcionalmente también un lavado por desplazamiento en la torta de esteroides del filtro con ésteres metílicos de ácidos grasos, que son de manera preferida, pero no exclusiva, del mismo tipo del que procede el residuo de destilación, por lo tanto, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácidos grasos de colza, siempre y cuando que el residuo de destilación sea elaborado a partir de la producción de los ésteres metílicos de ácidos grasos de colza. Adicional o alternativamente, para tal lavado por desplazamiento se pueden utilizar también otros ésteres metílicos de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, los ésteres metílicos de los ácidos de aceites de soja y/o girasol, y/o coco y/o palma y/o semilla de algodón y/o germen de maíz, siempre y cuando que esto se desee. Una utilización de estos/as ésteres o de mezclas de estos ésteres puede ser ventajosa por ejemplo en lo que respecta a los aspectos de costos, pero también en lo que respecta a una ajustabilidad de las propiedades como disolventes de los ésteres metílicos de ácidos grasos que se emplean para el lavado por desplazamiento, por ejemplo, en lo que respecta a unas eventuales impurezas de las materias primas empleadas, condicionadas posiblemente por su procedencia. Mediante este precedente lavado por desplazamiento con ésteres metílicos, la calidad del material cristalizado, en particular su pureza y su color, se pueden mejorar manifiestamente aún más. En este caso, el éster metílico, que es más viscoso que el metanol, está en situación de desplazar al líquido intersticial remanente en el material cristalizado de esteroides, después de la filtración de la tanda de reacción y a las impurezas allí contenidas. Debido a la más pequeña polaridad del éster metílico, éste está en situación de disolver a determinadas impurezas que están adheridas a los cristales de esteroides, las cuales se pueden retirar solamente de un modo condicionado con el puro lavado con metanol. Por medio del breve período de tiempo de acción del lavado por desplazamiento, se pueden reducir a un mínimo las pérdidas de esteroides que se producen por una retrodisolución en el éster metílico.

45 El antes mencionado lavado por desplazamiento con unos ésteres metílicos se lleva a cabo de manera preferida con una relación cuantitativa situada en el intervalo de desde 15 hasta 500 %, de manera preferida en el intervalo de desde 75 % hasta 400 % y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 100 hasta 350 %, en cada caso referida a la masa de la fase de cristales de esteroides, con el fin de adaptar la pureza y el color de los cristales de esteroides a una medida deseada.

50 El material cristalizado de fitosteroides obtenido de esta manera se puede secar directamente a continuación del lavado con metanol, con el fin de obtener de esta manera un polvo capaz de corrimiento, que se pueda envasar sin ningún otro tratamiento, en particular sin la necesidad de una purificación o recristalización adicional.

55 Por consiguiente, el procedimiento conforme al invento, en contraposición a los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica, en el caso de la obtención de cristales de esteroides, se contenta sin ninguna purificación adicional en particular sin ninguna recristalización, lo que, a su vez, contribuye a la economía y a la eficiencia especiales del procedimiento conforme al invento en comparación con los procedimientos ya conocidos de acuerdo con el estado de la técnica.

60 Además de esto, mediante la utilización del procedimiento conforme al invento se pueden obtener unos fitosteroides a partir de los residuos de destilación de una transesterificación de aceites vegetales con una pureza de por encima de 95 % con unos rendimientos de por encima de 80 %, lo que sobrepasa manifiestamente a los procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica en lo que respecta tanto a la pureza como también al rendimiento.

65

En el curso de una obtención ulterior de tocoferoles a partir de la fase que contiene tocoferoles, la fase de ésteres metílicos de ácidos grasos del sistema de múltiples fases, que contiene los tocoferoles en una forma disuelta, se somete de manera preferida a una destilación para la separación de los ésteres metílicos, con lo cual es posible aumentar la concentración del contenido de tocoferoles en la fase de ésteres metílicos de ácidos grasos hasta por encima de 10 %, con el fin de hacer posible de esta manera una sencilla elaboración ulterior de los tocoferoles de un modo conocido.

