



**CONFEDERAZIONE SVIZZERA**  
ISTITUTO FEDERALE DELLA PROPRIETÀ INTELLETTUALE

(11) **CH**      **696 640 A5**

(51) Int. Cl.: **C11C**    **3/00**    (2006.01)  
**C11C**    **3/10**    (2006.01)  
**C07C**    **67/03**    (2006.01)

**Brevetto d'invenzione rilasciato per la Svizzera ed il Liechtenstein**

Trattato sui brevetti, del 22 dicembre 1978, fra la Svizzera ed il Liechtenstein

(12) **FASCICOLO DEL BREVETTO**

(21) Numero della domanda:	01773/03	(73) Titolare/Titolari: MYTHEN SPA, Zona Industriale Località Macchia 75013 Ferrandina (MT) (IT)
(22) Data di deposito:	17.10.2003	(72) Inventore/Inventori: Aldo Bertola, 20121 Milano (IT)
(24) Brevetto rilasciato:	31.08.2007	
(45) Fascicolo del brevetto pubblicato:	31.08.2007	(74) Mandatario: Patentanwälte Schaad, Balass, Menzl & Partner AG, Dufourstrasse 101 8034 Zürich (CH)

(54) **Processo per la preparazione di esteri di acidi grassi e glicerina da oli grezzi o di recupero.**

(57) Viene descritto un processo per la preparazione di esteri di acidi grassi, particolarmente utili come carburanti ecologici, e di glicerina per transesterificazione di oli o grassi grezzi o di recupero con alcoli, alla presenza di un catalizzatore a base di complessi organici di titanio e/o di zirconio caratterizzato dal fatto che detta reazione di transesterificazione comprende almeno uno stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica.

## Descrizione

[0001] La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di esteri di acidi grassi e glicerina a partire da oli anche grezzi, grassi ed oli di recupero e, in particolare, un processo per la preparazione di tali esteri a partire da oli o grassi ad elevato contenuto in acidi grassi liberi.

## Campo dell'invenzione

[0002] Nell'ultima decade gli esteri degli acidi grassi, in particolare gli esteri metilici, sono diventati sempre più importanti sia dal punto di vista ambientale e sia commerciale, per il loro utilizzo come gasoli ecologici (biodiesel), ossia come sostituti dei carburanti fossili, come materie prime per lubrificanti e come intermedi per l'industria chimica e farmaceutica.

[0003] I processi sinora impiegati per la preparazione industriale degli esteri sopra menzionati consistono sostanzialmente in una reazione di transesterificazione di trigliceridi, i principali costituenti di grassi e oli, con l'alcool desiderato, preferibilmente metanolo, alla presenza di catalizzatori di natura basica, acida oppure organo-metallica. Un requisito importante, per tutti gli usi, ma in particolare come carburante, è la composizione della miscela di esteri finale che può contenere al massimo lo 0,8% di monogliceridi e lo 0,2% di digliceridi e trigliceridi.

[0004] Indipendentemente dal tipo di catalizzatore adottato, nei processi di transesterificazione si ottiene sempre della glicerina, una sostanza di elevato valore commerciale, che trova impiego sia come prodotto di partenza per la sintesi di altri composti e sia, in forma purificata, come importante eccipiente in prodotti farmaceutici.

[0005] La procedura di transesterificazione più classica per preparare gli esteri di acidi grassi si serve di catalizzatori basici, quali idrossidi di sodio o potassio o metilato di sodio. Questi catalizzatori che sono molto efficienti quando applicati ad oli a bassa acidità (valore di acidità libera inferiore a 1%), presentano diversi svantaggi (G. Vicent et al. Ind. Crops and Prod. 8 (1998), 29-35), se nella reazione si impiegano invece, dei materiali di partenza ad elevata acidità, quali gli oli o grassi grezzi, ossia non sottoposti a trattamenti preliminari di purificazione, o riciclati, cioè prodotti di recupero di altri processi quali oli da frittura, materiali che sono economicamente vantaggiosi ma contengono inevitabilmente quantità più o meno elevate di acidi grassi liberi, acqua ed altre impurezze. Gli acidi grassi liberi, reagendo con il catalizzatore e sottraendolo quindi alla reazione, formano saponi e acqua, entrambi deleteri per il buon andamento del processo. In pratica, si osserva una diminuzione della conversione, con riduzione significativa delle rese ed un peggioramento della qualità dei prodotti che rende necessaria l'introduzione di una serie di passaggi di purificazione addizionali indesiderati.

