(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 315 639**

(51) Int. Cl.:
***C07C 67/02*** (2006.01)
***C11B 13/00*** (2006.01)
***C07J 75/00*** (2006.01)
***C07J 9/00*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04712974 .7**
(96) Fecha de presentación : **20.02.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1613581**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.01.2006**

(54) Título: **Procedimiento para la obtención de ésteres de alquilo de ácidos grasos, ácidos resínicos y esteroles a partir de resina líquida en bruto.**

(30) Prioridad: **21.02.2003 WO PCT/BR03/00024**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
**01.04.2009**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
**01.04.2009**

(73) Titular/es: **Cognis IP Management GmbH**
**Henkelstrasse 67**
**40589 Düsseldorf, DE**

(72) Inventor/es: **Sato, Setsuo;**
**Sousa Sales, Henrique Jorge;**
**Peloggia, Hercules;**
**Kempers, Peter;**
**Both, Sabine y**
**Schörken, Ulrich**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).



Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de ésteres de alquilo de ácidos grasos, ácidos resínicos y esteroles a partir de resina líquida en bruto.

### Breve descripción de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de ésteres de alquilo de ácidos grasos, ácidos resínicos y esteroles a partir de resina líquida en bruto (tall oil en bruto(CTO)) en bruto que implica varias etapas de esterificación y destilación.

### Estado de la técnica

El uso de esteroles para controlar el nivel de colesterol en la industria alimentaria del cuerpo humano podría aumentar en gran medida la demanda de esteroles no GMO, con lo que un procedimiento de separación comercial de esteroles a partir de resina líquida en bruto sería altamente interesante desde el punto de vista económico, dado que constituye una de las principales fuentes de esteroles. La resina líquida en bruto proviene habitualmente del proceso al sulfato empleado en la producción de celulosa a partir de madera. Más particularmente, el licor negro agotado procedente del proceso de formación de pasta papelera se concentra hasta que se separan y se retiran por espumado las sales sódicas (jabones) de varios ácidos. Las sales son acidificadas o descompuestas con ácido sulfúrico con el fin de proporcionar la resina líquida en bruto.

La resina líquida en bruto es refinada principalmente por procesos de destilación en vacío para separar los diversos compuestos casi por completo en fracciones de ácidos resínicos y de ácidos grasos. La tecnología actual está basada en la destilación en donde los ácidos son fraccionados en varias columnas. Se emplea una primera columna para separar los ácidos grasos y ácidos resínicos más volátiles de los materiales menos volátiles, que incluyen muchos de los materiales insaponificables y neutros tales como esteroles y sus ésteres. Normalmente, una segunda columna está destinada a separar los ácidos grasos más volátiles de los ácidos resínicos menos volátiles. Los ácidos grasos de resina líquida contienen generalmente 1-5% de ácidos resínicos como subproductos. El proceso finaliza normalmente con un producto de cola que normalmente se conoce como "pez" en donde los esteroles, hidrocarburos pesados, alcoholes parafínicos son las sustancias principales. Comercialmente, solo se producen ácidos grasos y ácidos resínicos. La pez se emplea generalmente como combustible. Debido a la elevada temperatura de destilación existe una importante degradación de los esteroles. Igualmente, la mayor parte de los esteroles libres se convierten en ésteres. La pez rubia es un producto oscuro muy viscoso que resulta difícil de manejar. Hasta ahora, no existe un procedimiento comercial económico para lograr la extracción de esteroles a partir de la pez. En el estado de la técnica se conocen varios procedimientos que ofrecen formas de extraer esteroles a partir de los jabones de CTO que utilizan disolventes y procesos de destilación con anterioridad a cualquier proceso de separación de ácidos, lo cual teóricamente podría evitar las pérdidas de esteroles [US 6.107.456; US 6.414.111; US 6.344.573]; sin embargo, estos procesos se caracterizan por una alta disponibilidad de medios técnicos y no fueron llevados a la práctica por motivos económicos.

Un método para separar esteroles de la resina líquida en bruto, en donde los esteroles no se destruyan en el procedimiento, sería un desarrollo inventivo útil en la industria de preparados químicos. Por tanto, el objetivo de esta invención consiste en hallar un procedimiento económico para separar los tres componentes principales de la resina líquida en bruto (CTO): ácidos grasos o sus ésteres, ácidos resínicos y esteroles, para aportar un valor comercial a dichos productos.

