

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 028**

51 Int. Cl.:

**C11C 3/00** (2006.01)

**C07J 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2008 PCT/FI2008/050439**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.01.2009 WO09010641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2008 E 08787712 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018 EP 2185673**

54 Título: **Procedimiento de transesterificación**

30 Prioridad:

**18.07.2007 FI 20070554**

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

**09.05.2018**

73 Titular/es:

**RAISIO NUTRITION LTD. (100.0%)**

**P.O. Box 101  
21201 Raisio, FI**

72 Inventor/es:

**EKBLOM, JARI;  
ORTE, JUHA y  
HAMUNEN, ANTTI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 667 028 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 de transesterificación

**Campo de la invención**

La invención se refiere a un nuevo procedimiento y dispositivo eficientes para aplicar la transesterificación.

**5 Antecedentes de la invención**

El método utilizado convencionalmente para preparar ésteres de ácidos grasos de esteroides vegetales y/o ésteres de ácidos grasos de estanol de plantas es un procedimiento discontinuo que consiste en mezclar el esteroide vegetal y/o el estanol vegetal y un éster alquílico de ácido graso o de una mezcla de ácidos grasos, típicamente un éster de ácido graso de metilo, en un reactor de tanque agitado, secar la mezcla usando temperatura elevada y vacío mientras se agita y añadir una cantidad suficiente de un catalizador de transesterificación a la mezcla seca. En la reacción de transesterificación, se producen el éster de ácido graso de esteroide y/o éster de ácido graso de estanol de planta (a menudo llamado únicamente éster de esteroide vegetal y/o éster de estanol de planta) y metanol. El metanol se elimina como vapor del reactor mediante vacío y se condensa y recoge en el sistema de vacío. La reacción continúa hasta que se consigue una conversión de reacción dirigida del éster de esteroide de la planta y/o del éster de estanol de la planta.

Un problema con el método de transesterificación de esteroide de planta y/o estanola de planta convencional es que después de que se ha añadido el catalizador de transesterificación, la formación de metanol ocurre en la etapa inicial de la reacción. Por lo tanto, una gran cantidad de metanol se vaporiza a través del volumen y se produce una espuma abundante en el entorno de la reacción cáustica. Una gran formación de espuma puede causar pérdidas de producto desde el espacio de cabeza del reactor a través de la línea de vacío (llamada en este documento "sobreespumante"). Para evitar tales pérdidas, la abundante espuma debe restringirse. Esto puede hacerse reduciendo la velocidad de reacción, lo que se puede lograr disminuyendo el vacío del sistema del reactor, regulando la agitación, usando una temperatura más baja y/o reduciendo la cantidad de catalizador. Todos estos cambios conducen a tiempos de reacción más largos y una menor capacidad de producción. También el control del procedimiento es exigente, es decir, se requiere mucha mano de obra en operaciones manuales o inversiones para la automatización de los procedimientos.

La formación de espuma durante la reacción de transesterificación reduce también la capacidad de producción debido a que el volumen del espacio de cabeza libre del reactor debe ser mayor para evitar que el reactor produzca demasiada espuma. Esto requerirá que solo se puedan usar tamaños de lotes operativos más pequeños ya que el volumen del reactor puede utilizarse solo parcialmente.

Además, el procesamiento por lotes requiere una cantidad elevada de catalizador de transesterificación con el fin de alcanzar un grado de esterificación suficientemente alto para cumplir el requisito para esteroides vegetales esterificados comerciales y/o estanoles de plantas esterificadas, típicamente un grado de esterificación de al menos 95%. En la técnica anterior, la cantidad de catalizador utilizado es de 0,2% a 1,2% en peso basado en la cantidad de esteroide vegetal y/o estanola vegetales en la alimentación. Típicamente es aproximadamente 0,3% en peso del esteroide de planta y/o estanola de planta. (p.ej. los documentos WO92/19640, WO98/06405 y WO99/56558).

Además, el uso de una gran cantidad de catalizador de transesterificación en la reacción hace que el paso de eliminación del catalizador sea más complicado. Cuanto mayor sea la cantidad de catalizador utilizado, más condiciones cáusticas se obtendrán cuando se destruya el catalizador. La desactivación del catalizador se realiza mediante la adición de agua o el uso de una solución ácida diluida que contiene ácido de una semana, tal como ácido cítrico, y se necesitan más si hay más catalizador que destruir. Además, se necesita una mayor cantidad de agente blanqueador. En combinación, todo esto causa costes de procesamiento más altos en los medios de mayor consumo de apoyos de procesamiento y un mayor tratamiento de residuos. Además, es un hecho conocido que el consumo de catalizador afecta directamente al rendimiento del producto, es decir, cuanto más catalizador se use, más producto se perderá en la corriente de residuos debido a la saponificación durante el tratamiento.

Un procedimiento por lotes para producir el éster de esteroide vegetal y/o el éster de estanol vegetal con un alto grado de esterificación requiere típicamente un largo tiempo de reacción en la escala de producción industrial (aproximadamente 2- 20 h dependiendo del tamaño del lote y del diseño del procedimiento). Un tiempo de reacción largo a temperaturas elevadas (aproximadamente 100-130°C) y el entorno cáustico expondrá los componentes de alimentación a la degradación, p. ej., la formación de ácidos grasos libres por hidrólisis y la isomerización de ácidos grasos (por ejemplo, la conjugación de dobles enlaces). Además, la necesidad de controlar la formación de espuma conduce a una concentración elevada de metanol en la mezcla de reacción, lo que da como resultado una reformación incrementada del éster del ácido graso de metilo porque la reacción es una reacción de equilibrio.

El principal problema en la transesterificación discontinua de esteroides vegetales y/o estanoles de plantas es, por lo tanto, el espumoso. Se ha demostrado que los inhibidores de espuma estáticos o giratorios o el uso de un antiespumante de calidad alimentaria tienen solo un efecto limitado para evitar la formación de espuma en esta aplicación de procedimiento. Un reactor discontinuo de bucle con circulación de reflujo a través de boquillas o discos

de distribución tiene algún efecto en la destrucción de la espuma, pero no evita el exceso de formación de espuma del reactor si ya se usa un alto vacío a una temperatura de reacción de 100-130°C en el comienzo de la reacción.

5 La interestratificación discontinua y continua de aceites y grasas comestibles se describe en J. Am. Oil Chemists' Soc, 55, 796-805 (1978), Sreenivasan, B., Interesterification of Fats. Aquí el método de interesterificación continua consiste en calentar el aceite a la temperatura de procesamiento deseada y secar el aceite por vacío en un secador de aceite para reducir el nivel de humedad a aproximadamente 0,01%. El sodio metálico se introduce en el aceite caliente seco como catalizador. La mezcla de catalizador en aceite se homogeniza para dispersar el catalizador y la mezcla se hace pasar luego a través de un reactor tubular. El tiempo de residencia se varía cambiando la longitud de la bobina del reactor. El catalizador se desactiva añadiendo agua en un mezclador, y el jabón y el aceite se separan por centrifugación. El aceite lavado se seca en un secador de aceite y se bombea a un tanque de almacenamiento. Sin embargo, este procedimiento no es adecuado para la fabricación de ésteres de ácidos grasos de esteroides de plantas y/o ésteres de ácidos grasos de estanol de plantas porque no hay medios para la eliminación del metanol volátil producido.

15 La patente de Estados Unidos 6713466 muestra que el éster de esteroide vegetal se puede fabricar usando óxido de calcio, hidróxido de calcio, una sal de calcio de un ácido carboxílico o hidróxido de magnesio como catalizador en un procedimiento de esterificación directa de esteroides usando ácidos grasos libres. La descripción trata del procesamiento por lotes convencional y se menciona la posibilidad de usar una combinación de un tanque agitado y un evaporador de película delgada, o un evaporador de película delgada con uno o más procesamientos a través del evaporador para eliminar el agua formada. El método del procesamiento descrito tiene la desventaja de que la temperatura de reacción necesaria es alta, p. ej. 190-230°C para lograr una conversión de reacción suficiente. Como también se menciona en el documento, ya existe un riesgo grave de deshidratación de los esteroides cuando se debe utilizar dicha temperatura alta. La alta temperatura expone la alimentación también a la formación de ácidos grasos trans, lo que disminuirá el valor nutricional del producto e incluso hará que sea imposible su uso en áreas de mercado donde los llamados alimentos funcionales tienen que estar libres de ácidos grasos trans. Además, el grado de esterificación del producto producido por el método descrito será bajo debido a que los catalizadores usados tienen una actividad demasiado baja. Por lo tanto, si se usan temperaturas de reacción más bajas, p. ej. 100-130°C prácticamente no habrá reacción. Además, el tiempo de reacción es bastante largo, p. ej., en los ejemplos 1-4, se describen experimentos a escala de laboratorio de 6-12 horas. Los costes de procesamiento del éster de esteroide vegetal producido por este método de esterificación se vuelven económicamente altos debido a los altos costes de energía por el largo tiempo de procesamiento y la alta temperatura necesarios. La reacción de esterificación mostrada por la Patente de EE.UU. 6713466, si se aplica a escala industrial, conduciría a tiempos de reacción y de elaboración incluso más largos en comparación con los experimentos a escala de laboratorio. Por lo tanto, desde el punto de vista práctico, la aplicación de esta reacción de esterificación conduciría a una operación a escala industrial con una economía deficiente. Además, el éster de esteroide vegetal obtenido sería de calidad nutricionalmente inaceptable.

