



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 180**

51 Int. Cl.:
C07J 9/00 (2006.01)
C11B 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01118218 .5**
86 Fecha de presentación : **28.07.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1179536**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **13.02.2002**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de esterinas a partir de residuos que contienen ácidos grasos.**

30 Prioridad: **07.08.2000 DE 100 38 442**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

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

72 Inventor/es: **Schwarzer, Jörg;**
Gutsche, Bernhard y
Wollmann, Gerhard

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

ES 2 298 180 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de esterinas a partir de residuos que contienen ácidos grasos.

5 Campos de la invención

La invención se refiere al campo de la obtención de esterinas, y se refiere a un procedimiento para la obtención de esterinas a partir de residuos de la producción de ácidos grasos.

10 Estado de la técnica

La obtención de esterinas a partir de destilados que se producen en el desacidificado de aceites vegetales, o residuos de destilación que se producen en la producción de ésteres metílicos, en el especial a partir de la obtención de ésteres metílicos vegetales para el campo de empleo "biodiesel", se han descrito ya de diversas maneras en la literatura de patentes. De manera representativa cítense en este caso los documentos EP-A2 0610742 (Hoffmann-LaRoche), GB-A1 2145079 (Nisshin Oil Mills Japan) y EP-A1 0333472 (Palm Oil Research and Development Board).

Por la patente europea EP-B1 0656894 (Henkel) es conocido un procedimiento para la obtención de esterinas en el que se transesterifica un residuo de la destilación de éster metílico, que está constituido esencialmente por glicéridos, esterinas, ésteres de esterina y tocoferoles, en presencia de catalizadores alcalinos con metanol. No obstante, el rendimiento en esterinas deja que desear. Este se mejora en un procedimiento que describe la DE 19916034.

La utilización y revalorización de residuos de la obtención de aceites y grasas y sus componentes incluye, no obstante, procedimientos costosos con frecuencia, con aplicación de disolventes nocivos para el medio ambiente. En la solicitud de patente US 4148810 se aíslan esteroides volátiles de los residuos de destilación de obtención de grasas y aceites, y elaboración mediante transesterificado con su siguiente disolución en disolventes apróticos, orgánicos.

Por consiguiente, la tarea de la presente invención ha consistido en obtener esterinas en rendimientos elevados y pureza elevada mediante un procedimiento económico, evitando disolventes no inofensivos desde el punto de vista toxicológico y ecológico, y aprovechando económicamente en este caso residuos de la producción de ácidos grasos.

30 Descripción de la invención

Es objeto de la invención un procedimiento para la obtención de esterinas a partir de los residuos de la producción de ácidos grasos, en el que

- a) se esterifican ácidos grasos libres presentes en los residuos mediante poliólisis, o con uno de los alcoholes inferiores metanol o etanol,
- b) se transesterifican los glicéridos parciales contenidos en la mezcla a temperaturas de 90 a 145°C y una presión de 2 a 10 bar durante 2-20 minutos con metanol o etanol, en presencia de un catalizador básico,
- c) tras el transesterificado se separa por destilación el metanol o etanol excedente de la mezcla de reacción,
- d) se separa el catalizador de transesterificado, así como la glicerina, contenida en caso dado,
- e) se separa por destilación de la mezcla el éster alquílico de ácido graso, y
- f) se transforman en esterinas libres y ésteres de ácidos grasos, los ésteres de esterina contenidos en la cola, y glicéridos parciales restantes, mediante un transesterificado adicional a temperatura de 115 a 145°C y una presión de 2 a 10 bar durante 4-8 horas.

Se descubrió que en los residuos de la producción de ácidos grasos están contenidas aún esterinas de alto valor cualitativo, que se pueden obtener de manera económica y ecológica mediante un procedimiento en el que se combina un esterificado con dos pasos de transesterificado. En este caso, en un primer paso de transesterificado (b) se hacen reaccionar con metanol o etanol, en presencia de un catalizador básico, los mono-, di- y triglicéridos que se producen tras el esterificado de los ácidos grasos libres contenidos en los residuos. Bajo las condiciones suaves, los ésteres de esterina permanecen aún unidos de manera predominante, y se forman sólo poca esterinas libres (< 1% en peso). El primer transesterificado se desarrolla muy rápidamente y requiere poco tiempo, de modo que se puede llevar a cabo en un reactor tubular simple. Tras separación del alcohol excedente, catalizador de transesterificado y glicerina se efectúa una destilación del éster metílico libre, que tiene por consecuencia la concentración de ésteres de esterina en la cola. Estos se transesterifican ahora en esterinas libres en un segundo paso de transesterificado (f) bajo condiciones más extremas. Separándose las sustancias acompañantes, como ácido graso, éster metílico y glicerina, ya en este paso de transesterificado, y presentándose los ésteres de esterina en forma concentrada, se pueden obtener las esterinas libres bajo condiciones esencialmente más económicas.

