

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 097**

51 Int. Cl.:

C11C 3/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2009 PCT/EP2009/065230**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.05.2010 WO10055158**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2009 E 09756298 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **10.01.2018 EP 2358851**

54 Título: **Uso de ácido metanosulfónico para la preparación de ésteres de ácidos grasos**

30 Prioridad:

17.11.2008 EP 08169225

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

16.04.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

FASSBENDER, STEFAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 457 097 T5

DESCRIPCIÓN

Uso de ácido metanosulfónico para la preparación de ésteres de ácidos grasos

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos y/o mezclas de ésteres de ácidos grasos de alcoholes monohidroxilados con 1 a 5 átomos de carbono mediante transesterificación de glicéridos de ácidos grasos con alcoholes monohidroxilados de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono en presencia de un catalizador básico, en cuyo marco se usa ácido metanosulfónico. Además, la invención se refiere al uso de ácido metanosulfónico para la preparación de estos ésteres de ácido graso.

Los ésteres de ácidos grasos preparados de acuerdo con la invención son adecuados, dependiendo de los materiales de partida empleados, como sustancias en bruto farmacéuticas, dietéticas o cosméticas, como productos intermedios para otros derivados de ácidos grasos, tales como alcoholes grasos, aminas grasas o tensioactivos. Los ésteres de ácidos grasos además son particularmente adecuados como lubricantes, plastificantes, aceites hidráulicos, combustibles o carburantes para el funcionamiento de motores diesel.

Como consecuencia de su idoneidad como carburante diesel, los ésteres de ácidos grasos por motivos de la protección del medio ambiente, del reemplazo de fuentes de energía fósiles por renovables en los últimos tiempos ha adquirido una importancia particular.

La preparación de los ésteres de ácidos grasos es conocida desde hace tiempo. En particular se obtiene el biodiésel actualmente a escala industrial mediante una transesterificación catalítica de aceite vegetal. A este respecto se hace reaccionar la mayoría de las veces aceite deshidratado, desacidificado y desgomado con un exceso molar de alcohol (la mayoría de las veces metanol) de 6:1 con empleo del 1 % en peso de catalizador con respecto a la cantidad del aceite empleado (la mayoría de las veces KOH) por encima de la temperatura de ebullición del alcohol. A este respecto, los ácidos grasos contenidos en las moléculas grasas del aceite se escinden catalíticamente y reaccionan con el alcohol existente hasta dar el éster de ácido graso. Las grasas y los aceites por norma general son triglicéridos, es decir que una molécula de aceite contiene tres de ácidos grasos unidos a una molécula de glicerol. De este modo se producen en una reacción completa de transesterificación, tal como se lleva a cabo durante la preparación de biodiésel, por molécula de graso o aceite tres "moléculas de biodiésel" así como una molécula de glicerol. Los productos intermedios de esta reacción son mono- y diglicéridos. Los mono- y diglicéridos están compuestos de un armazón básico de glicerol, denominado en lo sucesivo también esqueleto de glicerol, al que está unido todavía uno (monoglicérico) o dos (diglicérico) ácidos grasos. Ya que en mono- y diglicéridos están presentes tanto grupos hidróxido polares como cadenas de hidrocarburos apolares, los mismos tienen propiedades anfífilas y cambian en disolventes orgánicos casi siempre la polaridad de este disolvente.

La transesterificación necesita un tiempo de reacción de aproximadamente 8 horas, consiguiéndose actualmente una reacción de aproximadamente el 98 %.

Después de la reacción, el glicerol formado insoluble en el éster de alquilo de ácido graso (FASE) se retira del biodiésel mediante un separador de fases y se usa después de una purificación química y mediante destilación como sustancia en bruto técnica o farmacéutica.

El exceso de alcohol contenido en los ésteres alquílicos de ácido graso (FASE) se separa mediante destilación y se devuelve al proceso. Después de retirada y devolución del exceso de alcohol se añade para la neutralización de los catalizadores alcalinos remanentes (por ejemplo, KOH) un ácido orgánico o inorgánico diluido y después de la separación de fases realizada se retira la fase de éster de ácido graso. Un procedimiento de este tipo se da a conocer, por ejemplo, en el documento EP 0 658 183 A1 o en el documento WO 2007/020 465 A1. A este respecto, como ácidos orgánicos o inorgánicos se mencionan ácido fosfórico, sulfúrico, clorhídrico, nítrico, bórico, fórmico, acético, láctico, glucónico, oxálico, succínico, maleico, tartárico, málico y cítrico así como ácidos sulfónicos orgánicos y semiésteres de ácido sulfúrico. Actualmente se usa preferentemente ácido sulfúrico durante la neutralización de los catalizadores alcalinos.

