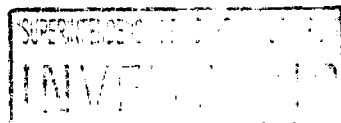




CSA836178

Organización y
Digitalización CSA Ltd**Industria y Comercio****SUPERINTENDENCIA**Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones**PGT**

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

10 - 6657454. TÍTULO PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTERES ALQ UILICOS
DE ACIDOS GRASOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBHDOMICILIO LEVERKUSEN, ALEMANIA74. APODERADO JAI ME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

22. BOGOTÁ, D.C.,

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-066574- -00000-0000

Fecha: 2010-06-02 16:16:14 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66FORMULARIO ÚNICO DE
PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

1	SOLICITUD DE:		
	☒ Patente de Invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad	
	☒ Capítulo I	☐ Capítulo II	
2	SOLICITANTE (71)		IDENTIFICACIÓN
	Nombre: BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH		C.C. ☐ NIT ☐
	Dirección: 51368, LEVERKUSEN, ALEMANIA		C.E. ☐ Otro ☐
	Nacionalidad o domicilio: LEVERKUSEN, ALEMANIA		Cual: _____
	Lugar de Constitución: LEVERKUSEN, ALEMANIA		Número: _____
	Teléfono: _____ Fax: _____		
	E-mail: _____		
3	REPRESENTANTE O APODERADO		IDENTIFICACIÓN
	Nombre: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS		C.C. ☒ NIT ☐
	Dirección: Avda. Carrera 24 No. 37 - 51 Of. 202 BOGOTÁ D.C., COLOMBIA		C.E. ☐ Otro ☐
	Teléfono: 2444096 Fax: 2442496		Cual: _____
	E-mail: _____		Número: 19.270.955 T.P. 43.308 C.S. BOGOTÁ
4	INVENTOR (ES) (72)		
	Nombre: VER HOJA ANEXA		
	Dirección: _____		
	Nacionalidad o Domicilio: _____		
5	PCT (86)		
	Solicitud Internacional No. PCT/EP08/010690		Fecha: 16-12-08
	Publicación Internacional No. WO 2009/077161 A2		Fecha: 25 - 06 - 09
6	Título (54):		
	<u>PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS</u>		
7	Clasificación internacional (51) _____		
8	Prioridad	(52) País de Origen	(53) Fecha
	SI ☒ NO ☐	DE DE	19/12/2007 04/08/2008
			(51) Número de Solicitud 10 2007 061 872.9 10 2008 036 295.6
9	Comprobante de pago No.		Fecha:
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

INVENTORES

- 1) **DIETRICH, Wulf**
Clarenbachstr. 186
50931 Köln, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán
- 2) **GRASSER, Stefan**
Scharnhorststrasse 64,
51377 Leverkusen, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán
- 3) **HEINZ, Dieter**
F3 Muhua Road Shanghai Chemica,
Shanghai 201507, CHINA
Nacionalidad: Alemán
- 4) **KARTHAUS, Jürgen**
Hans Kessler Strasse 19,
42697 Solingen, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán
- 5) **MLECZKO, Leslaw**
Quittenweg 1,
41542 Dormagen, ALEMANIA
Nacionalidad: Polaca
- 6) **MORHENN, Heinrich**
Grevenbroicher Str. 104
50829 Köln, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán
- 7) **WARSITZ, Rafael**
Arfeldstrasse 27,
45136 Essen, ALEMANIA
Nacionalidad: Alemán
- 8) **WU, Ren**
Paul Hindemith Allee 4,
80939 München, ALEMANIA
Nacionalidad: Chino

10

ANEXOS

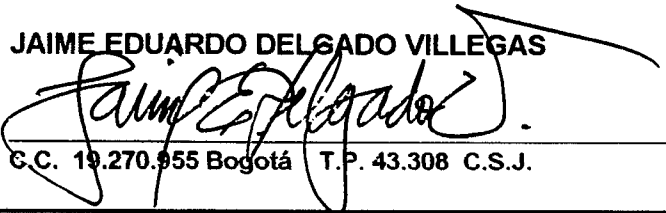
- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12X12 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☒ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción
- ☒ Publicación Internacional No. WO 2009/077161 A2

FIGURA CARACTERISTICA

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:



C.C. 19.270.955 Bogotá T.P. 43.308 C.S.J.