A continuación del segundo paso de transesterificado se cristalizan y se lavan las esterinas libres. Estas se pueden fundir entonces y solidificar a través de una torre de precipitación con instalación de goteo y aire en contracorriente, en partículas esféricas exentas de polvo.

ES 2 298 180 T3

El procedimiento es apropiado para diferentes mezclas de partida. Se consiguen rendimientos en calidad elevada. El aprovechamiento adicional de los residuos de destilación conduce a un procedimiento económico y ecológico, que es realizable de manera sencilla a escala industrial.

5 *Residuos de la producción de ácidos grasos*

Las investigaciones en el sector de la obtención de ácidos grasos han mostrado que los residuos de destilación de la producción de ácidos grasos disponen aún de esterinas cualitativamente buenas, predominantemente en forma de ésteres de esterina. En este caso son especialmente apropiados los residuos de la obtención de ácidos grasos de soja, girasol y colza, ya que los aceites tienen una concentración de partida en esterinas más elevada. No obstante, con gasto adicional se pueden utilizar también residuos de destilación de ácidos grasos de coco, palma o palmiste. Las esterinas libres o aún enlazadas, no son hidrosolubles, y tras la disociación de grasas y ácidos, que se efectúa predominantemente a 250 - 260°C y 50 - 60 bar sin catalizador, se presentan junto con el ácido graso disociado y los glicéridos parciales no disociados. En la obtención de ácidos grasos libres se efectúa entonces habitualmente una destilación a través de la cabeza de ácidos grasos, en caso dado acoplada con un fraccionamiento (G. Diecjemmann, I.J. Heinz, *The Basics of Industrial Oleochemistry* (1988, páginas 52 y siguientes). En este caso tiene lugar un esterificado autocatalítico al menos parcial de esterinas libres con ácidos grasos para dar ésteres de esterina, así como la reacción de glicéridos parciales y trazas de glicerina libre. La carga térmica elevada en la disociación de grasas y elaboración no contribuye a la reducción de la calidad de producto de esterinas. A pesar de ello, normalmente, estos residuos producidos a partir de la obtención de grasos ácidos vegetales se emplean como piensos. La obtención de esterinas producidas en los mismos constituye, por consiguiente, una revalorización mejor y más económica de las fuentes de materia prima.

Son concentraciones típicas de esterinas libres y enlazadas en los residuos de destilación de ácido graso:

25	de aceite de soja:	5-20% en peso
	de aceite de girasol:	5-25% en peso
30	de aceite de colza:	5-30% en peso
	de aceite de coco/palmiste:	5-15% en peso
35	de aceite de palma:	3-10% en peso

Pasos de procedimiento para la elaboración de residuos de destilación antes del primer paso de transesterificado

Empleo de residuos con ácidos grasos residuales para la obtención de esterina, esterificado (a)

En un primer paso de procedimiento según la invención se emplean residuos que contienen ácidos grasos tras la destilación de grasas y aceites disociados con un índice de ácido de SZ = 20 - 100, preferentemente SZ = 30 - 50. Estos son especialmente residuos de la disociación de aceite de soja, aceite de girasol, aceite de colza y aceite de coco. No obstante, también se pueden emplear residuos de la elaboración de aceite de palma, aceite de palmiste, aceite de semillas de algodón, aceite de germen de maíz o aceite de coco. Los ácidos grasos restantes en los residuos se esterifican en primer lugar, o se separan según la invención. Como procedimiento de esterificado entran en consideración.

- Poliólisis con un alcohol polivalente de cadena corta,
- esterificado con uno de los alcoholes monovalentes metanol o etanol, en este caso se emplea en especial el alcohol monovalente, que se emplea también a continuación en el transesterificado.