Las ventas de biodiésel en la república federal de Alemania ascendieron en el año 2004 a 1,2 millones de toneladas y en el año 2005 se situaban ya en 1,8 millones de toneladas. Las cantidades indicadas anteriormente hacen evidente que desde el punto de vista económico es razonable poner a disposición procedimientos para la preparación de biodiésel que proporcionen, en comparación con los procedimientos empleados hasta ahora, mayores rendimientos de ésteres de ácidos grasos.

El objetivo de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos con rendimientos mejorados. A este respecto, el procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos se tiene que poder integrar sin gran complejidad en cuanto a aparatos en procedimientos conocidos de preparación.

Este objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos o mezclas de ésteres de ácidos grasos de alcoholes monohidroxilados de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono que comprende

(a) la transesterificación de glicéridos de ácidos grasos con alcoholes monohidroxilados de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono en presencia de al menos un catalizador básico para la formación de una mezcla de reacción que contenga el éster de ácido graso y/o la mezcla de ésteres de ácidos grasos y

- 5 (b) el tratamiento de al menos una parte de la mezcla de reacción formada en la transesterificación en la etapa (a) con ácido metanosulfónico, seleccionándose en la etapa (a) después de realizarse la transesterificación y antes de realizarse la etapa (b) el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción de tal modo que tiene lugar una separación de fases en una fase de éster de ácido graso y una fase de glicerol y la fase de éster de ácido graso se configura, se separa y se trata en la etapa (b) con ácido metanosulfónico.

- 10 A este respecto resulta que en particular gracias al uso de los ácidos metanosulfónicos en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención para la neutralización de los catalizadores básicos usados en la transesterificación en la etapa del procedimiento (a) se pueden obtener rendimientos claramente mayores de ésteres de ácidos grasos o de mezclas de ésteres de ácidos grasos en comparación con procedimientos habituales en los que se lleva a cabo, por ejemplo, un tratamiento con ácido sulfúrico. A este respecto, "el tratamiento de al menos una parte de la mezcla de reacción formada durante la transesterificación en la etapa del procedimiento (a) con
- 15 ácido metanosulfónico" se ha de entender de manera que los catalizadores básicos contenidos en el producto de reacción formado se neutralizan después de la separación realizada de la fase de éster de ácido graso.

- De acuerdo con la invención, después de la transesterificación realizada en la etapa (a), el tiempo de permanencia de los productos de reacción antes de la realización de la etapa (b) se selecciona de manera que tenga lugar una separación de fases en una fase de éster de ácido graso y una fase de glicerol. Después se retira la fase pesada de
- 20 glicerol y se neutralizan los restos de catalizador remanentes en la fase de éster mediante adición del ácido metanosulfónico.

- La transesterificación en la etapa (a) se puede llevar a cabo generalmente en uno o en dos o en más pasos, es decir, el glicérido de ácido graso se transesterifica con toda la cantidad de alcohol inferior y catalizador o en un primer paso se emplea solo una parte de la cantidad necesaria de alcohol monohidroxilado de cadena corta y catalizador para la transesterificación y después de la sedimentación realizada y separación de una fase de glicerol
- 25 en un segundo paso o en otros casos la cantidad o las cantidades restantes de alcohol monohidroxilado de cadena corta y catalizador se emplean para la transesterificación del mismo modo, conllevando las formas de trabajo de dos o más pasos la ventaja de una reducción adicional del exceso de alcohol y, además, rendimientos aumentados de éster de ácido graso.

- 30 Si la transesterificación se realiza de acuerdo con una forma de realización de la invención según la forma de trabajo de dos pasos, en el primer paso se emplea preferentemente del 60 % al 90 % de la cantidad necesaria en total del alcohol de cadena corta y catalizador y en el segundo paso del 10 % al 40 % de la cantidad necesaria en total de alcohol de cadena corta y de catalizador.

- En la forma de trabajo de dos o más pasos, el tratamiento con el ácido metanosulfónico se puede realizar directamente después de la segunda o del respectivamente último paso de transesterificación, es decir, eventualmente sin separar previamente la parte de glicerol que se produce en el segundo o en el último paso.
- 35

- Habitualmente, la transesterificación según el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas ambientales de aproximadamente +5 a +40 °C y presión atmosférica y en principio se puede realizar en cualquier recipiente discrecional abierto o cerrado de tamaño discrecional que está equipado ventajosamente con un dispositivo de purga en el fondo. Así mismo, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo
- 40 mediante el uso de equipos agitadores o mezcladores intensivos mecánicos. Los correspondientes aparatos y realizaciones son conocidos por el experto en el campo de la técnica de aparatos, por este motivo en este punto no se detalla esto adicionalmente.