35 Por lo tanto, se necesita un procedimiento mejorado para evitar los problemas mencionados con los métodos de esterificación descritos anteriormente.

### Sumario de la invención

40 La invención se basa en el sorprendente hallazgo de alimentar continuamente una mezcla de reacción que comprende esteroides y/o estanoles, una mezcla de ácido graso o un ácido graso en forma de un éster alquílico, típicamente un éster metílico de ácido graso, y un catalizador de transesterificación a través de un evaporador de película fina, dando como resultado una reacción de transesterificación eficiente. Este método de fabricación continuo conduce a un mayor rendimiento de producción y mejora la economía general de procesamiento al reducir el consumo de catalizador y aumentar el rendimiento del producto y, al mismo tiempo, mejorar la calidad del producto debido al tiempo de reacción acortado.

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de esteroide y/o estanol usando un procedimiento de transesterificación continuo. Para empezar, un esteroide y/o estanol y un éster de ácido graso de alquilo se secan a temperatura elevada y a presión reducida. Esto se realiza preferiblemente de forma continua. La reacción de transesterificación se lleva a cabo bombeando la alimentación seca continuamente y añadiendo, y preferiblemente mezclando, un catalizador de transesterificación continuamente en línea, transfiriendo continuamente la mezcla de reacción obtenida de reactivos y catalizador a través de un evaporador de película delgada que funciona a temperatura elevada y baja presión. La reacción de transesterificación da como resultado una transesterificación rápida, e incluso casi completa, mediante la eliminación efectiva del alcohol. El producto de reacción obtenido, principalmente esteroides vegetales y/o estanoles (grado de esterificación, por ejemplo, al menos 90%, preferiblemente al menos 95% y más preferiblemente al menos 98%) se trata para eliminar el catalizador y finalmente se refina, p.ej. por desodorización. Además, la eliminación y el refinado del catalizador, que incluyen el blanqueo y desodorización opcional, se realizan preferiblemente de forma continua.

60 La reacción de transesterificación puede iniciarse en una unidad previa al reactor en donde se elimina el alcohol volátil formado. También es posible recircular continuamente parte del producto del éster de ácido graso de esteroide/estanol recuperado del evaporador de película fina en el evaporador de película delgada o en la unidad

previa al reactor. Por medio de la unidad previa al reactor y/o la recirculación, se forma menos alcohol en el evaporador de película delgada y, por lo tanto, se reduce o incluso se elimina el posible problema de formación de espuma y salpicaduras en el evaporador de película delgada.

5 La presente invención también se refiere a un dispositivo para la preparación continua de un éster de ácido graso de esteroles y/o estanol.

#### Descripción detallada de la invención

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la preparación de un éster de ácido graso de esteroles y/o estanol mediante un procedimiento de transesterificación continuo, dicho procedimiento de preparación comprende proporcionar una mezcla de alimentación seca que comprende un esteroles y/o estanol y un éster de ácido graso alquílico, añadir un catalizador de transesterificación a la mezcla de alimentación seca para obtener una mezcla de reacción, alimentar continuamente la mezcla de reacción a un evaporador de película delgada donde tiene lugar la reacción de transesterificación, retirar continuamente el alcohol formado durante la reacción del evaporador de película delgada, y recuperar continuamente un producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol del evaporador de película delgada, y eliminar el catalizador del producto recuperado y, opcionalmente, refinar el producto recuperado, en donde la mezcla de reacción que entra al evaporador de capa delgada comprende una mezcla de reacción parcialmente transesterificada.

La adición del catalizador de transesterificación se hace más eficiente mezclando el catalizador de transesterificación en línea con la mezcla de alimentación seca.

20 Esta mezcla de reacción parcialmente transesterificada que entra en el evaporador de película delgada puede obtenerse alimentando continuamente la mezcla de reacción a una unidad previa al reactor en la que se inicia y/o mantiene la reacción de transesterificación y se elimina el alcohol durante la reacción.

25 La unidad previa al reactor puede comprender un separador de vapor y líquido tal como un tanque de expansión, separador de evaporación súbita, desgasificador, separador de ciclón, columna empacada o de bandeja o un reactor equipado con un agitador. Preferiblemente, la unidad previa al reactor es un tanque de expansión, separador de evaporación súbita, desgasificador, separador de ciclón, columna empacada o de bandeja, más preferiblemente es un tanque de expansión, separador de evaporación instantánea, desgasificador o separador de ciclón.

30 La presión de la mezcla de reacción entre la adición de catalizador y la unidad previa al reactor está preferiblemente en el intervalo de 10 a 1000 kPa, más preferiblemente de 50 a 500 kPa y la temperatura está preferiblemente en el intervalo de 100 a 170°C, más preferiblemente de 120 a 140°C. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción entre la unidad de adición del catalizador y la unidad previa al reactor es preferiblemente de 0,1 a 180 segundos, más preferiblemente de 0,2 a 60 segundos, y lo más preferiblemente de 0,5 a 30 segundos.

35 En caso de que no esté presente una unidad previa al reactor, la presión de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y el evaporador de película delgada está preferiblemente en el intervalo de 10 a 1000 kPa, más preferiblemente de 50 a 500 kPa, y la temperatura está preferiblemente en el intervalo de 100 a 170°C, más preferiblemente de 120 a 140°C. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción entre la adición de catalizador y el evaporador de película delgada es preferiblemente de 0,1 a 180 segundos, más preferiblemente de 0,2 a 60 segundos, y lo más preferiblemente de 0,5 a 30 segundos.

40 La mezcla de reacción parcialmente transesterificada que entra en el evaporador de película delgada también puede obtenerse combinando la mezcla de reacción con una parte recirculada continuamente del producto del éster de ácido graso de esteroles y/o estanol recuperado del evaporador de película delgada, y/o combinando la mezcla de alimentación seca con una parte continuamente recirculada del producto del éster de ácido graso de esteroles y/o estanol recuperado del evaporador de película delgada y añadiendo el catalizador a la mezcla de la mezcla de alimentación seca y la parte recirculada.

45 De acuerdo con la presente invención, también es posible tener tanto una unidad previa al reactor como la recirculación anterior. En ese caso, la parte recirculada continuamente del producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol puede combinarse con la mezcla de reacción antes y/o después de la unidad previa al reactor, y/o puede combinarse con la mezcla de alimentación seca, después de lo cual el catalizador se agrega para formar la mezcla de reacción parcialmente transesterificada antes de la unidad previa al reactor. Esta expresión que incluye tres "y/o" significa que el procedimiento según la invención puede contener una, dos o tres de las corrientes de recirculación mencionadas; antes de la unidad previa al reactor, después de la unidad previa al reactor y de la mezcla de alimentación seca.

50 En caso de que esté presente una unidad previa al reactor, la relación en peso de la parte recirculada del producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol a la mezcla de reacción nativa es preferiblemente de 0,01:1 a 10:1, más preferiblemente de 0,05:1 a 5:1, incluso más preferiblemente de 0,1:1 a 3:1 y lo más preferiblemente de 0,1:1 a 0,5:1 (peso/peso).

55

En caso de que no esté presente una unidad previa al reactor, la relación en peso de la parte recirculada del producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol a la mezcla de reacción nativa es preferiblemente de 0,1:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1, y lo más preferiblemente de 1:1 a 3:1 (peso/peso).

5 En un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un dispositivo para la preparación continua de un éster de ácido graso de esteroles y/o estanol mediante un procedimiento de transformación continua, comprendiendo dicho dispositivo:

medios para proporcionar una corriente continua de la mezcla de alimentación seca que comprende un esteroles y/o estanol y un éster de ácido graso de alquilo;

10 medios para la introducción continua de un catalizador de transesterificación en la mezcla de alimentación seca para obtener una mezcla de reacción;

medios para la alimentación continua de la mezcla de reacción en un evaporador de película delgada, estando equipado dicho evaporador de película delgada con medios de entrada para la introducción de la mezcla de reacción, primeros medios de salida para la extracción continua de un producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol del evaporador de película delgada y segundos medios de salida para la eliminación continua de componentes volátiles; y

15 medios para la regulación de la temperatura y la presión,

comprendiendo dicho dispositivo adicionalmente una unidad previa al reactor situada en la dirección de flujo antes del evaporador de película delgada, en donde la unidad previa al reactor es un recipiente de reacción que incluye medios para la eliminación de vapores, y en el que la unidad previa al reactor no contiene agitación mecánica y es un tanque de expansión, separador de evaporación instantánea, desgasificador, separador de ciclón, columna empacada o de bandejas.