[0006] Tutto questo è causato da un lato dalla presenza di acqua, già presente nel materiale di partenza o formata dalla reazione sopra spiegata, acqua che compete con l'alcool nella reazione di transesterificazione ostacolando il completamento della reazione, dall'altro dei saponi, che causano problemi nei passaggi successivi, specialmente nella purificazione della glicerina.

[0007] In pratica le apparecchiature più efficienti, per la distillazione della glicerina (evaporatori a strato sottile), non sono utilizzabili per la presenza dei saponi e dei sali inorganici formati per neutralizzazione. Queste difficoltà nella purificazione della glicerina, che possono essere parzialmente risolte se si rimuovono i sali inorganici con un processo addizionale a scambio ionico, si traducono però inevitabilmente in un aumento dei prezzi del biodiesel, in una riduzione dell'efficienza di riciclo dell'alcol e di resa in glicerina.

[0008] Pertanto sono stati studiati dei processi alternativi allo scopo di utilizzare materiali grezzi aventi un contenuto più elevato di acidi grassi, migliorando le rese di reazione e minimizzando le lavorazioni aggiuntive. A tale proposito sono stati sviluppati diversi metodi che prevedono la rimozione degli acidi grassi liberi, dal materiale grezzo, prima di effettuare la reazione di transesterificazione. Questi includono la separazione degli acidi grassi liberi, dall'olio grezzo, attraverso lavaggio alcalino, strippaggio a vapore ed estrazione liquida. Lo svantaggio principale del lavaggio caustico è la perdita di olio nella lavorazione, che può ammontare a due volte la quantità di acido grasso libero presente nell'olio grezzo di partenza.

[0009] Una soluzione alternativa, comunque laboriosa, è quella descritta nel brevetto statunitense US 6 399 800 che prevede la saponificazione di tutto il materiale, la rimozione completa dell'acqua e, infine, l'esterificazione del residuo di saponificazione anidro con l'alcool desiderato in presenza di acidi inorganici.

[0010] Nella domanda di brevetto internazionale WO 01/12 581, invece, gli acidi grassi liberi vengono esterificati, in una prima fase del processo, in condizioni di catalisi acida e, nella seconda fase, detto catalizzatore acido viene neutralizzato con una base che, presente in eccesso, catalizza anche la reazione di transesterificazione. Tuttavia in questo metodo occorre procedere alla rimozione dalla miscela del sale formatosi per neutralizzazione del catalizzatore acido, con inevitabile aumento dei costi e della complessità del processo.

[0011] Un approccio particolarmente interessante nel presente contesto è rappresentato dal processo descritto in US 5 532 392, che evita l'uso di catalizzatori acidi o basici corrosivi e non procede alla neutralizzazione degli acidi grassi liberi, servendosi della catalisi di tetralchilortotitanati nella reazione di transesterificazione.

[0012] Tuttavia anche questo processo presenta diversi inconvenienti, quali i lunghi tempi di reazione, il difficile o impossibile raggiungimento di una completa conversione, la necessità di effettuare altri trattamenti preliminari sul materiale grezzo (degommazione ed anidificazione) e, soprattutto, l'impossibilità di impiegare come prodotti di partenza dei materiali grezzi

ad elevata acidità, ossia superiore al 5%, quali ad esempio gli oli di recupero da frittura il cui contenuto in acidi liberi può oscillare dal 5 al 15%.

**[0013]** Rimane pertanto la necessità di disporre di un processo che possa accettare un'ampia varietà di materiali grezzi con contenuti anche elevati di acidi grassi liberi, acqua ed altre impurezze, che possa compiere simultaneamente la reazione di esterificazione e transesterificazione, con miglioramento delle rese, che sia semplice e non richieda passaggi addizionali di purificazione e, infine, sia economicamente vantaggioso. Abbiamo ora sorprendentemente trovato che è possibile preparare esteri di acidi grassi e glicerina ad elevata purezza e con rese superiori, per transesterificazione di oli o grassi grezzi o di riciclo, con un contenuto di acidi grassi liberi anche significativo, senza dover ricorrere ad alcun trattamento preliminare di tali materiali o a laboriose operazioni successive. Il processo della presente invenzione è di semplice applicabilità industriale ed economicamente vantaggioso rispetto ai metodi noti descritti nell'arte.