Según la invención, el procedimiento de esterificado es preferentemente una poliólisis. Como poliol se emplea preferentemente glicerina. La poliólisis con glicerina se desarrolla con y sin catalizador a temperaturas elevadas de 180 - 230°C. Para la poliólisis son concebibles todos los catalizadores de esterificado. En el régimen con catalizador se emplea preferentemente un catalizador de estaño divalente, a modo de ejemplo óxido de estaño, oxalato de estaño, octoato de estaño y cloruro de estaño, con un 0,1 - 1% en peso, en especial un 0,2 - 0,4% en peso. No obstante, preferentemente no se emplea catalizador.

Como glicerina se emplea preferentemente la misma cantidad molar en la que se presentan ácidos grasos. Con ello se forman preferentemente monoglicéridos en la glicerínólisis. De este modo se consigue, también sin catalizador, una velocidad de reacción elevada, tiempo de reacción corto. El agua producida en la reacción no se destila. Para alcanzar una conversión elevada, se lleva a temperaturas finales hasta 215 - 230°C. La presión se reduce de inicialmente 1 bar a 5 mbar. Se persiguen índices de ácido residuales de SZ = 0,5 - 2,5.

Mediante la poliólisis con glicerina, los ácidos grasos se hacen reaccionar para dar glicéridos parciales de punto de ebullición más elevado. Esto tiene la ventaja de que hacia el final de la reacción, las fracciones UV no transformables se pueden separar selectivamente mediante destilación bajo vacío a 10 a 1 - 5 mbar.

ES 2 298 180 T3

Alternativamente son apropiados todos los procedimientos de esterificado a través de los que se puede reducir el índice de ácido a menos de $SZ = 4$. Estos son, a modo de ejemplo:

- 5 - esterificado homogéneo de ácidos grasos restantes con metanol o etanol con un catalizador de esterificado, como por ejemplo NaHSO_4 , jabones de cinc, ácido fosforoso H_3PO_4 , ácido fosfórico H_3PO_4 , P_2O_5 , ácido para-toluenosulfónico, ácido alquilbencenosulfónico, acetato de Ca, acetato de Ba,
- 10 - esterificado homogéneo de ácidos grasos restantes con polioles, por ejemplo trimetilolpropano, pentaeritrita, sin catalizador y/o catalizadores de esterificado, por ejemplo catalizadores de estaño divalentes (véase anteriormente),
- esterificado heterogéneo de ácidos grasos restantes con metanol o etanol, o polioles en lecho fijo eficaz como catalizador, por ejemplo con intercambiadores de iones ácidos.

15 En caso dado, tras la poliólisis, o bien el esterificado según uno de los procedimientos citados anteriormente se separan ácido graso residual aún presente y el catalizador. En este caso, a modo de ejemplo se neutraliza el ácido graso residual con un metasilicato sódico en el que está enlazado NaO_2 , y se precipita el catalizador. Como metasilicato sódico se emplea preferentemente el conocido bajo el nombre comercial Simet-AP (CAS 6834-92-0) en una cantidad proporcional al índice de ácido residual (cantidad de Simet = SZ g/kg de producto). El complejo de Simet-jabón se
20 separa mediante filtración o centrifugado.

Primer paso de transesterificado (b)

Transesterificado suave de glicéridos parciales

25 En el paso de procedimiento “transesterificado suave de glicéridos parciales” se emplean glicéridos con ésteres de esteroles con un índice de ácido reducido. Con uno de los alcoholes de cadena corta metanol o etanol se hacen reaccionar preferentemente sólo los tri-, di- y monoglicéridos bajo condiciones relativamente suaves para dar éster metílico y glicerina. Bajo las condiciones suaves, los ésteres de esterina permanecen aún sensiblemente unidos. Se
30 forman sólo pocas esterinas libres (menos de un 1%).

Como materia prima para el esterificado de glicéridos parciales se emplean:

- 35 • Productos de reacción de “poliólisis de ácidos grasos libres” según el procedimiento citado anteriormente.
- Productos de reacción de “esterificado de ácidos grasos libres” según uno de los procedimientos citados anteriormente.

40 En este caso se emplean como en materias primas residuos de destilación de la obtención de ácidos grasos de soja, girasol, colza, coco, palmiste, germen de maíz, semilla de algodón o palma, o sus mezclas.