20 El dispositivo de acuerdo con la invención puede incluir adicionalmente una unidad mezcladora en línea para mezclar el catalizador de transesterificación introducido con la mezcla de alimentación seca.

25 Preferiblemente, la unidad previa al reactor es un tanque de expansión, separador de evaporación instantánea, desgasificador, separador de ciclón.

Este dispositivo que incluye la unidad previa al reactor puede comprender adicionalmente medios para la recirculación continua de parte del producto del éster de ácido graso de esteroles y/o estanol retirado del evaporador de película delgada en cualquiera de los siguientes: la mezcla de reacción que entra en la unidad previa al reactor (5), la mezcla de reacción parcialmente esterificada que entra en el evaporador de película delgada (7) y la mezcla de alimentación seca, o cualquier combinación de las mismas.

Según otra realización, no de acuerdo con la invención, donde el dispositivo no incluye una unidad previa al reactor, el dispositivo comprende adicionalmente medios para la recirculación continua de parte del producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol extraído del evaporador de película delgada en la mezcla de reacción que entra al evaporador de película delgada y/o en la mezcla de alimentación seca.

35 El dispositivo de la invención puede comprender adicionalmente una unidad de eliminación de catalizador y una unidad de refinación.

El dispositivo de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente una unidad para el secado continuo de la mezcla de alimentación para proporcionar dicha corriente continua de mezcla de alimentación seca.

40 La expresión "esteroles y/o estanol" incluye todos los desmetil-, 4-monometil y 4,4'-dimetil-esteroles, así como las correspondientes formas de estanol hidrogenado. La expresión también incluye compuestos de tipo esteroles, es decir, alcoholes triterpénicos. Los esteroles más importantes son los desmetil esteroles, especialmente sitosterol, campesterol y estigmasterol, y los correspondientes estanoles sitostanol y campestanol. En esta memoria descriptiva, los esteroles y/o estanoles incluyen esteroles vegetales y/o estanoles de plantas, así como colesterol y/o colestanol.

45 El procedimiento de transesterificación según la presente invención utiliza como fuente de ácidos grasos ésteres de ácidos grasos de alquilo, a menudo llamados únicamente ésteres de alquilo, tales como ésteres de ácidos grasos de alquilo inferior que tienen una longitud de alquilo de C1-4, que incluyen ésteres de ácidos grasos de metilo, etilo, propilo o butilo o ésteres de ácidos grasos de alquilo superiores (C5-10) tales como ésteres de ácidos grasos de pentilo, hexilo y heptilo. Preferiblemente, los ésteres de ácidos grasos alquílicos a usar son ésteres de ácidos grasos C1-4 de alquilo inferior, más preferiblemente ésteres de ácidos grasos de metilo o etilo y, lo más preferiblemente, ésteres de ácidos grasos de metilo. En la reacción de transesterificación se obtiene un segundo producto de reacción alcanol, preferiblemente alcanol inferior C1-4, p. ej. se forma metanol a partir de los ésteres de ácidos grasos alquílicos además del primer producto de reacción, el éster de ácido graso de esteroles y/o estanol.

Por "ácido graso", en esta especificación, se entiende cualquier ácido carboxílico con una longitud de C2-24, preferiblemente una longitud de C12-20. Los ácidos grasos incluyen ácidos grasos saturados, monoinsaturados y/o poli-insaturados. El ácido graso puede ser un ácido graso individual o una mezcla de dos o varios ácidos grasos. Preferiblemente, se obtienen a partir de aceites y/o grasas de triglicéridos tales como aceites y/o grasas vegetales comestibles o aceites y/o grasas marinos comestibles. Preferiblemente, el ácido graso puede tener la composición de ácido graso de un aceite o grasa de triglicéridos o una mezcla de aceites y/o grasas de triglicéridos o puede ser una cierta fracción de los ácidos grasos de un aceite y/o grasa de triglicéridos. Preferiblemente, los ácidos grasos contienen una gran cantidad de ácidos grasos poli-insaturados, preferiblemente al menos 25%, más preferiblemente al menos 35% y lo más preferiblemente al menos 45% de ácidos grasos poliinsaturados del total de ácidos grasos.

En la reacción de transesterificación, el residuo de ácido graso se transfiere del éster del ácido graso de alquilo al esteroil y/o estanol para formar el éster del ácido graso de esteroil y/o estanol, mientras que el alcohol formado se elimina de manera eficaz.

Como catalizador en la reacción de transesterificación según la invención se usan metales alcalinos tales como alcoholatos de sodio o de metal alcalino. Preferiblemente, el catalizador es un alcoholato de metal alcalino y preferiblemente el alcoholato de metal alcalino es metilato de sodio o etilato de sodio. También se pueden usar alcoholatos de potasio. La cantidad de catalizador de transesterificación es típicamente de 0,01 a 2% en peso, más típicamente de 0,05 a 1% y lo más típicamente de 0,1 a 0,5% del peso del esteroil y/o estanol usado en la transesterificación. La cantidad de catalizador es típicamente menor que la necesaria en el procesamiento por lotes correspondiente, p. ej. de 0,01 a menos de 0,2% en peso, típicamente de 0,02 a 0,19% en peso, más típicamente de 0,05 a 0,18% en peso, aún más típicamente de 0,05 a 0,17% en peso, y lo más típicamente de 0,05 a 0,16% en peso del esteroil y/o estanol.

La unidad mezcladora de catalizador es preferiblemente un mezclador estático en línea o un mezclador accionado por motor tal como un mezclador de cuchillas o un mezclador de paletas. Al usar una unidad mezcladora de catalizador, el catalizador se distribuirá completamente en la alimentación seca. Preferiblemente, el catalizador se mezcla usando un mezclador estático.

Por grado de esterificación se entiende en este caso el % molar del éster de ácido graso de esteroil y/o estanol al esteroil y/o estanol total del producto después de la unidad previa al reactor o del producto recuperado del evaporador de película delgada.

La unidad previa al reactor de acuerdo con la invención es un recipiente de reacción que incluye medios para la eliminación de vapores. Los recipientes comerciales conocidos adecuados para esto son, por ejemplo, separadores de vapor y líquido, tales como tanques de expansión, separadores de evaporación instantánea, desgasificadores o separadores centrífugos de vapor y líquido, tales como separadores de ciclón. Estos están originalmente destinados a eliminar compuestos volátiles por la disminución de la presión y/o el aumento de la temperatura de un líquido. Esta unidad previa al reactor es de construcción muy simple y no contiene preferiblemente partes móviles, por lo que es una inversión económica, que tiene bajos costes de operación y necesidades de mantenimiento. Las columnas empacadas o de bandeja también pueden usarse como reactores previos. El reactor previo no contiene agitación mecánica. Al no tener agitación mecánica, se reduce la formación de espuma. Además, es obvio que un evaporador de película delgada no está incluido en la definición del reactor previo de acuerdo con la invención.

La forma del reactor previo de acuerdo con la invención es típicamente vertical, horizontal o esférica. El reactor previo está equipado con entradas de mezcla de reacción, salida de vapor y tuberías de salida de mezcla de reacción esterificada. Para lograr una velocidad de alimentación uniforme y una separación vapor-líquido superior, y adicionalmente para evitar la formación de espuma, la mezcla de reacción se transfiere típicamente a la sección superior del reactor previo por encima del nivel de líquido utilizando un distribuidor de alimentación. Se puede utilizar cualquier tipo de distribuidor de alimentación, tal como un distribuidor de paletas o de vapor, un distribuidor de anillo o disco, una bandeja de orificios o un distribuidor de orificios, una boquilla deflectora en V desnuda o redondeada, una tubería de escalera o un distribuidor pulverizador. En el caso de un reactor previo de tipo ciclón, la entrada de la mezcla de reacción se monta típicamente tangencialmente. Un extractor de neblina, también comúnmente denominado desempañador o eliminador de neblina, se instala preferiblemente dentro del reactor previo, típicamente entre la sección de entrada de alimentación y la salida de vapor, para eliminar la mezcla de reacción líquida y/o las gotas de la mezcla de reacción esterificada arrastradas en la corriente de vapor que fluye. La salida de la mezcla de reacción esterificada se instala típicamente en el fondo del reactor previo. Opcionalmente, el reactor previo de acuerdo con la invención puede incluir empaquetamientos estructurados o aleatorios, rompedores de vórtice, deflectores y/o dispositivos de medición tales como indicadores de temperatura, presión o nivel. Para evitar la evaporación súbita de los compuestos volátiles incluidos en la mezcla de reacción antes del reactor previo, la línea de la mezcla de reacción está equipada con una válvula de contrapresión, que está situada óptimamente cerca del reactor previo. Un reactor en funcionamiento continuo equipado con un agitador también se puede usar como reactor previo, pero es más costoso de comprar y mantener debido a una construcción más compleja. En los tipos de reactores previos mencionados, el tiempo de residencia de la mezcla de reacción puede ajustarse regulando la cantidad de la mezcla de reacción alimentada en la unidad previa al reactor y/o mediante el volumen del recipiente.