En este contexto se ha mencionado, por añadidura, que los ésteres metílicos de ácidos grasos separados en el caso de la destilación precedentemente mencionada se pueden utilizar a su vez directamente para el ajuste de la consistencia del residuo procedente de la destilación del gasóleo biológico de acuerdo con una primera etapa opcional de procedimiento. Además de esto, es posible añadir directamente estos ésteres metílicos de ácidos grasos al material destilado obtenido en el caso de la destilación del gasóleo biológico, lo cual mejora aún más la rentabilidad del procedimiento conforme al invento. Tocante a esto se ha de indicar otra vez también que la fase acuosa que contiene glicerol y metanol puede ser aportada a una recuperación del metanol en una instalación de gasóleo biológico, siendo realizable el procedimiento de una manera muy sencilla y barata debido a la cantidad específicamente pequeña, de acuerdo con el invento, de la fase acuosa resultante. En este contexto es digno de mención además el hecho de que la adición dosificada de agua conforme al invento se escoge de tal manera que se formen unos cristales con un tamaño tal que ellos sean separables por deposición y/o filtrables de manera sencilla, conduciendo una más alta adición dosificada de agua a unos cristales más pequeños y por consiguiente más difíciles de separar por deposición o respectivamente filtrar. Una adición dosificada de menos cantidad de agua a la mezcla de reacción conduciría en contrapartida a una disminución de la densidad de la fase acuosa, lo que, por su parte, daría lugar a unos peores resultados en el caso de la separación de las fases, y por consiguiente, también a un peor rendimiento.

Por consiguiente, de manera ventajosa, el procedimiento conforme al invento es completamente implementable en un proceso para la producción de un gasóleo biológico, siendo necesarios solamente un catalizador, metanol y agua en unas cantidades manifiestamente más pequeñas en comparación con el actual estado de la técnica, lo que hace posible, por un lado, una realización más barata del procedimiento, y por otra parte, abarata una recuperación de metanol. Además de esto, en el caso del procedimiento conforme al invento no se necesitan ni una recristalización ni una recristalización renovada de los cristales de fitosteroles obtenidos, y también se puede prescindir del empleo como un medio de lavado, de unos disolventes que han de ser regenerados por separado, tales como p.ej. acetona, hidrocarburos, etc., resultando la cantidad del medio de lavado conforme al invento manifiestamente más pequeña que en el caso de otros procedimientos, y pudiéndose aprovechar ulteriormente el metanol de lavado utilizado otra vez de manera ventajosa directamente en un proceso para la producción de gasóleo biológico. Por lo demás, la tanda de cristalización se puede enfriar ciertamente a unas temperaturas hasta de 5°C: sin embargo, conforme al invento no es obligatoriamente necesario enfriar la tanda de cristalización a una temperatura situada por debajo de 20°C. Además de esto, a pesar de una proporción de ésteres metílicos de ácidos grasos de hasta 20 %, no es necesaria en la tanda transesterificada ninguna separación previa de los ésteres metílicos de alto punto de ebullición. Otra importante ventaja del procedimiento conforme al invento reside además en el sencillo empleo posible de un decantador de 3 fases, con el fin de separar los cristales de fitosteroles como la fase más pesada desde la mezcla de múltiples fases conforme al invento. Además de ello, es posible una obtención casi completa de los tocoferoles que están contenidos en el residuo de destilación.