### Descrizione dell'invenzione

**[0014]** Costituisce pertanto l'oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di esteri di acidi grassi e di glicerina per transesterificazione di oli o grassi con alcoli, alla presenza di un catalizzatore a base di complessi organici di titanio e/o di zirconio caratterizzato dal fatto che detta reazione di transesterificazione comprende almeno uno stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica.

**[0015]** La reazione di transesterificazione della presente invenzione viene effettuata impiegando alcoli inferiori C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> lineari o ramificati, quali metanolo, etanolo, n-propanolo e iso-propanolo, n-butanolo, sec-, iso- o ter-butanolo, n-pentanololo o 2-etil etanolo, preferibilmente metanolo o etanolo, più preferibilmente metanolo. La quantità di alcol è generalmente compresa tra 1 e 5 volte il valore teorico, calcolato sulla base del contenuto in trigliceridi e acidi grassi liberi del materiale di partenza, preferibilmente tra 1,5 e 3,5 volte.

**[0016]** I materiali di partenza del presente processo sono grassi e oli di qualsiasi origine, preferibilmente vegetali, contenenti trigliceridi in quantità generalmente superiori al 50%, che possono comprendere anche proporzioni significative di acidi grassi liberi, acqua ed altre impurezze. Per proporzioni significative di acidi grassi liberi si intendono quantità superiori all'1% in peso, preferibilmente superiori al 5% in peso, più preferibilmente tra il 5% ed il 15% in peso.

**[0017]** Per proporzioni significative di acqua si intende indicare un olio o grasso comprendente acqua sino a saturazione della fase oleosa stessa.

**[0018]** Gli acidi grassi presenti nei materiali di partenza, in forma esterificata con il glicerolo o in forma libera, sono generalmente acidi grassi lineari con un numero di atomi di carbonio compreso tra 10 e 24, saturi o insaturi.

**[0019]** Esempi di tali materiali di partenza sono gli oli naturali non raffinati quali l'olio di palma, di soia, di cocco, di colza, di girasole, di palmisto, di kernel, di lino, preferibilmente di palma, di soia, di kernel, di palmisto, di cocco e gli oli di recupero da altri processi, quali gli oli da frittura.

**[0020]** Il processo di transesterificazione secondo la presente invenzione viene condotto alla presenza di un catalizzatore a base di composti organici di titanio e/o a base di zirconio.

**[0021]** Esempi di tali catalizzatori sono quelli elencati nel brevetto US 5 532 392 (col. 2, righe 39-56), qui incorporati per riferimento, preferibilmente i tetralchilortitanati di formula generale Ti(OR)<sub>4</sub>

in cui R rappresenta un alchile lineare o ramificato C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, quale metile, etile, isopropile, n-butile, 2-etilesile, iso-ottile ed ottilenglicole.

**[0022]** Altri derivati del titanio utilizzabili come catalizzatori sono i chelati, quali ad esempio il chelato con acido lattico o con trietanolamina, ed i cresiltitanati, oltre ai composti organici carbossilati del titanio.

**[0023]** Inoltre sono ugualmente idonei gli organozirconati, quali ad esempio il tetra-n-butilzirconato o il chelato con dietilcitrato e, più in generale, quei catalizzatori noti con il nome commerciale di Tyzor®.

**[0024]** I catalizzatori secondo la presente invenzione possono essere usati da soli o in miscela tra loro o, eventualmente, con co-catalizzatori quali i derivati organici dello zinco, ad esempio zinco acetilacetato. La quantità di catalizzatore utilizzato, rispetto all'olio alimentato, è generalmente compresa tra 100 e 10 000 ppm, preferibilmente tra 300 e 2500 ppm, più preferibilmente tra 500 e 1500 ppm, per ogni stadio. Il catalizzatore, preferibilmente, viene nuovamente aggiunto alla miscela di reazione dopo lo stadio di rimozione della fase glicerinica e prima dello stadio successivo di transesterificazione.