Preferiblemente, la unidad previa al reactor según la invención funciona al vacío y está equipada preferiblemente con un sistema de calentamiento para compensar la eliminación de calor debido a la destilación del alcohol volátil. Se

puede añadir opcionalmente un gas inerte tal como nitrógeno en la mezcla de reacción para ayudar a la eliminación del alcohol volátil. El tamaño de la unidad previa al reactor debe diseñarse en función de la capacidad de producción objetivo, de modo que el vapor del alcohol evaporado se pueda evacuar sin un aumento significativo de la presión en el sistema.

- 5 Preferiblemente, la presión operativa en la unidad previa al reactor debería ser como máximo 95 kPa, más preferiblemente como máximo 10 kPa y lo más preferiblemente como máximo 3 kPa. Preferiblemente, la temperatura de funcionamiento en la unidad previa al reactor está en el intervalo de 90 a 200°C, más preferiblemente de 100 a 170°C y lo más preferiblemente de 110 a 150°C. Un tiempo de residencia típico de la mezcla de reacción en la unidad previa al reactor es de 0,1 a 300 segundos, más típicamente de 0,2 a 180 segundos y lo más típicamente de 0,5 a 60 segundos. El grado de esterificación alcanzado en la unidad previa al reactor según la invención varía típicamente de 5 a 94%, más típicamente de 10 a 90%, incluso más típicamente de 15 a 85%, aún más típicamente de 20 a 80% y lo más típicamente de 30 a 70%.

- 10 El evaporador de película delgada según la invención puede ser un evaporador de película descendente, un evaporador de película seccionada, un evaporador de corto recorrido o cualquier otro posible evaporador que forme películas delgadas.

En caso de que no esté presente una unidad previa al reactor, en una realización no de acuerdo con la invención, para evitar la evaporación instantánea de los compuestos volátiles incluidos en la mezcla de reacción antes del evaporador de película fina, la línea de la mezcla de reacción normalmente está equipada con una válvula de contrapresión, que se ubica óptimamente cerca del evaporador de película delgada.

- 15 Se puede añadir opcionalmente un gas inerte, tal como el nitrógeno, a la mezcla de reacción para ayudar a la eliminación del alcohol volátil en el evaporador de película delgada.

- Preferiblemente, la presión operativa en el evaporador de película delgada debería ser como máximo 95 kPa, más preferiblemente como máximo 10 kPa y lo más preferiblemente como máximo 3 kPa. Preferiblemente, la temperatura operativa en el evaporador de película delgada está en el intervalo de 90 a 200°C, más preferiblemente de 100 a 170°C y lo más preferiblemente de 110 a 150°C. Un tiempo de residencia típico de la mezcla de reacción en el evaporador de película delgada es de 0,1 a 180 segundos, más típicamente de 0,2 a 60 segundos y lo más típicamente de 0,5 a 30 segundos.

- 20 La relación molar del reactivo de esteroles y/o estanol respecto al reactivo de ácido graso de alquilo está preferiblemente en el intervalo de 1:0,95 a 1:3, más preferiblemente de 1:0,97 a 1:2, y lo más preferiblemente de 1:0,99 a 1:1,5.

El grado de esterificación conseguido usando una unidad previa al reactor en combinación con un evaporador de película delgada típicamente varía de 75 a 100%, más típicamente el grado de esterificación es al menos 85%, aún más típicamente al menos 95%. Se puede obtener fácilmente un grado de esterificación de al menos 98%.

- 25 La unidad previa al reactor y el evaporador de película delgada de acuerdo con la invención pueden estar hechos de equipos separados u opcionalmente estos se combinan en uno.

- 30 El sistema de vacío del procedimiento de transesterificación según la invención contiene típicamente tuberías de la unidad previa al reactor, si se usan, y del evaporador de película delgada para eliminar el segundo producto de reacción, el alcohol, un condensador para el alcohol y equipos de vacío convencionales. Se puede usar cualquier equipo de vacío, tal como una bomba de anillo de agua, una bomba de paletas rotatoria, o eyectores de vacío o cualquier combinación de los mismos. El sistema de vacío puede compartirse tanto con la unidad previa al reactor como con el evaporador de película fina, o ambos equipos pueden tener sistemas de vacío separados. El tamaño y la capacidad del sistema de vacío deben diseñarse en función de la capacidad de producción específica y la presión de operación para que el vapor del alcohol evaporado se pueda evacuar sin un aumento significativo de la presión en el sistema. El alcohol formado se recoge de la unidad previa al reactor y del evaporador de película delgada y se condensa antes o después del equipo de vacío.

El procedimiento de transesterificación continuo según la invención y el dispositivo para llevar a cabo el procedimiento se describen a continuación con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La figura 1 muestra esquemáticamente un dispositivo de acuerdo con una realización de la invención, y

- 35 La figura 2 muestra esquemáticamente un dispositivo de acuerdo con otra realización no de acuerdo con la invención.

Con referencia a la Fig. 1, el reactivo de esteroles y/o estanol 1 y el reactivo del éster de ácido graso de alquilo 2 (preferiblemente, el éster metílico de ácido graso) se mezclan usando una relación de 1:0,95 a 1:3, más típicamente de 1:0,97 a 1:2 y más típicamente de 1:0,99 a 1:1,5 (mol/mol) del éster del ácido graso de esteroles y/o estanol al alquilo. Preferiblemente, esta relación se fija en un procedimiento de funcionamiento estacionario. Esta mezcla se llama en este caso alimentación. La alimentación se seca luego usando agitación, vacío y una temperatura de, p. ej.

100-130°C para eliminar la humedad de manera óptima a un nivel de menos de 0,01% en peso. Preferiblemente, la mezcla de los componentes de alimentación se realiza continuamente en línea, típicamente dentro de la relación fija, la alimentación se calienta para disolver totalmente esteroides y/o estanoles y el secado de la alimentación disuelta se realiza continuamente, p. ej. en una unidad secadora 4 (temperatura preferiblemente 100-150°C, más preferiblemente 100-130°C y presión preferiblemente menor que 5 kPa, lo más preferiblemente menor que 3 kPa). La alimentación se bombea o rocía en la secadora, los compuestos volátiles tales como el agua residual se evaporan y la alimentación seca resultante se bombea desde el fondo de la secadora 4.

El catalizador de transesterificación 3 se añade continuamente en línea a la corriente de alimentación seca preferiblemente utilizando una relación de dosificación proporcional de catalizador a esteroles y/o estanoles. Preferiblemente, el catalizador se mezcla adicionalmente en una unidad mezcladora, p. ej., utilizando un mezclador estático en línea o un mezclador accionado por motor, tal como un mezclador de cuchillas o un mezclador de paletas (no mostrado en las figuras) para distribuir el catalizador completamente en la alimentación seca. Preferiblemente, el catalizador se mezcla usando un mezclador estático. Si se usa un catalizador en forma de polvo, preferiblemente se dispersa o disuelve en un disolvente adecuado tal como un alcohol inferior o éster de ácido graso de alquilo para permitir la dosificación precisa del catalizador, p. ej., mediante una bomba dosificadora

Después de mezclar el catalizador con la alimentación seca, la mezcla de reacción resultante se bombea más a través de la línea de proceso. La línea de proceso entre el mezclador de catalizador y el reactor previo 5 está dimensionada de manera que permita que comience la reacción de transesterificación. Un tiempo de residencia típico de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y el reactor previo (es decir, la entrada del reactor previo) es de 0,1 a 180 segundos, más típicamente de 0,2 a 60 segundos y lo más típicamente de 0,5 a 30 segundos. Una presión típica de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y el reactor previo es de 10 a 1000 kPa, preferiblemente de 50 a 500 kPa y la temperatura es de 100 a 170°C, preferiblemente de 120 a 140°C.

En este método de procesamiento mejorado que utiliza tanto una unidad previa al reactor 5 como un evaporador de película delgada 7, la mezcla de reacción se transfiere a una unidad previa al reactor que funciona como un recipiente de reacción que también evapora el alcohol volátil formado. El alcohol se transfiere a través de la salida de vapor previa al reactor 6 y se recoge a través del sistema de vacío después de la condensación. La velocidad de reacción del éster de esteroles y/o estanoles en la unidad previa al reactor puede controlarse cambiando la velocidad de alimentación, la temperatura y el nivel de vacío. El vacío típico en el reactor previo es de 0,1 a 10 kPa, preferiblemente de 0,5 a 2 kPa y la temperatura de 100 a 170°C, preferiblemente de 120 a 140°C. Un tiempo de residencia típico de la mezcla de reacción en el reactor previo es de 0,1 a 300 segundos, más típicamente de 0,2 a 180 segundos y más típicamente de 0,5 a 60 segundos.