Resumiendo, se puede constatar, por consiguiente que con ayuda del procedimiento conforme al invento, que está caracterizado en particular por una transesterificación de dos etapas catalizada en condiciones básicas con una separación por deposición de una fase de glicerol después de la primera etapa de transesterificación y una subsiguiente cristalización de los esteroides desde la mezcla de reacción mediando adición de agua, prescindiéndose de unas etapas de procedimiento intercaladas tales como una neutralización, una separación por destilación de los reaccionantes o respectivamente disolventes, y una separación por lavado del catalizador, y que por añadidura, con ayuda de una combinación de un lavado por desplazamiento de los ésteres metílicos seguido por un lavado con metanol de la torta del filtro que se compone de materiales cristalizados de esteroides, mediando respeto de determinados parámetros del procedimiento que se han mencionado precedentemente, es posible la obtención de fitosteroles y tocoferoles a partir de los residuos de destilación procedentes de una transesterificación de aceites vegetales, en particular procedentes de la producción, basada en aceites vegetales, de ésteres metílicos de ácidos grasos para el sector de empleo del gasóleo biológico con unas purezas y unos rendimientos no alcanzados hasta ahora. Por añadidura, el procedimiento conforme al invento, que se ha descrito precedentemente, permite la implementación completa en una instalación para la producción de FAME, pudiéndose emplear ventajosamente de modo óptimo como reaccionantes conforme al invento las sustancias usuales en instalaciones de FAME, por lo cual el procedimiento es especialmente eficaz y económico tanto desde unos puntos de vista económicos así como también bajo aspectos logísticos.

Otras formas de realización del invento resultan de las reivindicaciones subordinadas.

Seguidamente, el invento se ilustrará más detalladamente con ayuda de unos Ejemplos de realización.

1º Ejemplo de realización:

3.850 g de un residuo procedente de la destilación de ésteres metílicos de ácidos grasos de colza se mezclaron conforme al invento con 1.782 g de RME. El análisis de la tanda proporcionó unos contenidos de 21,73 % de ésteres de esteroides, 6,21 % de esteroides libres, 1,68 % de tocoferoles, 9,8 % de glicéridos y 44,17 % de ésteres metílicos.

La tanda se atemperó a 65°C y en una primera etapa de transesterificación se añadieron y entremezclaron 37,5 g de metilato de Na (una solución al 30 % en metanol), así como 818 g de metanol. Después de un período de tiempo de deposición de 50 minutos, se retiraron 301,2 g de una fase de fondo que contenía glicerol. El grado de conversión en el caso de los glicéridos parciales se situó por encima de 95 %.

Para la segunda etapa de transesterificación destinada a la transformación de los ésteres de esteroides en los esteroides libres, se añadieron 150,2 g de metilato de Na (una solución al 30 % en metanol) así como 1.865,6 g de metanol. La reacción se efectuó a 65°C durante 90 minutos.

A la tanda se le añadieron mediando agitación 1.126 g de agua, formándose unos cristales de esteroides. La suspensión se enfrió a 20°C mediando agitación y a continuación se sometió a una maduración a esta temperatura.

A continuación, la suspensión se filtró mediante una centrífuga de filtro, la torta formada se sometió todavía en la centrífuga a un primer lavado con 3,5 litros de un material destilado de RME, y a un segundo lavado con 10,4 litros de metanol. Después de la desecación de la torta del filtro húmeda con metanol, resultaron 908 g de un polvo de esteroides de color blanco con un contenido de esteroides de más que 98 %, lo que corresponde a un rendimiento (referido al contenido total de esteroides del residuo de destilación) de más que 82 %.

El material filtrado procedente de la filtración de la suspensión se separó automáticamente en una fase ligera, que contenía ésteres metílicos, esteroides y tocoferoles, y en una fase acuosa, que contenía metanol y el catalizador. También en la fase de lavado con RME estaban disueltos esteroides y tocoferoles, mientras que en la fase de lavado con metanol no era detectable nada de tocoferoles.

En las fases reunidas de ésteres metílicos se encontró un 87 % de los tocoferoles, que se habían detectado originalmente en el residuo de destilación de RME. Después de una destilación de las fases de ésteres metílicos se pudo obtener un residuo con un contenido de tocoferoles de 11 %, que es adecuado para la elaboración ulterior de los tocoferoles.