**[0025]** La reazione di transesterificazione secondo la presente invenzione viene condotta preferibilmente sotto pressione. In generale la pressione applicata è quella dell'equilibrio della fase liquida alla temperatura di reazione. Nel caso in cui l'alcol sia metanolo la pressione varia generalmente tra 30 e 50 bar, preferibilmente tra 28 e 44 bar, e ad una temperatura solitamente compresa tra 180 e 280°C, preferibilmente tra 200 e 240°C, più preferibilmente intorno a 230°C. La reazione di transesterificazione in oggetto viene preferibilmente condotta in autoclave. L'agitazione della miscela viene preferibilmente mantenuta mediante agitatori turbo, che permettono di risucchiare i vapori dell'alcool, preferibilmente metanolo, dalla testa dell'autoclave e di introdurre tali vapori nella miscela di reazione stessa.

[0026] Il processo secondo la presente invenzione, è caratterizzato dal fatto di comprendere almeno uno stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica. Generalmente la miscela di reazione dopo un tempo di reazione generalmente compreso tra 5 e 180 minuti, preferibilmente tra 25 e 35 minuti, viene raffreddata ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C, preferibilmente intorno a 50–60°C, evaporata sotto vuoto e il residuo viene lasciato a decantare fino a separazione, delle fasi. La fase inferiore glicerinica viene allontanata mentre l'altra fase viene posta nuovamente a reagire, in condizioni analoghe a quelle precedentemente descritte, previa aggiunta dell'alcol ed, eventualmente, di nuovo catalizzatore. La separazione della fase glicerinica può avvenire indifferentemente, oltre che per decantazione, anche con altre tecniche convenzionali quali ad esempio la centrifugazione, senza tuttavia rappresentare una limitazione dello scopo della presente invenzione.

[0027] Il processo secondo la presente invenzione prevede almeno uno stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica ma in funzione della purezza del materiale di partenza impiegato e dei requisiti finali del prodotto desiderati, può essere preferibile ripetere la procedura una o più volte.

[0028] Ad esempio il presente processo può comprendere due stadi di transesterificazione ed uno stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica. In tal caso la quantità di metanolo utilizzata è preferibilmente compresa tra 1 e 3 Kg, più preferibilmente tra 1,35 e 1,5 Kg per chilo di olio di partenza.

[0029] In una realizzazione preferita della presente invenzione, la reazione viene condotta in tre stadi di transesterificazione, con tre stadi – due intermedi ed uno finale – di rimozione della fase glicerinica.

[0030] Nel primo stadio di transesterificazione l'olio viene mescolato con 300–600 ppm, preferibilmente 500 ppm del catalizzatore prescelto e con una quantità di alcol, preferibilmente metanolo, pari a circa un terzo, in peso della quantità di olio.

[0031] La miscela viene riscaldata per 25–35 minuti, preferibilmente 30 minuti, ad una temperatura compresa tra 200–240°C, preferibilmente intorno a 230°C. Nel primo stadio di rimozione della fase glicerinica, la miscela di reazione, dopo raffreddamento a circa 50–60°C, viene evaporata sotto vuoto e lasciata a decantare, fino a separazione delle fasi. Poi si procede allontanando la fase glicerinica che, generalmente, comprende il 70% circa della glicerina teorica. La fase superiore viene nuovamente posta a reagire in condizioni simili a quelle del primo stadio di transesterificazione e la miscela viene ancora sottoposta a rimozione della fase glicerinica, pari a circa il 25% del teorico.

[0032] Infine nel terzo stadio di transesterificazione la reazione viene completata isolando il restante 5% circa di glicerina.

[0033] In generale, per tutti i tre stadi, si utilizzano circa 0,9–1,1 Kg di metanolo per 1 Kg di olio di partenza, da 300 a 600 ppm di catalizzatore per ogni stadio, e ogni stadio richiede all'incirca da 25 a 35 minuti.