Después de la unidad previa al reactor 5, la mezcla de reacción parcialmente esterificada se precalienta si es necesario a la temperatura de funcionamiento del evaporador de película delgada 7 utilizando un intercambiador de calor en línea. La mezcla de reacción se transfiere continuamente desde el reactor previo 5 a un evaporador de película delgada 7 que funciona como un reactor que también evapora el segundo producto de reacción formado 8, es decir, el metanol en caso de que se use el éster del ácido graso de metilo. La velocidad de reacción del éster de esteroles y/o estanoles en el evaporador de película delgada se puede controlar cambiando la velocidad de alimentación, la temperatura y el nivel de vacío. El vacío de operación típico en el evaporador es de 0,1 a 10 kPa, preferiblemente de 0,1 a 2 kPa y la temperatura de 100 a 170°C, preferiblemente de 120 a 140°C. El éster de esteroles y/o estanoles se bombea como un primer producto de reacción y se recoge el alcohol como un segundo producto de reacción 8 a través del sistema de vacío del evaporador después de la condensación. El alcohol se puede recoger por separado de la unidad previa al reactor y del evaporador de película delgada, pero preferiblemente la condensación se realiza en el mismo equipo. Un tiempo de residencia típico de la mezcla de reacción en el evaporador de película delgada es de 0,1 a 180 segundos, más típicamente de 0,2 a 60 segundos y lo más típicamente de 0,5 a 30 segundos. La reacción se completa en un grado de esterificación de preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%, y lo más preferiblemente al menos 98%.

Cuando se usa el procedimiento de combinación que incluye una unidad previa al reactor 5 y un evaporador de película delgada 7 según la invención, 1 m<sup>2</sup> del área superficial del cilindro de calentamiento del evaporador de película delgada conduce típicamente a una capacidad de producción de 1 a 1000 kg/h, más típicamente de 5 a 500 kg/h y, lo más típicamente, de 10 a 300 kg/h del éster de esteroles y/o estanoles basado en la cantidad de esteroles y/o estanoles utilizada en la alimentación. La capacidad alcanzada aumenta, típicamente al menos se duplica y preferiblemente al menos se triplica, en comparación con un modelo de procedimiento en el que se excluye el reactor previo y solo se usa un evaporador de película delgada para fines de reacción. La cizalladura de la reacción de transesterificación total de la presente invención que se realiza en la unidad previa al reactor es típicamente de 5 a 94%, más típicamente de 20 a 80% y lo más típicamente de 30 a 70%.

Después de la reacción, el catalizador se elimina en la unidad 9 mediante lavado con agua o neutralización con ácido y el material se blanquea opcionalmente y se desodoriza adicionalmente en la unidad 10 para conseguir la calidad adecuada del éster de esteroles y/o estanoles 11 para diversas aplicaciones alimentarias u otras aplicaciones. La eliminación del catalizador, el blanqueo opcional y la desodorización se pueden realizar por lotes, pero preferiblemente son etapas de proceso de elaboración continuo.



Las líneas discontinuas 12, 13, 14 y 14' en la Fig. 1 indican que la recirculación del producto de reacción es opcional.

Típicamente no hay necesidad de recircular el producto de reacción a través del evaporador de película delgada 7 si la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción está limitada a un nivel adecuado de modo que las condiciones del proceso estén en estado estacionario y el producto de reacción cumpla con la especificación de la conversión de reacción. Una velocidad de alimentación demasiado alta de la mezcla de reacción provocará condiciones de procedimiento inestables que darán lugar a salpicaduras que conducirán a pérdidas del producto de reacción, así como a grados de esterificación reducidos. Sin embargo, de acuerdo con la invención es posible recircular continuamente una determinada parte del producto de reacción recuperado que contiene esteroles y/o estanol parcialmente esterificado del evaporador de película delgada 7 y mezclar esta parte antes del evaporador de película delgada 7 con la mezcla de reacción nativa preferiblemente teniendo así una relación fija del producto de reacción frente a la mezcla de reacción nativa. También es posible recircular continuamente una cierta parte del producto de reacción recubierto que contiene esteroles y/o estanol parcialmente esterificado del evaporador de película delgada 7 e introducir esta parte a la mezcla de alimentación seca antes de la adición del catalizador o antes de la unidad mezcladora del catalizador. Más preferiblemente, aunque la parte recirculada se introduce en la mezcla de reacción nativa, es decir, antes de la unidad previa al reactor, y lo más preferiblemente antes del evaporador de película delgada. Con referencia a la figura 1, la parte recirculada 12 del producto de reacción recuperado puede introducirse como la corriente 14 antes del reactor previo 5, como la corriente 13 entre el reactor previo 5 y el evaporador de película delgada 7, como la corriente 14' a la mezcla de alimentación seca, o como cualquier combinación de los mismos. Una proporción de mezcla típica del producto de reacción frente a la mezcla de reacción nativa es de 0,01:1 a 10:1, más típicamente de 0,05:1 a 5:1, incluso más típicamente de 0,1:1 a 3:1 y lo más típicamente de 0,1:1 a 0,5:1 en peso. El beneficio de la recirculación es estabilizar el funcionamiento del evaporador de película delgada, debido a que se libera una porción relativamente menor de alcohol y, por lo tanto, se pueden limitar las salpicaduras de los reactivos.

Como se explicó anteriormente, típicamente no hay necesidad de recirculación del producto en un procedimiento que incluye tanto una unidad previa al reactor 5 como un evaporador de película delgada 7 ya que se puede lograr una conversión de reacción suficientemente alta mediante una pasada. El modo de ejecución única maximiza la utilización de las unidades de producción, lo que resulta en altos rendimientos. Sin embargo, de acuerdo con la invención es posible recircular continuamente la parte 12 del producto de reacción recuperado que contiene esteroles y/o estanol parcialmente esterificado desde el evaporador de película delgada 7 de vuelta al evaporador de película delgada 7 o incluso de vuelta al reactor previo 5 para mejorar la conversión de reacción.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que el concepto de reactor previo según la invención evita eficazmente la formación de espuma de la mezcla de reacción y aumenta la eliminación del segundo producto de reacción volátil, es decir, el alcohol, tal como el metanol. Por lo tanto, como resultado, una parte considerable de la reacción (lo más típicamente 30-70%) puede realizarse ya en el reactor previo dando como resultado una mayor capacidad de producción del evaporador de película delgada.

Con referencia a la Fig. 2, el reactivo de esteroles y/o estanol 1 y el reactivo del éster de ácido graso de alquilo 2 (preferiblemente el éster metílico del ácido graso) se mezclan usando una relación de 1:0,95 a 1:3, más típicamente de 1:0,97 a 1:2 y lo más típicamente de 1:0,99 a 1:1,5 (mol/mol) del éster del ácido graso de esteroles y/o estanol frente al alquilo. Preferiblemente, esta relación se fija en un procedimiento de operación estacionario. Esta mezcla se llama en este documento alimentación. La alimentación se seca luego usando agitación, vacío y una temperatura de, p. ej. 100-130°C para eliminar la humedad de manera óptima a un nivel de menos de 0,01% en peso. Preferiblemente, la mezcla de los componentes de alimentación se realiza de forma continua en línea típicamente dentro de la relación fija, la alimentación se calienta para disolver totalmente esteroides y/o estanoles y el secado de la alimentación disuelta se realiza de forma continua, p. ej. en una unidad secadora 4 (temperatura preferiblemente 100-150°C, más preferiblemente 100-130°C y presión preferiblemente menor que 5 kPa, lo más preferiblemente menor que 3 kPa). La alimentación se bombea o rocía en la secadora, los compuestos volátiles tales como el agua residual se evaporan y la alimentación seca resultante se bombea desde el fondo de la secadora 4.

El catalizador de transesterificación 3 se añade continuamente en línea a la corriente de alimentación seca preferiblemente utilizando una relación de dosificación proporcional de catalizador frente a esteroles y/o estanol. Preferiblemente, el catalizador se mezcla adicionalmente en una unidad mezcladora, p. ej., utilizando un mezclador estático en línea o un mezclador accionado por motor, tal como un mezclador de cuchillas o un mezclador de paletas (no mostrado en las figuras) para distribuir el catalizador a fondo en la alimentación seca. Preferiblemente, el catalizador se mezcla usando un mezclador estático. Si se usa un catalizador en forma de polvo, preferiblemente se dispersa o disuelve en un disolvente adecuado tal como un alcohol inferior o un éster de ácido graso de alquilo para permitir una dosificación precisa del catalizador, por ej., mediante una bomba dosificadora.

Después de mezclar el catalizador con la alimentación seca, la mezcla de reacción resultante se bombea más a través de la línea de proceso. La línea de proceso entre la unidad mezcladora de catalizador y el evaporador de película delgada 7 está dimensionada de manera que permita que comience la reacción de transesterificación. Un tiempo de residencia típico de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y el evaporador de película delgada (es decir, la entrada del evaporador) es de 0,1 a 180 segundos, más típicamente de 0,2 a 60 segundos y lo más típicamente de 0,5 a 30 segundos. Una presión típica de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y

el evaporador de película delgada es de 10 a 1000 kPa, preferiblemente de 50 a 500 kPa y la temperatura es de 100 a 170°C, preferiblemente de 120 a 140°C.