Como alcohol para el transesterificado suave se emplea preferentemente metanol con un 15 - 30% en peso de fracción residual. Como catalizador son apropiados todos los catalizadores de transesterificado. Preferentemente se emplea una disolución de metilato sódico metanólica al 30% en peso con un 0,1 - 0,5% en peso de fracción residual.
45 La reacción de transesterificado se desarrolla en condiciones suaves. Estas se pueden ajustar mediante las temperaturas de reacción o el tiempo de reacción. Son preferentes temperaturas de $T = 90 - 145^\circ\text{C}$, en especial $115 - 130^\circ\text{C}$ con una presión de $p = 2 - 10$ bar, en especial $3 - 5$ bar, en el intervalo de $2 - 20$ minutos. Como reactores se emplean autoclaves de agitación por cargas, como también reactores continuos, como por ejemplo reactores tubulares de circulación turbulenta (EP 0494177B1).

50 *Pasos de elaboración entre el primer y el segundo paso de transesterificado*

Separación por destilación de metanol (c)

55 En el paso de procedimiento “separación por destilación de metanol excedente” se descomprime la mezcla de reacción caliente del paso b) en un depósito. En este caso se separa por destilación un 55 - 85% de metanol excedente. El sistema se enfría a $65 - 85^\circ\text{C}$. El metanol residual remanente aún en el producto de reacción ya no se separa por destilación preferentemente. Sirve como solubilizador en la siguiente etapa.

60 Preferentemente, antes o durante el activado del absorbedor de gases residuales, para el desactivado del catalizador alcalino se añade agua al sistema. Preferentemente se añade una cantidad molar de agua tal como la cantidad de catalizador alcalino que se empleó.

Precipitación de catalizador y separación de metales (d)

65 En las materias primas, por ejemplo los residuos de la destilación de ácidos grasos, están contenidos aún metales, como calcio 40 - 100 ppm, hierro 20 - 1000 ppm, fósforo hasta 15 ppm. En los productos de reacción de “esterificado de ácidos grasos libres” están contenidos aún catalizadores de esterificado; tras la poliólisis con catalizador preferente-

ES 2 298 180 T3

mente compuestos de estaño divalentes. Estos jabones catalizadores son solubles en la mezcla de reacción del primer transesterificado. Para poder separarlos, según la invención estos se transforman en compuestos insolubles con ácidos, y se precipitan. Como ácidos se emplean preferentemente disoluciones acuosas de ácido cítrico o ácido fosfórico. Como cantidad de ácido se emplea preferentemente la cantidad molar simple a doble de concentración de metal. Tras la precipitación, el lodo precipitado, que contiene metales, se separa mediante centrifugado y lavado con agua. Alternativamente se adsorben los metales precipitados. Como adsorbentes son apropiados geles de sílice amorfos cargados con ácidos orgánicos, como por ejemplo tipos trisilo de la firma Grace. Se alcanzan contenidos en metal residual de 0 - 6 ppm.

Alternativamente se efectúa la precipitación de metales y separación de residuos de destilación de ácido graso directamente tras la poliólisis sin catalizador, junto con la separación del complejo Simet-jabón mediante filtración o centrifugado.

Separación de glicerina y lavado (d)

A continuación se efectúa una separación de glicerina, por ejemplo mediante decantación. Alternativamente, a partir del producto de reacción se lava la glicerina libre y el metanol residual con agua (dos a tres veces un 10% en peso de agua por producto de reacción) en presencia de ácido cítrico para la disociación de emulsión. El producto se seca a continuación.

Destilación de éster metílico (e)

Para la concentración de éster de esterina se separa por destilación el éster metílico. En este caso se destila a temperaturas de 170 - 200°C y presiones de 1 - 5 mbar.

Según la invención, en el paso de procedimiento "transesterificado suave de glicéridos parciales" se han transesterificado esencialmente sólo los glicéridos parciales. Ya que las esterinas se presentan en su mayor parte como ésteres de esterina, estas presentan punto de ebullición más elevado, y no se destilan en la destilación del éster metílico. Según la invención, permanecen completamente como producto de valor enriquecido en la cola, y no se destilan como pérdida con el éster metílico.

Segundo paso de transesterificado (f)

Transesterificado de ésteres de esterina

En el producto de cola de destilación de ésteres de ácido graso están concentrados los ésteres de esterina. Estos se transforman en esterinas libres mediante transesterificado con un alcohol de cadena corta, preferentemente metanol, en presencia de un catalizador. Ya que el transesterificado de ésteres de esterina debe transcurrir bajo condiciones más agudas que el transesterificado de glicéridos parciales, son necesarias cantidades de alcohol y catalizador más elevadas, así como tiempos de reacción más largos.