### Descripción detallada de la invención

Lo que se reivindica aquí es un procedimiento para obtener ésteres de alquilo de ácidos grasos, ácidos resínicos y esteroles a partir de resina líquida en bruto (CTO), que se caracteriza por las siguientes etapas:

(a) reaccionar los ácidos grasos libres presentes en la CTO con alcoholes $C_1$-$C_4$;

(b) esterificar los esteroles presentes en la CTO con ácido bórico;

(c) separar los ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y los ácidos resínicos de los restantes ésteres de boratos esterólicos o ésteres esterólicos de ácidos grasos para producir una corriente de ésteres esterólicos;

(d) separar los ésteres de alquilo de ácidos grasos de los ácidos resínicos para producir una primera corriente de ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y una segunda corriente de ácidos resínicos;

(e) convertir dichos ésteres esterólicos en los esteroles libres para producir una tercera corriente rica en esteroles libres.

Más concretamente, en la etapa (a) del procedimiento los ácidos grasos se convierten a sus respectivos ésteres de alquilo $C_1$-$C_4$, preferentemente a sus ésteres de metilo. La principal ventaja de esta etapa reside en el bajo punto de ebullición de los ésteres así obtenidos, lo cual facilita su separación de las otras fracciones. Esto se efectúa preferentemente en una sola etapa de esterificación debido a la reacción enzimática o química selectiva entre los ácidos grasos y

los ácidos resínicos, lo cual significa que normalmente solo los ácidos grasos se convierten a sus respectivos ésteres. La esterificación puede efectuarse por medio de catalizadores ácidos, tal como, por ejemplo, ácido metanosulfónico o Fascat, a temperaturas de 120 a 150ºC, o por medio de enzimas, tal como, por ejemplo, la lipasa Novozym CaLB (Novozymes A/S, Denmark) a temperaturas de 20 a 60ºC, dependiendo de la actividad óptima de los microorganismos. Normalmente, la reacción enzimática requiere un tiempo significativamente más prolongado. La esterificación puede efectuarse bajo presión.

En la etapa (b), se añade ácido bórico ($H_3BO_3$) a la CTO que contiene ésteres de alquilo de ácidos grasos, esteroles y ácidos resínicos para transformar todos los esteroles libres en triésteres de esteroles. Los ésteres esterólicos son mucho más estables que los propios esteroles libres, lo cual conduce a productos de menor degradación, especialmente la reacción de deshidratación. Mediante esta etapa es posible conseguir una mejor separación entre los ácidos resínicos y los materiales neutros y evitar la degradación indeseada de los esteroles. Normalmente, la esterificación se efectúa a una temperatura de 200 a 230ºC.

En la etapa (c), el éster de alquilo de ácido graso y los ácidos resínicos se separan de los ésteres de boratos esterólicos y de otros hidrocarburos de alto peso molecular, preferentemente por medio de una destilación en una pasada corta, con preferencia por medio de un evaporador de película delgada continua, que de nuevo se hace trabajar preferentemente a una presión reducida del orden de 1,33 a 1.333,22 Pa (0,01 a 10 mmHg) y a una temperatura de 160 a 240ºC.

En la etapa (d), los ésteres de ácidos grasos se separan de los restantes ácidos resínicos por medio de destilación, destilación en recorrido corto o fraccionamiento, empleando condiciones más suaves en comparación con la destilación de ácidos y con la ventaja de obtener ésteres de alquilo de ácidos grasos, preferentemente ésteres de metilo de ácidos grasos, sin contaminar con ácidos resínicos y dejando menos ácidos grasos en la corriente de cola. La destilación se efectúa preferentemente por medio de un evaporador de película delgada continua que normalmente se hace trabajar a una presión reducida del orden de 0,01 a 10 mmHg y a una temperatura de 190 a 240ºC y con una columna posterior consistente, por ejemplo, en 15 platos con reflujo, condensado, calderín, conocida por el estado de la técnica.

En la etapa (e), los ésteres de boratos esterólicos se convierten fácilmente a los esteroles libres a través de hidrólisis o solvolisis. Sin embargo, el disolvente preferido es agua.

Este procedimiento también se puede aplicar a la pez rubia para enriquecer el contenido en esteroles. La etapa de ésteres de boratos se puede aplicar para separar tocoferoles y esteroles de la porción de ácidos grasos en el destilado de aceite vegetal de soja (VOD), y también para separar esteroles y alcoholes de alto peso molecular en las ceras de caña de azúcar. La primera corriente, ésteres de metilo de ácidos grasos, se emplea para producir dimerato de metilo, una materia prima usada para producir poliamidas como se describe en la US 6.281.373. La segunda corriente, los ácidos resínicos, se emplea para producir adhesivos y otros productos convencionales. Los esteroles se pueden emplear como material de alimentación en los procedimientos de purificación de esteroles ahora existentes. La viscosidad de esta corriente se puede disminuir añadiendo aceite de soja durante la última destilación o haciendo reaccionar alcoholes C12-C18, saturados o insaturados, durante la etapa de esterificación con ácido bórico. Los alcoholes se pueden recuperar después de la etapa de hidrólisis.