5 La mezcla de reacción se transfiere continuamente desde el mezclador de catalizador al evaporador de película delgada 7 que funciona como un reactor que también evapora el segundo producto de reacción formado 8, es decir, el metanol en caso de que se use el éster de ácido graso de metilo. La velocidad de reacción del éster de esteroles y/o estanol en el evaporador de película delgada se puede controlar cambiando la velocidad de alimentación, la temperatura y el nivel de vacío. El vacío de operación típico en el evaporador es de 0,1 a 10 kPa, preferiblemente de 0,1 a 2 kPa y la temperatura de 100 a 170°C, preferiblemente de 120 a 140°C. El éster de esteroles y/o estanol se bombea como un primer producto de reacción y el alcohol como un segundo producto de reacción 8 se recoge a través del sistema de vacío del evaporador después de la condensación. Un tiempo de residencia típico de la mezcla de reacción en el evaporador de película delgada es de 0,1 a 180 segundos, más típicamente de 0,2 a 60 segundos y lo más típicamente de 0,5 a 30 segundos. La reacción se completa en un grado de esterificación de preferiblemente al menos 90%, más preferiblemente al menos 95%, y lo más preferiblemente al menos 98%.

15 Cuando el procedimiento contiene solo un evaporador de película delgada 7 como reactor (sin una unidad previa al reactor) de acuerdo con la invención, 1 m<sup>2</sup> del área superficial del cilindro de calentamiento del evaporador de película delgada conduce típicamente a una capacidad de producción de 0,2 a 100 kg/h, más típicamente de 0,5 a 50 kg/h y, lo más típicamente, de 1 a 30 kg/h del éster de esteroles y/o estanol basado en la cantidad de esteroles y/o estanol utilizada en la alimentación.

20 Después de la reacción, el catalizador se elimina en la unidad 9 mediante el lavado con agua o neutralización con ácido y el material se blanquea opcionalmente y se desodoriza adicionalmente en la unidad 10 para conseguir la calidad adecuada del éster de esteroles y/o estanol 11 para diversas aplicaciones alimentarias u otras aplicaciones. La eliminación del catalizador, el blanqueo opcional y la desodorización se pueden realizar por lotes, pero preferiblemente son etapas de proceso de operación continua.

Las líneas discontinuas 15, 16 y 16' en la Fig. 2 indican que la recirculación del producto de reacción es opcional.

25 Típicamente no hay necesidad de recircular el producto de reacción a través del evaporador de película delgada 7 si la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción está limitada a un nivel adecuado de modo que las condiciones de proceso estén en estado estacionario y el producto de reacción cumpla con la especificación de la conversión de reacción. Una velocidad de alimentación demasiado alta de la mezcla de reacción provocará condiciones de proceso inestables que darán lugar a salpicaduras que conducirán a pérdidas del producto de reacción, así como a grados de esterificación reducidos. Sin embargo, de acuerdo con la invención, es posible recircular continuamente una determinada parte del producto de reacción recuperado que contiene esteroles y/o estanol parcialmente esterificado del evaporador de película delgada 7 y mezclar esta parte antes del evaporador de película delgada 7 con la mezcla de reacción nativa, preferiblemente teniendo así una relación fija de producto de reacción frente a mezcla de reacción nativa. También es posible recircular continuamente una determinada parte del producto de reacción recuperado que contiene esteroles y/o estanol parcialmente esterificado del evaporador de película delgada 7 e introducir esta parte a la mezcla de alimentación seca antes de la adición del catalizador o antes de la unidad mezcladora del catalizador. Más preferiblemente, aunque la parte recirculada se introduce en la mezcla de reacción nativa, es decir, antes del evaporador de película delgada. Con referencia a la figura 2, la parte recirculada 15 del producto de reacción recuperado se introduce antes del evaporador de película delgada 7 como corriente 16, a la mezcla de alimentación seca como el vapor 16', o la parte recirculada se introduce como una combinación de ambas corrientes. Una relación de mezcla típica del producto de reacción frente a la mezcla de reacción nativa es de 0,1:1 a 10:1, más típicamente de 1:1 a 5:1, y lo más típicamente de 1:1 a 3:1. El beneficio de la recirculación es estabilizar el funcionamiento del evaporador de película delgada, porque se libera una porción relativamente menor de alcohol y, por lo tanto, se pueden limitar las salpicaduras de los reactivos.

45 En la realización descrita anteriormente con referencia a la figura 2, la recirculación es más beneficiosa que en la realización descrita anteriormente con referencia a la figura 1.

50 El tiempo de procesamiento para el método de transesterificación según la invención se acorta drásticamente en comparación con un modo de procesamiento por lotes de varias horas. Esto se debe a que la formación de espuma se puede eliminar prácticamente, especialmente, cuando se usa un procedimiento de combinación de una unidad previa al reactor y un evaporador de película delgada. El tiempo de reacción, es decir, el tiempo entre el que el catalizador se agrega y el esteroles y/o éster de estanol deja el evaporador de película delgada es corto, típicamente menos de 20 minutos, preferiblemente menos de 10 minutos, más preferiblemente menos de 5 minutos y lo más preferiblemente menos de 2 minutos. Por lo tanto, se puede lograr una calidad de producto superior debido a que la degradación inducida por el calor de ambos esteroides y/o estanoles y de los ácidos grasos puede limitarse o eliminarse prácticamente debido al corto tiempo de residencia a temperaturas elevadas y a las condiciones alcalinas.

55 Los costes de procesamiento para el método de transesterificación de acuerdo con la invención pueden reducirse significativamente por varias razones. En primer lugar, se necesita menos catalizador para producir ésteres de esteroles y/o estanol con un alto grado de esterificación. Además, el menor consumo de catalizador conduce a un mayor rendimiento de la masa del producto y menores costos de desecho, así como a una eliminación más fácil del

catalizador. Además, los costos operacionales de la maquinaria propuesta son significativamente más bajos en comparación con la maquinaria tradicional de lotes, lo que aumenta la productividad general de una planta. Además, los costos de inversión son más bajos, porque los tamaños de los tanques son pequeños en comparación con los tanques de lotes de la misma capacidad.

## 5 Ejemplo de referencia 1

Un procedimiento por lotes convencional

50,0 kg del éster metílico de aceite de colza (un éster de ácido graso metílico con ácidos grasos de aceite de colza con bajo contenido en ácido erúxico) y 50,0 kg de estanoles de plantas (relación molar 1,4:1) fueron cargados en un reactor a escala piloto y esta mezcla se secó para eliminar el agua a 120°C y 1 kPa durante 30 minutos con agitación. Después de secar, el vacío se rompió con nitrógeno y se añadió 0,35% en peso de catalizador de metilato de sodio basado en la cantidad de estanol de la planta como una solución al 30% en peso en metanol. La temperatura de reacción se ajustó a 125°C y la presión se redujo lentamente desde la atmosférica para controlar la formación de espuma intensa debido a la eliminación del metanol de la mezcla de reacción. El metanol formado durante la reacción se vaporizó y se transfirió desde el espacio de cabeza del reactor mediante vacío y se condensó en el sistema de vacío. Se tomaron muestras durante la reacción después de 15, 30, 60 y 120 minutos. Durante el muestreo final a los 120 minutos, el vacío fue de 1,7 kPa, después de lo cual se detuvo la reacción rompiendo el vacío con nitrógeno. El grado de esterificación de cada muestra se calculó a partir del análisis GC del éster de ácido graso de estanol y el estanol libre. Los grados de esterificación fueron 76,2% después de 15 minutos, 88,1% después de 30 minutos, 93,4% después de 60 minutos y 95,4% después de 120 minutos.

La prueba se repitió usando solo 0,17% en peso de catalizador en la reacción. Los grados de esterificación fueron entonces 55,0% después de 15 minutos, 74,3% después de 30 minutos, 86,6% después de 60 minutos y 89,4% después de 120 minutos.

Los resultados muestran grados de esterificación inaceptables cuando se usa menos catalizador. También se tuvo que controlar una fuerte formación de espuma y salpicaduras regulando el nivel de vacío en ambas reacciones discontinuas, reduciendo así la velocidad de reacción drásticamente, dando como resultado un largo tiempo de procesamiento. Además, debido a las salpicaduras, algunos productos de reacción ingresaron a la línea de vacío causando pérdidas y un rendimiento menor.