[0034] In una realizzazione alternativa della presente invenzione è possibile far seguire al 1° stadio di transesterificazione e rimozione della fase glicerinica, nel quale si porta il valore di acidità libera a meno di 0,7%, un 2° stadio di transesterificazione con catalizzatore alcalino classico, come soda o potassa caustica o metilato di sodio o potassio.

[0035] Applicando il processo secondo la presente invenzione sia gli esteri degli acidi grassi prodotti e sia la glicerina così recuperata sono particolarmente puri. È utile sottolineare che nel presente processo non si ha alcuna formazione di saponi in quanto gli acidi grassi liberi vengono convertiti al 99% in esteri. Inoltre la glicerina così ottenuta può essere resa idonea per uso farmaceutico mediante semplice filtrazione, per rimuovere  $TiO_2$ , e distillazione a pressione ridotta.

[0036] Inoltre rispetto ai processi descritti nell'arte nota il presente processo presenta i seguenti vantaggi:

- il tempo di reazione complessivo è ridotto (ad esempio 90 minuti nel processo a tre stadi contro 2–3 ore del processo descritto in US 5 532 392)
- la reazione va a completamento con conseguente aumento delle rese
- non è richiesto alcun pretrattamento del materiale di partenza
- si può utilizzare qualsiasi olio o grasso grezzo o riciclato come materiale di partenza, persino con un contenuto in acidi grassi liberi pari al 15%.

[0037] Allo scopo di meglio illustrare la presente invenzione vengono ora forniti i seguenti esempi.

## Parte sperimentale

### Esempio 1

[0038] Questo esempio descrive la reazione di transesterificazione secondo la presente invenzione effettuata nelle seguenti condizioni:

- Materiale di partenza: olio di cocco grezzo con valore di acidità del 10,37 mg KOH/g e contenuto di acqua dello 0,2%;
- Alcol: metanolo per reazione anidro con un contenuto di acqua inferiore allo 0,05%;
- Catalizzatore: miscela di tetralchilortitanati (TYZOR TPT-20B) costituita da 80% di tetraisopropil titanato e 20% di tetra-n-butil titanato.

**[0039]** Le analisi gascromatografiche dei prodotti sono state effettuate con un gascromatografo Perkin Elmer 8700, equipaggiato con un iniettore in colonna e con rivelatore a ionizzazione di fiamma, e con colonna capillare Rtx-1 (RESTEK) [15 m, 0.32 mm D]] ricoperte con pellicola da 0,10 µm di dimetilpolisilossano al 100%.

**[0040]** Procedura:

1° Stadio

In un'autoclave da 600 ml si introducono 300 g di olio di cocco grezzo e 0,15 g (500 ppm) di catalizzatore TYZOR TPT-20B, e la miscela viene mescolata. Dopo pochi minuti vengono aggiunti 100 g di metanolo anidro e si chiude l'autoclave. La miscela di reazione viene riscaldata, in circa 45 minuti, fino a raggiungimento della temperatura di 230°C, sotto agitazione (velocità di agitazione pari a 970–1020 rpm). L'agitazione e il riscaldamento, alla stessa temperatura, sono mantenuti per 30 minuti. La pressione nell'autoclave era, all'inizio della reazione, di circa 39 bar mentre alla fine era scesa a 33,6 bar. Trascorsi i 30 minuti è stato interrotto il riscaldamento e l'autoclave è stato raffreddato a 50–60°C. La miscela di reazione è stata trasferita in un pallone a fondo rotondo da 1 l e si è rimosso il metanolo per evaporazione al rotavapor (temperatura del bagno 85°C, 40 mbar di pressione) in 40 minuti. Dopo aver lasciato la miscela a riposo in imbuto separatore per 30–40 minuti, la fase inferiore glicerica è stata separata fornendo circa il 70% della quantità teorica di glicerina.

2° Stadio

La fase superiore (305 g) è stata trasferita, dall'imbuto separatore, ancora nell'autoclave e sono stati aggiunti 0,15 g di catalizzatore e 100 g di metanolo. Il reattore è stato chiuso e la reazione di transesterificazione è stata effettuata per 30 minuti a 230°C. La pressione all'inizio della reazione era circa di 38 bar e alla fine diminuiva a circa 37 bar. Dopo 30 minuti il prodotto di reazione è stato trattato come nel 1° Stadio. La fase glicerica isolata era circa il 25% della quantità teorica di glicerina.