La cantidad de alcohol añadida asciende a un 20 - 100% en peso del producto de cola de la destilación de ésteres de ácidos grasos. En el caso de metanol como reactivo de transesterificado se emplea preferentemente un 40 - 60% en peso, preferentemente un 45 - 55% en peso del producto de cola de la destilación de ésteres de ácidos grasos. En este caso, como catalizador son apropiados todos los catalizadores de transesterificado.

La reacción se desarrolla a temperaturas de 115 - 145°C, en especial 120 - 130°C, y una presión de 2 - 10 bar, en especial 3 - 6 bar en el intervalo de 3 - 10 horas, en especial 6 - 8 horas. Como catalizador son apropiados todos los catalizadores de transesterificado a baja presión. Preferentemente se emplea disolución de metilato sódico metanólica al 30% con un 0,3 - 5% en peso, en especial un 1 - 3% en peso de residuos de destilación de ésteres de ácidos grasos. Como reactor se pueden emplear, a modo de ejemplo, autoclaves de agitación por cargas.

Procedimientos postconectados para la concentración de esterinas

Por las solicitudes DE 4228476 y DE 19916034 son conocidos procedimientos posteriores para la concentración de esterinas. Entre estos cuentan pasos adicionales, como

- separación de catalizador y lavado con agua,
- cristalización de esterinas, separación de aguas madre,
- lavado de cristales,
- confección de esterinas, mediante fusión de cristales y confección.

En el paso de procedimiento "confección de esterinas" se funden las esterinas y se escaman a 140 - 155°C a través de un cilindro de escamado o se gotean según la invención a través de un dispositivo de goteo en una torre de precipitado, y se enfrían en contracorriente con aire frío y/o desecado, hasta que solidifican como perlas exentas de polvo.

ES 2 298 180 T3

Ejemplos

Ejemplo 1

- 5 En un depósito de agitación se hicieron reaccionar 2600 g de residuo de destilación de disociación de aceite de girasol con SZ = 37 con 244 g de glicerina, y sin catalizador. Una vez alcanzados 220°C y un vacío de 50 mbar, la muestra presentaba SZ = 5,9. Mediante reducción adicional de vacío a 5 mbar y aumento de la temperatura a 225°C el índice de ácido descendió a SZ = 0,2.

10 Ejemplo 2

En un depósito de agitación se hicieron reaccionar 2000 g de residuo de destilación de disociación de aceite de girasol con SZ = 53 con 174 g de glicerina y 8,6 g de isoocatoato de estaño (2). Una vez alcanzado 215°C y un vacío de 7 mbar, la muestra presentaba SZ = 2,7.

15 Ejemplo 3

- 20 En un depósito de agitación según el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2700 g de residuo de destilación de disociación de aceite de soja con SZ = 25 con 157 g de glicerina, y sin catalizador. Una vez alcanzados 220°C y un vacío de 50 mbar, la muestra presentaba SZ = 1,7. Tras adición de 4,9 g de Simet AP, 4,9 g de Trysil 300 y 4,9 g de agua y separación por filtración del lodo, el producto de reacción presentaba SZ = 1,1.

Ejemplo 4

- 25 En un depósito de agitación según el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2110 g de residuo de destilación de disociación de aceite de soja con SZ = 33 con 114 g de glicerina y 8,9 g de isoocatoato de estaño (2). Una vez alcanzado 215°C y un vacío de 7 mbar, la muestra presentaba SZ = 2,2. Con el agua se destilaron concomitantemente fracciones UV.

Ejemplo 5

- 30 En un depósito de agitación se hicieron reaccionar 1000 g de residuo de destilación de disociación de aceite de soja con SZ = 33 con 200 g de metanol, y 10 g de H₃PO₃ al 50% bajo ebullición a reflujo. En ligera sobrepresión de 3 bar y T = 135°C, el índice de ácido se redujo hasta SZ = 4.