## Ejemplo 2

El uso de un evaporador de película delgada como reactor

50,0 kg de éster metílico de aceite de colza y 50,0 kg de estanoles de plantas (relación molar 1,4:1) se cargaron en un recipiente de alimentación y esta mezcla se secó para eliminar agua a 120°C y 1 kPa durante 30 minutos con agitación. Después del secado, la alimentación se bombeó continuamente desde el tanque de alimentación con una velocidad de alimentación de 61 kg/h al sistema del reactor que consiste en un evaporador de película delgada (evaporador de corto recorrido) con un área de calentamiento de 0,45 m<sup>2</sup>. Se añadió continuamente 0,17% en peso de catalizador de metilato de sodio basado en la cantidad de estanol en línea como una solución al 30% en peso en metanol antes de que la alimentación entrara en el evaporador. La temperatura del evaporador era de 125°C y la presión variaba de 1,7 a 2,5 kPa. El metanol formado durante la reacción se transfirió como vapor desde el evaporador y se condensó fuera del sistema de vacío. El éster de estanol vegetal se recogió de forma continua como un residuo del fondo del evaporador y el grado de esterificación fue del 86,6%.

Se repitió el mismo procedimiento pero ahora se utilizó una unidad mezcladora para mejorar la mezcla del catalizador añadido a la alimentación seca. Por lo tanto, después de haber agregado el metanol que contiene el catalizador a la alimentación, se incluyó en el dispositivo un mezclador estático (Vepu V-Mix L = 180 mm) antes de que la alimentación entrara en el evaporador. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y el evaporador fue de 10 s, la temperatura fue de 122°C y la presión de 180 kPa. La temperatura del evaporador fue de 125°C y la presión varió de 1,7 a 2,5 kPa. El metanol formado durante la reacción se transfirió como vapor desde el evaporador y se condensó fuera del sistema de vacío. El éster de estanol vegetal se recogió continuamente como un residuo del fondo del evaporador y el grado de esterificación fue del 90,1%.

Se observaron salpicaduras graves en el evaporador durante ambas operaciones, lo que provocó condiciones de procedimiento inestables, tales como fluctuación de vacío y alguna pérdida de producto en el sistema de vacío. Esto se debió a la distribución desigual de la alimentación en el evaporador debido a la evaporación inmediata de una gran cantidad de metanol. El producto de reacción de salida del éster de estanol de la planta fue espumoso debido a la reacción inacabada.

Para encontrar condiciones de procedimiento estables en el evaporador, se continuó la prueba reduciendo gradualmente la velocidad de alimentación de la mezcla de reacción. El diseño del procedimiento se retuvo como se describe en la segunda operación y el nivel de adición de metilato de sodio se mantuvo en 0,17% en peso basado en la cantidad de estanol. Se encontraron condiciones de proceso estables sin salpicaduras y formación de espuma

solo a una velocidad de alimentación de 12 kg/h de la mezcla de reacción. La presión del evaporador fue de 1,7 kPa y la temperatura de 125°C. El grado de esterificación obtenido fue 95,0%.

### Ejemplo 3

El uso de un evaporador de película delgada como reactor; efecto de la recirculación

- 5 Después de notar los problemas descritos en el Ejemplo 2, se realizó una nueva prueba con recirculación introduciendo una cierta parte del producto de reacción que ya había pasado el evaporador de corto recorrido a la mezcla de reacción que entraba en el evaporador de corto recorrido.

10 50,0 kg de éster metílico de aceite de colza y 50,0 kg de estanoles de plantas (relación molar 1,4:1) se cargaron en un recipiente de alimentación y esta mezcla se secó para eliminar agua a 120°C y 1 kPa durante 30 minutos con agitación. Después del secado, la alimentación se bombeó continuamente desde el tanque de alimentación al sistema del reactor que consiste en un evaporador de corto recorrido con un área de calentamiento de 0,45 m<sup>2</sup>.

15 La relación del producto de reacción recirculado frente a la mezcla de reacción nueva fue de 3:1 (peso/peso) en la alimentación del evaporador de corto recorrido, y la velocidad de alimentación fue de aprox. 61 kg/h. La dosificación del catalizador fue 0,17% en peso de catalizador de metilato de sodio basado en la cantidad de estanol nuevo a partir de la alimentación nativa en la mezcla de reacción. El catalizador se añadió continuamente en línea como una solución al 30% en peso en metanol a la alimentación seca nativa y se mezcló mediante un mezclador estático (Vepu V-Mix L = 180 mm) antes de que la mezcla de reacción entrara en el evaporador. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción (que incluye tanto la mezcla de reacción nativa como el producto de reacción recirculado) entre la adición de catalizador y el evaporador fue de 10 segundos, la temperatura fue de 120°C y la presión de línea de 180 kPa. La presión del evaporador fue de 1,7 kPa y la temperatura de 125°C. El éster de estanol vegetal se recogió de forma continua como un residuo del fondo del evaporador a una velocidad de flujo de 15 kg/h y el resto se recirculó. El grado de esterificación se calculó en 95,2%.

25 No se observó espuma y salpicaduras en este modo de procesamiento de recirculación y las condiciones de reacción fueron estables. Sin embargo, para lograr una formación de éster de estanol suficientemente alta, se requiere reciclar parcialmente a través de un evaporador de película delgada, lo que disminuye la capacidad de producción de manera espectacular. Por lo tanto, el muy alto costo de inversión de un evaporador de película fina será utilizado de manera deficiente.

### Ejemplo 4

Una unidad previa al reactor en combinación con un evaporador de película delgada

30 50,0 kg del éster metílico de aceite de colza y 50,0 kg de estanoles de plantas (relación molar 1,4:1) se cargaron en un recipiente de alimentación y esta mezcla se secó para eliminar agua a 120°C y 1 kPa durante 30 minutos con agitación. Después del secado, la alimentación se bombeó continuamente desde el tanque de alimentación con una velocidad de alimentación de 61 kg/h al sistema del reactor que consistía en un tanque de evaporación del reactor previo con camisa de vapor con un volumen de funcionamiento de 18 dm<sup>3</sup> (la relación altura-diámetro era 1,64:1) que incluye un disco distribuidor de alimentación y un evaporador de película fina (evaporador de corto recorrido) con un área de calentamiento de 0,45 m<sup>2</sup>. 0,17% en peso de catalizador de metilato sódico basado en la cantidad de estanol se añadió en línea como una solución al 30% en peso en metanol y se mezcló mediante un mezclador estático (Vepu V-Mix L = 180 mm) antes de que la mezcla de reacción entrara en la unidad del reactor previo. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y el reactor previo fue de 10 s, la temperatura fue de 122°C y la presión de la línea de 180 kPa. La temperatura del evaporador fue de 125°C y la presión de 1,7 kPa. El metanol formado durante la reacción se transfirió como vapor desde el sistema del reactor y se condensó fuera del sistema de vacío. El éster de estanol vegetal se recogió de forma continua como un residuo del fondo del evaporador y el grado de esterificación se calculó en un 95,4%.

No se observó ni espuma ni salpicaduras y las condiciones de reacción fueron estables durante la prueba.

45 La prueba se continuó con el diseño del procedimiento descrito anteriormente introduciendo una cierta parte del producto de reacción que ya había pasado el evaporador de corto recorrido a la mezcla de reacción que entraba en el reactor previo. La relación del producto de reacción recirculado frente a la mezcla de reacción nueva fue 1:3 (peso/peso) en la alimentación del reactor previo, y la velocidad de alimentación del reactor previo fue de aprox. 61 kg/h. La dosificación de metilato sódico fue 0,17% en peso basado en la cantidad de estanol nuevo a partir de la alimentación nativa en la mezcla de reacción. El catalizador se añadió continuamente en línea como una solución al 30% en peso en metanol a la alimentación seca nativa y se mezcló mediante un mezclador estático (Vepu V-Mix L = 180 mm) antes de que la mezcla de reacción entrara en la unidad previa al reactor. El tiempo de residencia de la mezcla de reacción (que incluye tanto la mezcla de reacción nativa como el producto de reacción recirculado) entre la adición del catalizador y el reactor previo fue de 10 s, la temperatura fue de 122°C y la presión de línea de 180 kPa. La presión en el evaporador era de 1,7 kPa y la temperatura de 125°C. El éster de estanol vegetal se recogió de forma continua como un residuo del fondo del evaporador a aprox. un caudal de 45 kg/h y el resto fue recirculado. El grado de esterificación se calculó en 98,1%.