**Ejemplos**

1. Ejemplo comparativo

*Destilación en evaporador de película delgada continua de la resina líquida en bruto*

Este ejemplo ilustra, con fines comparativos, una destilación en evaporador de película delgada continua (WFE) de resina líquida en bruto (CTO) en la misma instalación de evaporador de película delgada continua utilizada para desarrollar la totalidad del procedimiento, sin esterificación enzimática o química selectiva de ácidos grasos y sin transformar todos los esteroles libres en ésteres de boratos de esteroles.

Se pasaron 600 ml/h de CTO a través de un WFE. La CTO contenía 4,7% en peso de esterol, del cual solo 9,0% en peso estaba ya presente como ésteres esterólicos. El WFE se hizo trabajar a 1 mmHg con una temperatura inicial en el residuo de 190ºC. La fracción de residuo (residuo 1) que sale por la cola del WFE representaba 64,0% en peso de la alimentación de CTO. El residuo 1 contenía 38,0% en peso de ácidos resínicos, 40,0% en peso de TOFA. En la segunda destilación, el WFE se hizo trabajar a 1 mmHg con una temperatura inicial en el residuo 1 de 240ºC. La fracción de residuo (residuo 2) que sale por la cola del WFE representaba 15,0% en peso de la alimentación de residuo 1. El residuo 2 contenía 40% en peso de ácidos resínicos y 6% en peso de esterol en total. El rendimiento en esterol en este procedimiento fue de 25% en peso, lo cual significa que el 75% en peso de los esteroles experimentaron degradación térmica o se separaron por destilación junto con los ácidos resínicos y ácidos grasos.

A partir de este ejemplo puede verse que no es posible separar los ácidos grasos de los ácidos resínicos empleando una destilación en recorrido corto y que la recuperación de esteroles es demasiado baja.

Ejemplos de la invención 2-7

Estos ejemplos de la invención describen el uso de una esterificación química y enzimática selectiva de ácido graso a partir de la resina líquida en bruto, seguido por la esterificación de esteroles con ácido bórico. Los ésteres de alquilo de ácidos grasos, los ácidos resínicos y los boratos esterólicos se separan de acuerdo con la presente invención para evitar la degradación de esteroles en la fracción de residuo y producir éster de ácido graso (TOFA-Me) y ácidos resínicos de alta calidad a partir de resina líquida en bruto.

2. *Etapa de esterificación*

a) *Esterificación química*: se colocó 1 kg de CTO obtenida en RESITEC Industrias Químicas LTDA, junto con 750 g (23,43 moles) de metanol de Aldrich Chemical Co. y 12 kg de ácido metanosulfónico (0,12 moles) de Merck KGaA, en un autoclave de laboratorio BEP 280 Büchi de 2 litros equipado con termómetro y agitador mecánico. Durante un periodo de 2 horas, la temperatura se mantuvo en 140ºC y luego la temperatura se redujo desde 140ºC a 70ºC y el metanol sin reaccionar se separó por destilación. La presión de reacción máxima en la reacción fue de 7 bares. El índice de acidez de la CTO se redujo desde los iniciales 154 mgKOH/g a 65 mgKOH/g.

b) *Esterificación enzimática*: se colocaron 3 kg de CTO obtenida en RESITEC Industrias Químicas LTDA, junto con 750 g (23,43 moles) de metanol de Aldrich Chemical Co., 120 g de agua y 1,5 g de Novozym CaLB L de NOVOZYMES Latin America Ltda., en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos y de 4 litros equipado con termómetro, agitador mecánico y condensador. Las muestras se agitaron durante 180 horas a 30ºC. El índice de acidez inicial de 154,0 mgKOH/g se redujo a 64,0 mgKOH/g.

c) *Esterificación enzimática con enzima inmovilizada*: en un matraz se colocaron 50 g de CTO obtenida en RESITEC Industrias Químicas LTDA, junto con 5,0 g (0,16 moles) de metanol de Aldrich Chemical Co. y 2,5 g de soporte de polipropileno MP 100 (Membrana, Germany) previamente cargado con 1,25 g de Novozym CaLB L (Novozymes A/S, Denmark). El índice de acidez inicial de 147,0 mgKOH/g se redujo a 69,2 mgKOH/g.

d) *Esterificación enzimática con etanol y enzima inmovilizada*: en un matraz se colocaron 50 g de CTO obtenida en RESITEC Industrias Químicas LTDA, junto con 5,0 g (0,11 moles) de metanol de Aldrich Chemical Co., 5,0 g de agua y 2,5 g de soporte de polipropileno MP 100 (Membrana, Germany) previamente cargado con 1,25 g de Novozym CaLB L (Novozymes A/S, Denmark). Las muestras se agitaron durante 22 horas a 45ºC. El índice de acidez inicial de 147,0 mgKOH/g se redujo a 80,2 mgKOH/g.