2º Ejemplo de realización:

A 3.119 g de un residuo procedente de la destilación de ésteres metílicos de ácidos grasos de colza se les añadieron y entremezclaron conforme al invento 2.324 g de RME. El análisis de la tanda proporcionó unos contenidos de 27,2 % de ésteres de esteroides, 5,17 % de esteroides libres, 1,12 % de tocoferoles, 8,14 % de glicéridos y 42,74 % de ésteres metílicos.

La tanda se atemperó a 65°C y en una primera etapa de transesterificación se añadieron y entremezclaron 36,3 g de metilato de Na (una solución al 30 % en metanol), así como 873,5 g de metanol. Después de un período de tiempo de deposición de 50 minutos, se retiraron 319,2 g de una fase de fondo, que contenía glicerol. El grado de conversión en el caso de los glicéridos parciales se situó por encima de 95 %.

Para la segunda etapa de transesterificación destinada a la transformación de los ésteres de esteroides en esteroides libres se añadieron 145,1 g de metilato de Na (una solución al 30 % en metanol) así como 1.995,7 g de metanol. La reacción se efectuó a 65°C durante 90 minutos.

A la tanda se le añadieron mediando agitación 1.208 g de agua, formándose unos cristales de esteroides. La suspensión se enfrió a 20°C mediando agitación y a continuación se sometió a una maduración a esta temperatura.

A continuación, la suspensión se filtró por medio de una centrífuga de filtro, la torta formada se sometió todavía en la centrífuga a un primer lavado con 2,4 litros de RME y a un segundo lavado con 10,4 litros de metanol. Después de la desecación de la torta del filtro húmeda con metanol, resultaron 956 g de un polvo de esteroides de color blanco con un contenido de esteroides de más que 98 %, lo que corresponde a un rendimiento (referido al contenido total de esteroides del residuo de destilación) de más que 80 %.

Siempre y cuando que se desee, la fase de ésteres metílicos que ha aumentado de concentración se puede utilizar ulteriormente dentro del marco de una transesterificación y una cristalización renovadas.

De acuerdo con otro ejemplo de realización ejemplificativo del procedimiento conforme al invento, en una primera etapa se ajusta la consistencia de un residuo de destilación procedente de la transesterificación de aceites vegetales para la producción de un gasóleo biológico mediante la adición de ésteres metílicos de ácidos grasos para una elaboración ulterior en una primera etapa de transesterificación, añadiéndose al residuo de destilación tanta cantidad

de ésteres metílicos de ácidos grasos que la solubilidad de los esteroides que están contenidos en el residuo de destilación permanezca conservada durante las siguientes transesterificaciones. Luego, en una primera etapa de transesterificación, con un contenido de 0,2 % del catalizador, a saber metilato de sodio, y 15 % de metanol, se lleva a cabo una conversión química de los glicéridos parciales procedentes del residuo de destilación, añadiéndose dosificadamente a esto después de la adición del catalizador así como de metanol, 1 % hasta 5 % de glicerol para mejorar la posterior separación de las fases. Como siguiente etapa, se separa la fase de glicerol que se ha formado en la mezcla de reacción, descargándose las impurezas, en particular los fosfátidos, en la fase de glicerol. A continuación de ello se lleva a cabo una segunda etapa de transesterificación con la mezcla de reacción remanente, estando contenidos en la mezcla de reacción ahora un 0,8 % de catalizador así como un 35 % de metanol, o eventualmente se complementan hasta alcanzarse estas proporciones. En este caso, no es necesaria una precedente separación del catalizador y del metanol después de la primera etapa de transesterificación. Después de la segunda etapa de transesterificación, que se lleva a cabo asimismo, al igual que la primera etapa de transesterificación, a una temperatura de 65°C, bajo la presión atmosférica, para dar a lugar a la cristalización de los fitosteroides que están contenidos en la mezcla de reacción, a la mezcla de reacción se le añade aproximadamente 20 % en volumen de agua, con lo que resulta un sistema de múltiples fases que se compone de una fase de cristales de esteroides, de una fase acuosa que contiene glicerol y metanol, así como de una fase de ésteres metílicos de ácidos grasos que contiene tocoferoles. A partir de este sistema de múltiples fases, se separan ahora los cristales de fitosteroides mediante una centrifugación así como una filtración de la suspensión, y se lavan con una cantidad ponderal de 1 a 3 veces mayor de los ésteres metílicos de ácidos grasos de colza dentro del marco de un lavado por desplazamiento, al que sigue otro lavado con metanol, y ciertamente en una cantidad ponderal de 2 a 5 veces mayor del material cristalizado. Después de este lavado con metanol, el material cristalizado se seca y se aporta a un envase. Una elaboración adicional de la mezcla de reacción remanente se efectúa mediante una separación de la fase acuosa así como de la fase de ésteres metílicos, destilándose la fase de ésteres metílicos para aumentar la concentración del tocoferol, y separándose ampliamente de esta manera los ésteres metílicos. La fase remanente de ésteres metílicos, que es rica en tocoferoles, se aporta luego a una elaboración ulterior y a una obtención de los tocoferoles.