No se observó espuma ni salpicaduras y las condiciones de reacción fueron estables durante la prueba.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un éster de ácido graso de esteroles y/o estanol mediante un procedimiento de transesterificación continuo que comprende proporcionar una mezcla de alimentación seca que comprende un esteroles y/o estanol y un éster de ácido graso de alquilo, añadir un catalizador de transesterificación a la mezcla de alimentación seca para obtener una mezcla de reacción, alimentar continuamente la mezcla de reacción en un evaporador de película delgada donde tiene lugar la reacción de transesterificación, retirar continuamente el alcohol formado durante la reacción del evaporador de película delgada, y recuperar continuamente un producto del éster de ácido graso de esteroles y/o estanol del evaporador de película delgada, y eliminar el catalizador del producto recuperado, y opcionalmente refinar el producto recuperado, en el que dicha mezcla de reacción que entra en el evaporador de película delgada comprende una mezcla de reacción parcialmente transesterificada.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la presión de la mezcla de reacción entre la adición del catalizador y el evaporador de película delgada está en el intervalo de 10 a 1000 kPa, preferiblemente de 50 a 500 kPa, la temperatura está en el intervalo de 100 a 170°C, preferiblemente de 120 a 140°C, y el tiempo de residencia de la mezcla de reacción entre la adición de catalizador y el evaporador de película delgada es de 0,1 a 180 segundos, preferiblemente de 0,2 a 60 segundos, y más preferiblemente de 0,5 a 30 segundos.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la mezcla de reacción parcialmente transesterificada que entra en el evaporador de película delgada se obtiene alimentando continuamente la mezcla de reacción a una unidad previa al reactor donde se inicia y/o mantiene la reacción de transesterificación y se elimina el alcohol formado durante la reacción, en donde la unidad previa al reactor comprende un separador de vapor-líquido tal como un tanque de expansión, separador de evaporación instantánea, desgasificador, separador de ciclón, columna empacada o de bandeja o un reactor equipado con un agitador, preferiblemente un tanque de expansión, separador de llama, desgasificador, separador de ciclón, columna empacada o de bandeja, más preferiblemente un tanque de expansión, separador de evaporación instantánea, desgasificador o separador de ciclón.
4. El procedimiento según la reivindicación 3, en el que la unidad previa al reactor funciona a una temperatura elevada en el intervalo de 90 a 200°C, preferiblemente de 100 a 170°C, y más preferiblemente de 110 a 150°C, y a una presión baja de como máximo 95 kPa, preferiblemente como máximo 10 kPa y más preferiblemente como máximo 3 kPa, y el tiempo de residencia de la mezcla de reacción en la unidad previa al reactor es de 0,1 a 300 segundos, preferiblemente de 0,2 a 180 segundos, y más preferiblemente de 0,5 a 60 segundos.
5. El procedimiento según la reivindicación 3 ó 4, en donde el grado de esterificación después de la unidad previa al reactor es de 5 a 94%, preferiblemente de 10 a 90%, más preferiblemente de 15 a 85%, incluso más preferiblemente de 20 a 80%, y lo más preferiblemente de 30 a 70%.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que la mezcla de reacción parcialmente transesterificada que entra en el evaporador de película delgada se obtiene combinando una parte recirculada continuamente del éster de ácido graso de esteroles y/o estanol recuperado del evaporador de película delgada con la mezcla de reacción antes y/o después de la unidad previa al reactor, y/o combinando una parte recirculada continuamente del producto del éster de ácido graso de esteroles y/o estanol recuperado del evaporador de película delgada con la mezcla de alimentación seca y añadiendo catalizador en ella para formar la mezcla de reacción parcialmente transesterificada antes de la unidad previa al reactor, en donde la relación en peso de la parte recirculada del producto del éster de ácido graso de esteroles y/o estanol frente a la mezcla de reacción nativa es preferiblemente de 0,01:1 a 10:1, más preferiblemente de 0,05:1 a 5:1, aún más preferiblemente de 0,1:1 a 3:1 y lo más preferiblemente de 0,1:1 a 0,5:1.
7. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde la mezcla de reacción parcialmente transesterificada que entra en el evaporador de película delgada se obtiene combinando la mezcla de reacción con una parte recirculada continuamente del producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol recuperado del evaporador de película delgada y/o combinando la mezcla de alimentación seca con una parte recirculada continuamente del producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol recuperado del evaporador de película delgada y añadiendo el catalizador, en donde la proporción en peso de la parte recirculada del producto de éster de ácido graso de estanol y/o esteroles frente a la mezcla de reacción nativa es preferiblemente de 0,1:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 3:1.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el catalizador de transesterificación comprende un metal alcalino o un alcoholato de metal alcalino, preferiblemente metilato de sodio o etilato de sodio, en donde la cantidad del catalizador de transesterificación es preferiblemente de 0,01 a 2% en peso, más preferiblemente de 0,05 a 1% en peso y lo más preferiblemente de 0,1 a 0,5% en peso del reactivo de esteroles y/o estanol.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el grado de esterificación después del evaporador de película delgada es al menos 90%, preferiblemente al menos 95%, y más preferiblemente al menos 98%.

10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el residuo de alquilo del éster de ácido graso de alquilo es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente metilo o etilo.
- 5 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el residuo de ácido graso del éster de ácido graso de alquilo es un grupo ácido carboxílico que tiene de 2 a 24 átomos de carbono, que preferiblemente tiene de 12 a 20 átomos de carbono.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el residuo de ácido graso se obtiene a partir de una grasa o un aceite vegetal o grasa o aceite marino.
- 10 13. Un dispositivo para la preparación continua de un éster de ácido graso de esteroles y/o estanol mediante un procedimiento de transesterificación continuo, comprendiendo dicho dispositivo
- medios (4) para proporcionar una corriente continua de mezcla de alimentación seca que comprende un esteroles y/o estanol y un éster de ácido graso de alquilo;
- medios (3) para la introducción continua de un catalizador de transesterificación en la mezcla de alimentación seca para obtener una mezcla de reacción;
- 15 medios para la alimentación continua de la mezcla de reacción en un evaporador de película delgada (7), estando equipado dicho evaporador de película delgada con medios de entrada para la introducción de la mezcla de reacción, primeros medios de salida para la extracción continua de un producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol del evaporador de película delgada y segundos medios de salida (8) para la eliminación continua de componentes volátiles; y
- 20 medios para regular la temperatura y la presión,
- comprendiendo dicho dispositivo adicionalmente una unidad previa al reactor (5) posicionada en la dirección de flujo antes del evaporador de película delgada (7), en donde la unidad previa al reactor es un recipiente de reacción que incluye medios (6) para la eliminación de vapores, y en el que la unidad previa al reactor (5) no contiene agitación mecánica y es un tanque de expansión, separador de evaporación instantánea, desgasificador, separador de ciclón,
- 25 columna empacada o de bandeja.
14. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la unidad previa al reactor es un tanque de expansión, separador de evaporación instantánea, desgasificador o separador de ciclón.
15. El dispositivo de acuerdo con la reivindicación 14 que comprende adicionalmente medios (12, 13, 14, 14') para la recirculación continua de parte del producto de éster de ácido graso de esteroles y/o estanol extraído del evaporador
- 30 de película delgada (7) en cualquiera de los siguientes: la mezcla de reacción que entra en la unidad previa al reactor (5), la mezcla de reacción parcialmente esterificada que entra en el evaporador de película delgada (7) y la mezcla de alimentación seca, o cualquier combinación de las mismas.
16. El dispositivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 que comprende adicionalmente una
- 35 unidad de eliminación de catalizador (9) y una unidad de refinado (10) y opcionalmente una unidad para el secado continuo de la mezcla de alimentación para proporcionar dicha corriente continua de mezcla de alimentación seca.

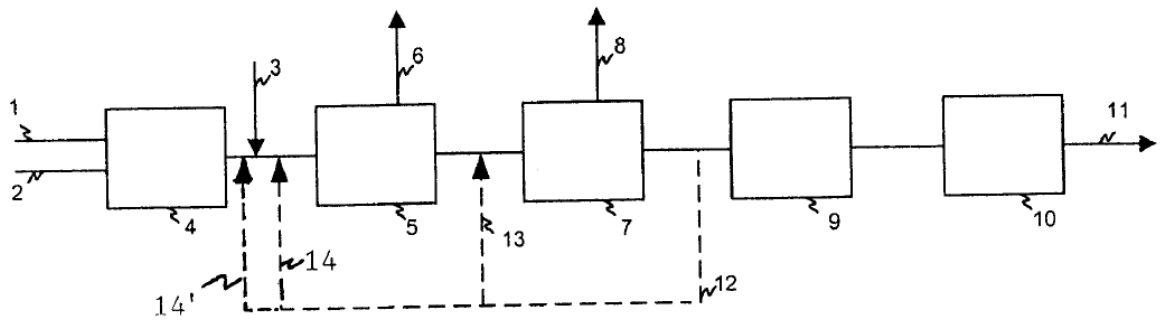


Fig. 1

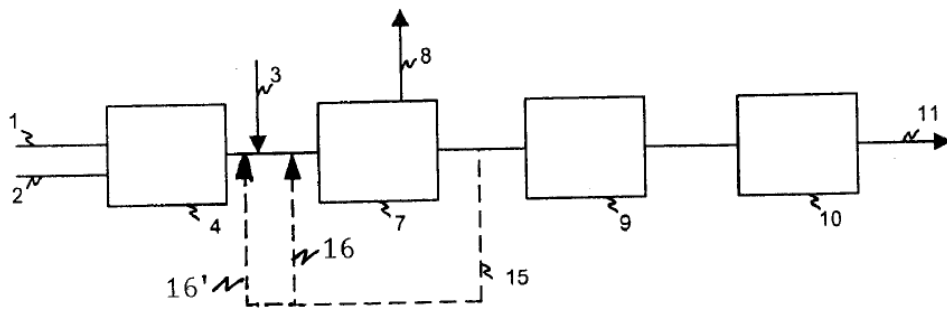


Fig. 2