Se llevaron a cabo los siguientes experimentos con resina líquida en bruto esterificada química o enzimáticamente, después de la separación de metanol y agua por evaporación, de acuerdo con el ejemplo 2a-2d.

3. *Esterificación con ácido bórico*

a) Se colocó 1 kg de CTO esterificada (por la etapa 2) secada a 110ºC y 40 mmHg y 5,0 g de ácido bórico (0,03 moles) obtenido en Aldrich Chemical Co., en un matraz de fondo redondo de 3 cuellos y de 2 litros y se hizo reaccionar durante 4 horas a 220ºC para reunir todos los esteroles libres en ésteres.

4. *Separación de ésteres de alquilo de ácidos grasos y ácidos resínicos a partir de boratos esterólicos*

Se destiló 1 kg del producto obtenido en la etapa 3 en el WFE que se hizo trabajar a 2 mmHg, 210ºC y velocidad de flujo de 550 ml/h. El residuo 1 que sale por la cola del WFE contenía 21% peso/peso de esteroles como ésteres y la fracción de cabeza 2 con la representa el 80% peso/peso sin esteroles, tenía 62% de éster de metilo de ácido graso, 33% de ácidos resínicos y 5% de material insaponificable. Las reacciones de degradación térmica fueron mínimas.

5. *Separación de ésteres de alquilo de ácidos grasos de los ácidos resínicos*

Se destilaron 1.600 g de la fracción de cabeza 2 obtenida en la etapa 4 en una columna de destilación de laboratorio a 250ºC (cola)/210ºC (cabeza) y 2 mmHg. La fracción de cabeza 1 representaba el 65% p/p y contenía 90% de éster de metilo de ácido graso, 0,3% de ácido resínico y 9,7% de material insaponificable. La fracción de cola 2 representaba el 35% y contenía 90% de ácido resínico y 10% de componentes pesados.

6. *Hidrólisis de ésteres de boratos esterólicos*

A 500 g del residuo 1, obtenido en la etapa 4, se añadieron 200 g de agua purificada, se calentó a 90ºC y se agitó durante 1 hora. Después de la separación de fases, el residuo se lavó dos veces con 50 g de agua purificada y se secó.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de ésteres de alquilo de ácidos grasos, ácidos resínicos y esteroles a partir de resina líquida en bruto (CTO), **caracterizado** porque dicha CTO se somete a las siguientes etapas:

(a) reaccionar los ácidos grasos libres presentes en la CTO con alcoholes $C_1$-$C_4$;

(b) esterificar los esteroles presentes en la CTO con ácido bórico;

(c) separar los ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y los ácidos resínicos de los restantes ésteres de boratos esterólicos o ésteres esterólicos de ácidos grasos para producir una corriente de ésteres esterólicos;

(d) separar los ésteres de alquilo de ácidos grasos de los ácidos resínicos para producir una primera corriente de ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos y una segunda corriente de ácidos resínicos; y

(e) convertir dichos ésteres esterólicos en los esteroles libres para producir una tercera corriente rica en esteroles libres.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, con respecto a la etapa (a), la esterificación se lleva a cabo en presencia de catalizadores ácidos.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque como catalizador se emplea ácido metanosulfónico.

4. Procedimiento según la reivindicación 2 y/o 3, **caracterizado** porque la esterificación se efectúa a una temperatura de 120 a 150ºC.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, con respecto a la etapa (a), la esterificación se efectúa en presencia de enzimas.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque la esterificación se efectúa con enzimas unidas a un soporte sólido.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizado** porque la esterificación se efectúa a una temperatura de 20 a 60ºC.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque, con respecto a la etapa (b), la esterificación se efectúa a una temperatura de 200 a 230ºC.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque, con respecto a las etapas (c) y (d), la destilación se efectúa por medio de un evaporador de película delgada continua y/o columna de fraccionamiento.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el evaporador de película delgada continua se hace trabajar a una presión reducida de 1,33 a 1.333,22 Pa (0,01 a 10 mmHg) y a una temperatura de 190 a 240ºC y/o la columna de fraccionamiento se hace trabajar a una presión de 13,33 a 666,61 Pa (0,1 a 5 mmHg) y a una temperatura de 170 a 230ºC en la cabeza y de 240 a 280ºC en la cola.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque, con respecto a la etapa (d), el éster de alquilo de ácido graso está libre de ácidos resínicos.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque, con respecto a la etapa (e), la hidrólisis de los boratos esterólicos se efectúa por medio de agua.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque, con respecto a la etapa (e) la solvolisis de los ésteres esterólicos se efectúa empleando polioles tal como glicerol.