En este contexto se ha de resaltar que todas las partes más arriba descritas, vistas por sí solas y en cualquier combinación, se reivindican como esenciales para el invento.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de fitosteroles y/o tocoferoles a partir de los residuos de una destilación de ésteres de aceites vegetales, de manera preferida a partir de los residuos de destilación procedentes de una transesterificación de aceites vegetales, en particular de la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos basada en aceites vegetales para el sector de empleo del gasóleo biológico (FAME),
caracterizado por que
 se lleva a cabo una transesterificación de dos etapas en condiciones básicas con una separación intercalada de la fase de glicerol,
 en donde
- en una primera etapa de transesterificación en condiciones básicas se lleva a cabo una conversión química de los glicéridos parciales que están contenidos en los residuos de destilación;
 - a partir de una mezcla de reacción directamente resultante de la primera etapa de transesterificación se separa la fase de glicerol;
 - y
 - en una segunda etapa de transesterificación en condiciones básicas se lleva a cabo una conversión química de los ésteres de esteroides que están contenidos en la mezcla de reacción.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
 que además está **caracterizado por que**
- se añade agua a la mezcla de reacción después de la segunda etapa de transesterificación para la producción de un sistema de múltiples fases;
 - las fases del sistema de múltiples fases se separan simultánea o secuencialmente en
 - una fase que contiene esencialmente esteroides;
 - una fase acuosa que contiene esencialmente glicerol y metanol;
 - una fase de ésteres metílicos que contiene tocoferoles;
 - se obtienen unos fitosteroides a partir de la fase que contiene esteroides; y/o
 - eventualmente se obtienen unos tocoferoles a partir de la fase de ésteres metílicos que contiene tocoferoles.
3. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que las etapas de transesterificación primera y/o segunda se llevan a cabo a una temperatura situada en el intervalo de desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 88 °C, de manera preferida en el intervalo de desde 40 °C hasta 75 °C y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 55 °C hasta 70 °C, así como además en particular a la presión normal o respectivamente atmosférica.
4. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 la primera etapa de transesterificación se lleva a cabo con un contenido del catalizador situado en el intervalo de desde 0,1 hasta 0,3 %, de manera preferida en el intervalo de desde 0,18 % hasta 0,22 %, así como con un contenido de metanol situado en el intervalo de desde 12 % hasta 18 %, de manera preferida en el intervalo de desde 14 % hasta 16 %, y la segunda etapa de transesterificación se lleva a cabo con un contenido del catalizador situado en el intervalo de desde 0,5 % hasta 1 %, de manera preferida en el intervalo de desde 0,6 % hasta 0,8 %, así como con un contenido de metanol situado en el intervalo de desde 30 % hasta 38 %, de manera preferida en el intervalo de desde 34 % hasta 36 %, en cada caso referido a la masa de la tanda total, utilizándose como catalizador un catalizador de carácter básico, por ejemplo metilato de sodio (metilato de Na), hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH).
5. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 al añadir agua, ésta se añade en una proporción situada en el intervalo de desde 15 hasta 25 %, de manera preferida en el intervalo de desde 18 % hasta 22 % y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 19,5 % hasta 20,5 %, en cada caso referida a la masa de una tanda total, en particular con el fin de ajustar una relación másica de ésteres de esteroides : ésteres metílicos de ácidos grasos : metanol : agua de esencialmente 1 : 2,5 - 3 : 2,2 - 2,5 : 0,8 - 1,2.
6. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 en el curso de la primera etapa de transesterificación, después de una adición de los componentes de transesterificación, se añade glicerol en una proporción situada en el intervalo de desde 0,2 % hasta 7,2 %, de manera preferida en el intervalo de desde 0,5 % hasta 6 % y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 1 % hasta 5,5 %, en cada caso referida a la masa de la tanda total.

7. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 la mezcla de reacción, en particular después de la adición de agua, se homogeneiza por mezclado, en particular por agitación, para dar una emulsión/suspensión.
- 5
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,
caracterizado por que
 la emulsión/suspensión se enfría a una temperatura situada por debajo de una temperatura de transesterificación, en particular a una temperatura situada en el intervalo de desde 5 °C hasta 35 °C, de manera preferida en el intervalo de desde 10 °C hasta 30 °C, y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 15 °C hasta 25 °C.
- 10
9. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones 7 u 8,
caracterizado por que
 la emulsión/suspensión se madura durante un período de tiempo de maduración que tiene una duración situada en particular en el intervalo de desde 1 hora hasta 48 horas, de manera preferida en el intervalo de desde 2 horas hasta 36 horas y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 4 horas hasta 12 horas.
- 15
10. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 la separación de las fases se lleva a cabo mediante una centrífuga de filtro, de tamiz y/o decantadora.
- 20
11. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 la fase que contiene esteroides contiene esencialmente cristales de esteroides, que se lavan con metanol en una proporción situada en el intervalo de desde 50 % hasta 800 %, de manera preferida en el intervalo de desde 125 % hasta 700 % y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 200 % hasta 550 %, en cada caso referida a la masa de la fase de cristales de esteroides, precediendo a este lavado con metanol opcionalmente un lavado por desplazamiento de los cristales de esteroides con ciertos ésteres metílicos, en particular con ésteres metílicos de aceites vegetales, tales como por ejemplo ésteres metílicos de los ácidos de aceites de colza y/o soja y/o girasol, y/o coco y/o palma y/o semilla de algodón y/o germen de maíz, con una relación cuantitativa situada en el intervalo de desde 50 % hasta 500 %, de manera preferida en el intervalo de desde 75 % hasta 400 % y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 100 % hasta 350 %, en cada caso referida a la masa de la fase de cristales de esteroides.
- 25
- 30
- 35
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11,
caracterizado por que
 los cristales de esteroides se secan inmediatamente después del lavado con metanol y a continuación de ello se envasan, en particular sin ningún otro tratamiento, tal como por ejemplo una purificación.
- 40
13. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 la fase que contiene esencialmente glicerol y metanol se aporta a una recuperación del metanol, y/o el metanol de lavado se aporta directamente a una instalación de gasóleo biológico.
- 45
14. Un procedimiento de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones,
caracterizado por que
 al residuo de destilación, antes de las etapas de transesterificación primera y/o segunda, se le añaden ésteres metílicos, a saber ésteres metílicos de ácidos grasos, que se separan preferiblemente por destilación a partir de la fase de ésteres metílicos que contiene tocoferoles.