- Con presencia de dispositivos adecuados de dosificación, de un reactor adecuado así como de un sistema correspondiente de supervisión, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo también de forma continua.
- 45

- Como glicéridos de ácidos grasos que se pueden transesterificar en el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados grasas y aceites vegetales de origen natural, tales como aceite de soja, aceite de palma y grasa de palma, aceite de coco y grasa de coco, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de algodón, aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de cártamo, aceite de onagra, aceite de borraja, aceite de semillas de algarrobo etc. así como mono-, di- y triglicéridos aislados de los aceites vegetales y grasas que se han mencionado anteriormente u obtenidos mediante interesterificación o preparados sintéticamente tales como trioleína, tripalmitina, triestearina, monooleato de glicerol o monoestearato de glicerol. Así mismo, en el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se pueden emplear también aceites de desecho tales como aceite de fritura usado. Preferentemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se usan aceite de girasol y aceite de colza.
- 50
- 55

Los aceites y grasas vegetales se pueden emplear refinados o no refinados y pueden contener, además de sustancias mucilaginosas, sustancias opacificantes y otras impurezas, ácidos grasos libres hasta una parte del 20 %

en peso y por encima. De acuerdo con otra forma de realización de la invención se emplean glicéridos de ácidos grasos deshidratados, desacidificados y desgomados como sustancias de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención. El uso de los mismos conduce a un control simplificado del procedimiento y además conlleva rendimientos aumentados.

- 5 Como alcoholes monohidroxilados de cadena corta se emplean aquellos con 1 a 5 átomos de carbono. Preferentemente, los mismos están seleccionados de metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, 3-metil-1-butanol y alcohol neopentílico así como mezclas de los mismos. Son particularmente preferentes metanol y etanol, el más preferido es metanol.

- 10 En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención se consideran como catalizadores básicos para la transesterificación compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo en forma de los óxidos, hidróxidos, hidruros, carbonatos, acetatos o alcoholatos de los alcoholes de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono, preferentemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, alcoholatos de sodio y potasio de los alcoholes monohidroxilados de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono. De forma particularmente preferente, los catalizadores básicos están seleccionados de KOH, NaOH, metilato de sodio y potasio. En particular se prefieren metilato de potasio y sodio.

- 15 De acuerdo con una forma de realización general de la invención, el catalizador básico se usa en la transesterificación de los glicéridos de ácidos grasos en una cantidad del 0,1 al 5 % en peso, preferentemente en una cantidad del 0,5 al 1,5 % en peso, con respecto a la masa del glicérido de ácido graso empleado. El alcohol monohidroxilado inferior se añade en un exceso de 0,1 moles a 2,0 moles con respecto a respectivamente 1 mol de ácido graso unido a glicerol. Eventualmente se emplea agua en una cantidad del 0,5 al 20 % en peso con respecto a la mezcla de reacción durante la transesterificación de los glicéridos de ácidos grasos.

- 20 De acuerdo con una forma de realización general de la invención, el catalizador básico se añade en forma de una solución acuosa o alcohólica al glicérido de ácido graso. Después de la transesterificación de uno o varios pasos realizada del glicérido de ácido graso, la mezcla de reacción producida por ello se puede añadir una cierta cantidad de agua que se encuentra en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso con respecto a la masa total. La adición del agua, a este respecto, se puede realizar de forma aislada o junto con el ácido metanosulfónico.

- 25 En el tratamiento del éster de ácido graso de la mezcla de ésteres de ácidos grasos con el ácido metanosulfónico en la etapa (b) se añade el ácido metanosulfónico en forma de una solución acuosa del 50 al 99 %, preferentemente en forma del 60 al 80 %, de forma particularmente preferente en forma de un 70 %. Gracias a este tratamiento del éster obtenido con el ácido metanosulfónico se obtiene, en comparación con los procedimientos conocidos por el estado de la técnica en los que se ha usado ácido sulfúrico para la neutralización/el tratamiento, rendimientos hasta el 4 % superiores de ésteres de ácidos grasos, lo que demuestra la ventaja económica del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 30 Otro objeto de la presente invención se refiere al uso de ácido metanosulfónico en la preparación de ésteres alquílicos de ácido graso o sus mezclas empleando catalizadores básicos en la transesterificación de glicéridos de ácidos grasos, neutralizándose los catalizadores básicos contenidos en el producto de reacción formado después de realizarse la separación de una fase de éster de ácido graso.