3° Stadio

Dopo separazione della glicerina, la fase superiore (circa 295 g) è stata trasferita ancora nel reattore dove vengono aggiunti 0,15 g di catalizzatore e 100 g di metanolo. L'autoclave è stata chiusa e per 30 minuti è stata effettuata la reazione di transesterificazione. La pressione all'inizio della reazione è di 42,7 bar circa e dopo mezz'ora 42,3 bar. Dopo 30 minuti, la miscela di reazione è stata trattata come nel 1° stadio. Prima dell'evaporazione sono stati aggiunti alla miscela 6 g di glicerina (circa il 20% della glicerina totale) ottenuta nei primi due passaggi per migliorare la rimozione della glicerina dal biodiesel. La miscela è stata lasciata a riposo per la notte nell'imbuto separatore, si sono poi separate le fasi recuperando 295 g di esteri metilici degli acidi grassi (biodiesel) e 5% della quantità totale di glicerina. Analisi del biodiesel:

– Valore acido:	0,26 mg KOH/g	
– Analisi GC:	Monogliceridi	0,51%
	Digliceridi	0,31%
	Trigliceridi	0,00%

### Esempio 2

**[0041]** È stata ripetuta la procedura secondo l'esempio 1 ma impiegando come materiale di partenza dell'olio di palma grezzo con valore acido pari a 12,85 mg KOH/g e contenuto di acqua dello 0,2%. Sono così stati ottenuti 292,5 g di biodiesel con le seguenti caratteristiche:

– Valore acido:	0,28 mg KOH/g	
– analisi GC:	Monogliceridi	0,78%
	Digliceridi	0,16%
	Trigliceridi	non rilevati

### Esempio 3

**[0042]** È stata ripetuta la procedura secondo l'esempio 1 ma impiegando come materiale di partenza dell'olio grezzo di soia con valore acido pari a 1,46 mg KOH/g e contenuto di acqua dello 0,89%. Sono così stati ottenuti 296,9 g di biodiesel con le seguenti caratteristiche:

– valore acido:	0,23 mg KOH/g	
– analisi GC:	Monogliceridi	1,15%
	Digliceridi	tracce

## CH 696 640 A5

Trigliceridi                      tracce

### Esempio 4

[0043] È stata ripetuta la procedura secondo l'esempio 1 ma impiegando come materiale di partenza dell'olio grezzo di colza al 95%, con valore acido pari a 0,98 mg KOH/g e contenuto di acqua dello 0,07%, e di acido oleico del 5%. Sono così stati ottenuti 297 g di biodiesel con le seguenti caratteristiche:

- valore acido: 0,2 mg KOH/g
- analisi GC:    Monogliceridi                      0,68%
- Digliceridi                      non rilevati
- Trigliceridi                      non rilevati

### Esempio comparativo

[0044] Sono state effettuate delle prove comparative, tra il processo di transesterificazione in un solo stadio, dell'arte nota (US 5 532 392) e quello con rimozione intermedia della fase glicerica, della presente invenzione, utilizzando l'olio di colza grezzo con il 5% di acido oleico dell'esempio 4. Come si può osservare dalla seguente tabella.

	MeOH [Kg/kg olio]	Tempo di reazione totale [min]	Quantità di catalizzatore [ppm]
Processo dell'invenzione (due stadi)	1.25–1.5	85–115	1850–2550
Processo noto (uno stadio)	1.8–2.0	90–120	1900–2600

[0045] Il processo secondo la presente invenzione è vantaggioso rispetto a quello dell'arte in termini di minori quantità di metanolo, di catalizzatore, di tempi di reazione inferiori e, soprattutto, di conversione che nel caso dell'arte nota è sempre inferiore ai valori ottenuti con il presente processo.

[0046] Infatti in accordo con il processo oggetto della presente invenzione il contenuto complessivo di mono-, di- e trigliceridi residui nel prodotto finale è generalmente inferiore a 1,2%, preferibilmente inferiore a 0,8%, mentre seguendo la procedura descritta in US 5 532 392 tale valore si mantiene nettamente superiore, generalmente intorno al 5%.