35 Ejemplo 6

- 40 Se transesterificaron suavemente 2070 g de producto de reacción del ejemplo 4 en un autoclave con 310 g de metanol y 31 g de disolución de metilato sódico al 30% a 137°C y 6 bar, durante 8 minutos. En el transesterificado suave se formó sólo un 0,8% de esterinas libres. Las esterinas restantes permanecieron esterificadas. Tras descompresión de la mezcla de reacción se separaron de manera instantánea 135 g de metanol.

- 45 La mezcla de reacción se neutralizó con 30 g de ácido cítrico al 50%, y se lavó tres veces con un 10% de agua en medio neutro. Tras el secado se separaron por destilación 983 g de éster metílico a 180°C y 1 mbar. El destilado de éster metílico estaba exento de esterina. No se presentaron pérdidas de esterina en la destilación. Los ésteres de esterina quedaron en el residuo II. Se transesterificaron 130 g de residuo II de destilación de éster metílico con 65 g de metanol y 3,2 g de disolución de metilato sódico al 30% 8 horas a 120°C, y bajo presión reducida de 5 bar, y después se separaron de manera instantánea 25 g de metanol. Tras neutralización del catalizador alcalino con ácido cítrico y lavado del producto de reacción con agua, se emplearon 130 g de producto con un 7,5% de esterinas libre, y un 0,04% de esterinas enlazadas en la cristalización a 15°C. Mediante filtración se separaron 104 g de aguas madre. La torta de filtración se lavó con 65 g de éster metílico, 65 g de metanol y 30 g de agua. La torta de filtración desecada contenía un 93,9% de superficie por GC de esterinas libres, menos de un 0,3% de éster metílico C18, y no contenía esterinas enlazadas. Esta presentaba: un 1,2% de colesterol, un 1,8% de brasicasterol, un 23,1% de campesterol, un 15,3% de estigmaesterol, un 48,9% de β -sitosterol, un 2,2% de 5 avenasterol, un 1% de estigmasterol, un 0,3% de 7 avenasterol, y un 0,05% de citrostadienol.

55 Ejemplo 7

- 60 Se fundieron esterinas de colza, y se gotearon bajo presión de nitrógeno de 0,3 bar a 150°C a través de una tobera de 650 μ m en una torre de precipitación de 24 metros de alto con 1 kg/h/tobera y se enfriaron y solidificaron en contracorriente con aire frío a 15°C. Se formaron perlas exentas de polvo. La temperatura del producto final ascendía a 22°C.

Ejemplo 8

- 65 Se fundieron esterinas de colza, y se gotearon bajo presión de nitrógeno de 0,35 bar a 155°C a través de una tobera de 800 μ m en una torre de precipitación de 24 metros de alto con 3 kg/h/tobera y se enfriaron y solidificaron en contracorriente con aire frío a 13°C. Se formaron perlas exentas de polvo. La temperatura del producto final ascendía a 35°C.

ES 2 298 180 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de esterinas a partir de residuos de la producción de ácidos grasos y/o ésteres metílicos, **caracterizado** porque

a) se esterifican ácidos grasos libres presentes en los residuos mediante poliólisis, o con uno de los alcoholes inferiores metanol o etanol,

10 b) se transesterifican los glicéridos parciales contenidos en la mezcla a temperaturas de 90 a 145°C y una presión de 2 a 10 bar durante 2-20 minutos con metanol o etanol, en presencia de un catalizador básico,

c) tras el transesterificado se separa por destilación el metanol o etanol excedente de la mezcla de reacción,

15 d) se separa el catalizador de transesterificado, así como la glicerina, contenida en caso dado,

e) se separa por destilación de la mezcla el éster alquílico de ácido graso, y

20 f) se transforman en esterinas libres y ésteres de ácidos grasos, los ésteres de esterina contenidos en la cola, y glicéridos parciales restantes, mediante un transesterificado adicional a temperatura de 115 a 145°C y una presión de 2 a 10 bar durante 4-8 horas.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se purifican las esterinas libres obtenidas mediante cristalización siguiente y lavado.

25 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque las esterinas se confeccionan mediante escamado o goteo.

30 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque para la elaboración subsiguiente se funden los cristales de esterina, y se solidifican en partículas exentas de polvo, esféricas, a través de una torre de precipitación con instalación de goteo y aire en contracorriente.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se emplean residuos de destilación de la producción de ácidos grasos de origen vegetal.

35 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque se emplean residuos de destilación de la obtención de ácidos grasos de soja, girasol, colza, coco, palmiste o palma, o sus mezclas.