La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos:

- 35 Los ejemplos y ejemplos comparativos representados a continuación muestran la preparación de ésteres de metilo de ácido graso (FAME) con neutralización posterior del catalizador. En la preparación de los ésteres alquílicos de ácido graso se usan cuatro catalizadores distintos (NaOH, KOH, metilato de Na y metilato de K) como catalizadores alcalinos. La neutralización se realizó en los ejemplos comparativos con empleo de ácido sulfúrico y en los ejemplos con empleo de ácido metanosulfónico. Los ejemplos se llevaron a cabo basándose en experimentos de modelo de procedimientos industriales en los que se obtuvo un producto con un contenido mínimo de éster metílico del 96,5 % que se incluye en la norma EN 14214.

45 Equipamientos y materiales usados

Las condiciones del procedimiento se seleccionaron basándose en el conocimiento de procedimientos de preparación industriales de biodiésel. Para los ensayos se practicó un procedimiento de dos pasos de la mezcla de catalizadores. La Figura 1 muestra un diagrama de bloques del procedimiento para la preparación del éster metílico de aceite de colza (RME).

- 50 Los ensayos de transesterificación se llevaron a cabo en un matraz de sulfonación con agitador, termómetro, condensador de reflujo o refrigerador de Liebig y descarga de fondo. Para cada transesterificación se preparó una mezcla de catalizador.

- 55 Como glicérido de ácido graso se usó aceite de colza (refinado completo) del comercio al por menor. Los catalizadores NaOH, KOH, metilato de sodio y metilato de potasio, el disolvente metanol así como el ácido sulfúrico para la neutralización se adquirieron del comercio especializado de laboratorio.

Realización del ensayo

Los ejemplos y ejemplos comparativos se llevaron a cabo en los parámetros representados en la Tabla 1. Los datos de análisis de los productos obtenidos en las cuatro transesterificaciones están representados en la Tabla 2.

- 5 Como se desprende de los datos representados en la Tabla 2, el uso de ácido metanosulfónico para la neutralización de los catalizadores básicos conduce a rendimientos claramente aumentados de ésteres de ácidos grasos. Estos se encuentran con el uso de KOH o NaOH en el intervalo del 2,29 al 3,7 %, con el uso de metilato de sodio o potasio en el intervalo del 0,2 % lo que, sin embargo, a causa de los elevados rendimientos significa una considerable ventaja económica.

Tabla 1

	Transesterificación 1		Transesterificación 2		Transesterificación 3		Transesterificación 4	
Cantidad de aceite	aproximadamente 500 g		aproximadamente 500 g		aproximadamente 500 g		aproximadamente 500 g	
Catalizador	NaOH		KOH		Metilato de Na CH ₃ ONa		Metilato de K CH ₃ OK	
Cantidad de K	0,88 %		1,24 %		0,50 %		0,50 %	
Metanol	19,62 %		19,26 %		20,00 %		20,00 %	
1 ^{er} Paso								
Adición de mezcla de catalizador	85,00 %		85,00 %		85,00 %		85,00 %	
Temperatura de reacción	60 °C		60 °C		60 °C		60 °C	
Tiempo de reacción	60 min		60 min		60 min		60 min	
Tiempo de sedimentación	1 h		1 h		1 h		1 h	
Separación fase de glicerol								
2 ^o paso								
Adición de mezcla de catalizador	15,00 %		15,00 %		15,00 %		15,00 %	
Temperatura de reacción	60 °C		60 °C		60 °C		60 °C	
Tiempo de reacción	60 min		60 min		60 min		60 min	
Tiempo de sedimentación	1 h		1 h		1 h		1 h	
Separación fase de glicerol								
Dest. Metanol	Vacío 90 °C		Vacío 90 °C		Vacío 90 °C		Vacío 90 °C	
Toma de muestra	Muestra 1		Muestra 2		Muestra 3		Muestra 4	
Analítica	Índice de neutralización		Índice de neutralización		Índice de neutralización		Índice de neutralización	
Analítica	Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos		Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos		Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos		Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos	
Neutralización	Ácido sulfúrico	Ácido metanosulfónico al 70 %	Ácido sulfúrico	Ácido metanosulfónico al 70 %	Ácido sulfúrico	Ácido metanosulfónico al 70 %	Ácido sulfúrico	Ácido metanosulfónico al 70 %
Cantidad de adición de agua con ácido	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
Temperatura	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C	90 °C
Tiempo de reacción	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min	15 min
Separación agua de lavado								