### Rivendicazioni

1. Un processo per la preparazione di esteri di acidi grassi e di glicerina per transesterificazione di oli o grassi con alcoli, alla presenza di un catalizzatore a base di complessi organici di titanio e/o di zirconio caratterizzato dal fatto che detta reazione di transesterificazione comprende almeno uno stadio intermedio di rimozione della fase glicerica.
2. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti alcoli sono alcoli inferiori C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> lineari o ramificati, preferibilmente metanolo, etanolo, n-propanolo e iso-propanolo, n-butanolo, sec-, iso- o ter-butanolo, n-pentanolo o 2-etil etanolo, più preferibilmente metanolo.
3. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti alcoli sono utilizzati in una quantità compresa tra 1 e 5 volte, preferibilmente tra 1,5 e 3,5 volte, rispetto al valore teorico calcolato sulla base del contenuto in trigliceridi e acidi grassi liberi del materiale di partenza.
4. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti oli o grassi comprendono degli acidi grassi liberi in quantità superiori all' 1% in peso, preferibilmente superiori al 5% in peso.
5. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti oli o grassi comprendono acqua sino a saturazione della fase oleosa stessa.
6. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detti oli o grassi sono scelti tra oli o grassi naturali non raffinati e oli o grassi di recupero da altri processi.
7. Il processo secondo la rivendicazione 6 in cui detti oli o grassi sono scelti tra olio di palma, di soia, di cocco, di colza, di girasole, di palmisto, di kernel, di lino e oli da frittura.
8. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto catalizzatore è un tetralchilortotitanato di formula generale Ti(OR)<sub>4</sub> in cui R rappresenta un alchile lineare o ramificato C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>, preferibilmente metile, etile, isopropile, n-butile, 2-etilesile, iso-ottile ed ottilenglicole.

## CH 696 640 A5

9. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto catalizzatore viene utilizzato, rispetto all'olio alimentato, in una quantità compresa tra 100 e 10.000 ppm, preferibilmente tra 300 e 2500 ppm, più preferibilmente tra 500 e 1500 ppm, per ogni stadio.
10. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto catalizzatore, viene nuovamente aggiunto alla miscela di reazione dopo lo stadio di rimozione della fase glicerinica e prima dello stadio successivo di transesterificazione.
11. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto alcol è metanolo e detta reazione di transesterificazione viene condotta ad una pressione compresa tra 30 e 50 bar, preferibilmente tra 28 e 44 bar, e ad una temperatura compresa tra 180 e 280°C, preferibilmente tra 200 e 240°C, più preferibilmente intorno a 230°C.
12. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica viene effettuato dopo un tempo di reazione compreso tra 5 e 180 minuti, preferibilmente tra 25 e 35 minuti.
13. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detto stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica viene effettuato dopo raffreddamento della miscela di reazione ad una temperatura compresa tra 40 e 90°C, preferibilmente intorno a 50–60°C, ed evaporazione sotto vuoto.
14. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui la separazione della fase glicerinica in detto stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica viene effettuata per decantazione.
15. Il processo secondo la rivendicazione 1 che comprende tre stadi di transesterificazione ed almeno due stadi intermedi di rimozione della fase glicerinica.
16. Il processo secondo la rivendicazione 15 nel quale, per tutti i tre stadi, vengono utilizzati circa 0,9–1,1 Kg di metanolo per 1 Kg di olio di partenza, da 300 a 600 ppm di catalizzatore per ogni stadio, e ogni stadio richiede all'incirca da 25 a 35 minuti.
17. Il processo secondo la rivendicazione 1 comprendente due stadi di transesterificazione ed uno stadio intermedio di rimozione della fase glicerinica.
18. Il processo secondo la rivendicazione 17 in cui la quantità di metanolo utilizzata è compresa tra 1,35 e 1,5 Kg per chilo di olio di partenza.
19. Il processo secondo la rivendicazione 1 in cui detta reazione di transesterificazione viene effettuata in autoclave e con agitatore turbo.
20. Il processo secondo la rivendicazione 1 che comprende ulteriormente, dopo un primo stadio di transesterificazione e di rimozione della fase glicerinica, uno stadio di transesterificazione con catalizzatore alcalino.