(continuación)

	Transesterificación 1		Transesterificación 2		Transesterificación 3		Transesterificación 4	
Secado	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C	1,00-2,00 kPa (10-20 mbar) 90 °C
Toma de muestras	Muestra 5	Muestra 6	Muestra 7	Muestra 8	Muestra 9	Muestra 10	Muestra 11	Muestra 12
Analítica	Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos índice de acidez, índice de neutralización		Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos índice de acidez, índice de neutralización		Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos índice de acidez, índice de neutralización		Determinación: éster metílico mono-, di-, triglicéridos índice de acidez, índice de neutralización	

Tabla 2

	Transesterificación 1			Transesterificación 2			Transesterificación 3			Transesterificación 4		
	Productos	Cantidad	Unidad	Productos	Cantidad	Unidad	Productos	Cantidad	Unidad	Productos	Cantidad	Unidad
Aceite en bruto	Aceite de colza	100	%	Aceite de colza	100	%	Aceite de colza	100	%	Aceite de colza	100	%
Catalizador	NaOH	0,88	%	KOH	1,24	%	Metilato de Na	0,5	%	Metilato de K	0,5	%
Disolvente	Metanol	19,62	%	Metanol	19,26	%	Metanol	20	%	Metanol	20	%
Rendimiento de transesterificación	RME en bruto/aceite de colza	87,8	%	RME en bruto/aceite de colza	95,29	%	RME en bruto/aceite de colza	96,78	%	RME en bruto/aceite de colza	99,1	%
Analítica	Contenido de éster metílico	97,3	%	Contenido de éster metílico	96,9	%	Contenido de éster metílico	97,5	%	Contenido de éster metílico	98,3	%
	Monoglicérido	0,68	%	Monoglicérido	0,61	%	Monoglicérido	1,08	%	Monoglicérido	0,81	%
	Diglicéridos	0,16	%	Diglicéridos	0,13	%	Diglicéridos	0,2	%	Diglicéridos	0,16	%
	Triglicéridos	0,02	%	Triglicéridos	«0,01	%	Triglicéridos	0,01	%	Triglicéridos	0,04	%
	Glicerol libre	1,35	%	Glicerol libre	0,42	%	Glicerol libre	0,35	%	Glicerol libre	0,07	%
	Glicerol total	1,55	%	Glicerol total	0,59	%	Glicerol total	0,66	%	Glicerol total	0,3	%
Neutralización	RME en bruto	100	%	RME en bruto	100	%	RME en bruto	100	%	RME en bruto	100	%
	Índice de neutralización	0,25		Índice de neutralización	0,081		Índice de neutralización	0,36		Índice de neutralización	0,071	%
Neutralizante	Ácido sulfúrico	0,337	mg/gRME	Ácido sulfúrico	0,11	mg/gRME	Ácido sulfúrico	0,48	mg/gRME	Ácido sulfúrico	0,095	mg/gRME
Rendimiento de neutralización	RME neutro/en bruto	95,61	%	RME neutro/en bruto	94,02	%	RME neutro/en bruto	98,09	%	RME neutro/en bruto	99,3	%
Analítica	Contenido de éster metílico	98,4	%	Contenido de éster metílico	98,5	%	Contenido de éster metílico	97,5	%	Contenido de éster metílico	98,1	%
	Monoglicérido	0,56	%	Monoglicérido	0,5	%	Monoglicérido	1,08	%	Monoglicérido	0,89	%
	Diglicéridos	0,15	%	Diglicéridos	0,13	%	Diglicéridos	0,21	%	Diglicéridos	0,18	%
	Triglicéridos	0,02	%	Triglicéridos	<0,01	%	Triglicéridos	0,01	%	Triglicéridos	0,04	%
	Glicerol libre	0,01	%	Glicerol libre	0,03	%	Glicerol libre	0,05	%	Glicerol libre	0,01	%
	Glicerol total	0,18	%	Glicerol total	0,18	%	Glicerol total	0,36	%	Glicerol total	0,27	%
	Índice de neutralización	0,019		Índice de neutralización	0,058		Índice de neutralización	0,044		Índice de neutralización	0,026	
	Índice de acidez	0,21		Índice de acidez	0,21		Índice de acidez	0,41		Índice de acidez	0,061	
Neutralizante	Ácido metanosulfónico	0,944	mg/gRME	Ácido metanosulfónico	0,31	mg/gRME	Ácido metanosulfónico	1,36	mg/gRME	Ácido metanosulfónico	0,267	mg/gRME
Rendimiento de neutralización	RME neutro/en bruto	97,9	%	RME neutro/en bruto	97,74	%	RME neutro/en bruto	98,43	%	RME neutro/en bruto	99,17	%
Analítica	Contenido de éster metílico	97,8	%	Contenido de éster metílico	98,3	%	Contenido de éster metílico	97,9	%	Contenido de éster metílico	98,3	%
	Monoglicérido	0,52	%	Monoglicérido	0,47	%	Monoglicérido	0,93	%	Monoglicérido	0,88	%
	Diglicéridos	0,14	%	Diglicéridos	0,11	%	Diglicéridos	0,18	%	Diglicéridos	0,18	%
	Triglicéridos	0,02	%	Triglicéridos	<0,01	%	Triglicéridos	0,01	%	Triglicéridos	0,04	%
	Glicerol libre	0,01	%	Glicerol libre	0,03	%	Glicerol libre	0,02	%	Glicerol libre	0,01	%
	Glicerol total	0,17	%	Glicerol total	0,17	%	Glicerol total	0,28	%	Glicerol total	0,26	%
	Índice de neutralización	0,021		Índice de neutralización	0,054		Índice de neutralización	0,022		Índice de neutralización	0,022	
	Índice de acidez	0,22		Índice de acidez	0,22		Índice de acidez	0,2		Índice de acidez	0,067	

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos grasos y/o mezclas de ésteres de ácidos grasos de alcoholes monohidroxilados de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono, que comprende
 - 5 (a) la transesterificación de glicéridos de ácidos grasos con alcoholes monohidroxilados de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono en presencia de al menos un catalizador básico para la formación de una mezcla de reacción que contenga el éster de ácido graso y/o la mezcla de ésteres de ácidos grasos y
 - (b) el tratamiento de al menos una parte de la mezcla de reacción formada en la transesterificación en la etapa (a) con ácido metanosulfónico,
- 10 en el que en la etapa (a) después de la transesterificación realizada y antes de la realización de la etapa (b), el tiempo de permanencia de la mezcla de reacción se selecciona de manera que tenga lugar una separación de fases en una fase de éster de ácido graso y una fase de glicerol y la fase de éster de ácido graso se configura, se separa y se trata en la etapa (b) con ácido metanosulfónico.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la transesterificación en la etapa (a) se realiza en varios pasos.
- 15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la transesterificación en la etapa (a) se realiza en dos pasos.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que en el primer paso se emplea del 60 % al 90 % de la cantidad empleada en total de alcohol y catalizador y en el segundo paso del 10 % al 40 % de la cantidad empleada del total del alcohol y catalizador.
- 20 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que como glicéridos de ácidos grasos se emplean grasas y aceites vegetales y animales de origen natural seleccionados de aceites de soja, palma, palmiste, coco, girasol, colza, linaza, ricino, cacahuete, oliva, onagra y semilla de algarrobo, así como sus mezclas.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que como alcohol monohidroxilado de cadena corta se emplean metanol o etanol.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que como catalizadores básicos se emplean compuestos de metal alcalino o alcalinotérreo básicos seleccionados de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, alcoholatos de sodio y potasio de los alcoholes monohidroxilados de cadena corta con 1 a 5 átomos de carbono o mezclas de los mismos.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador básico se emplea en una cantidad del 0,5 al 5 % en peso con respecto a la masa del glicérido de ácido graso empleado.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad del ácido metanosulfónico en la etapa (b) se dimensiona de manera que sea al menos equivalente a las cantidades del catalizador básico empleadas en la etapa (a).
- 35 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el ácido metanosulfónico se emplea en forma de un ácido acuoso del 50 al 99 % para el tratamiento en la etapa (b).
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que antes de la realización de la etapa del procedimiento (b) se separa el exceso de alcohol de la etapa (a).
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 que se lleva a cabo como procedimiento continuo.
- 40 13. Uso de ácido metanosulfónico en la preparación de ésteres alquílicos de ácido graso o mezclas de los mismos con empleo de catalizadores básicos en la transesterificación de glicéridos de ácidos grasos, neutralizándose los catalizadores básicos contenidos en el producto de reacción formado después de realizarse la separación de una fase de éster de ácido graso.

FIG.1