*Este recibo debe ser utilizado
Únicamente para tramites de
Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.*
Marca: 001/EP2008/010690
Mediante: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 43,788
FECHA : MAYO 31 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 10-066574- -00000-0000
Fecha: 2010-06-02 16:16:14 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

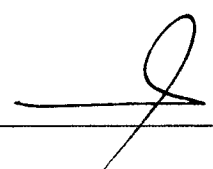
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	131982620	31/05/2010	13,880,600.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____


RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
 No. 10-066574-00000-0000
 Fecha: 2010-06-02 16:16:14 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 66
 Marca: Paletizado 010670
 Descripción: _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 43,798
 FECHA : MAYO 31 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	042754387	131982620	31/05/2010	13,880,600.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	79,000.00
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	79,000.00
		TOTAL :	78,000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____
 RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
 COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
 SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

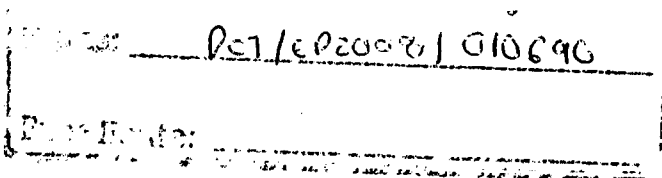
NIT: 8001



No. 10-066574- -00000-0000

Fecha: 2010-06-02 16:16:14 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Evs: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 13,270
 FECHA : FEBRERO 18 DE 2010



***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
RIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	52794475	18/02/2010	16,833,200.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	26,000.00
		TOTAL :	\$ 26,000.00

SON: VEINTISEIS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-066574- -00000-0000

Fecha: 2010-06-02 16:16:14 Dep. 2020 DIR.NULVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Evs: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

Este recibo es parte del expediente No. 10-066574- -00000-0000

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RECIBO DE CAJA No. 10-066574- -00000-0000
Fecha: 09/03/2010
Valor: 24,036,000.00

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 18,360.
FECHA : MARZO 9 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	49617610	09/03/2010	24,036,000.00

***** CONCEPTO *****

CH. N. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	998 VALOR COMPLEMENTO TARIFA AÑO ALTA	78,000.00
	TOTAL :	\$ 78,000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-066574- -00000-0000

 Fecha: 2010-06-02 16:16:14 Dep. 2020 DIR NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 66

10690

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

 RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 18,359
 FECHA : MARZO 9 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	49617610	09/03/2010	24,038,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTADO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I 999 VALOR COMPLEMENTO TARIFA AÑO ANTER	75,000.00
	TOTAL :	78,000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

140
76225

Marcas - Patentes
Modelos - Diseños
Nombres Comerciales - Enseñas
Propiedad Intelectual
Registros en el Exterior
Registros Sanitarios INVIMA - ICA
Acciones Judiciales - Administrativas
Derecho Comercial - Industrial
Asesoría - Contratos - Otros
Corresponsalia a Nivel Mundial

1633
6 9
N + AP

MDE

Bogotá D.C. - Colombia
Avda. 22 Park Way No. 37 - 31 Of. 202
Tels. (571) 3444096 - 3690623
Fax (571) 3442496 A.A. No. 6207
E-mail: mde@mdeaw.com

Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.

Miembros ACPI - ASIFI - AIPPI

Abogados Consultores - Marcas y Patentes

The Undersigned José Antonio Hernández Rodríguez, citizen, adult and living in Spain, in my position of legal Representative of the company with headquarters in which was initially incorporated at Japan, grant ample and sufficient power of attorney to: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS** and/or **CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS**, attorneys, adults, residing in Bogotá (Colombia), so that on our behalf and representation, carry out in Colombia and in any other Countries all types of errands an especial procedures for the registration and renewal of all kinds of Product and Service trademarks, deposits of name and commercial logotype, industrial models and drawings, invention patents, utility models, integrated circuits, name of domain, Copyrights, plant varieties, agricultural, veterinary and sanitary registries, capacity certificates, renewal, modification, transfer, assignment and expansions and to be responsible as general attorneys, for the supervision of all matters related to industrial and intellectual property, being empowered to present and withdraw objections, to present appeals, to request testimonies, to receive documents, to pay legal fees, to approve exploitations, to agree on transactions on trademark agreements with third parties of legal entities, to abandon action, to substitute and to carry out all the necessary actions before any administrative authority of the aforementioned purposes in the event that such procedures shall be transferred unto a judicial field, the legal representatives are authorized to act as plaintiff or defendant before the competent authorities, having an ample power to settle, to submit to arbitration, to waive, to present appeals and all other necessary special faculties.

For that purpose, I kindly request to grant ample powers to our attorneys, who shall be able to exercise the functions independently or collectively.

The present power of attorney revokes and cancels any other previous powers of attorney given by the Company in the territory of the Colombian Republic.

Sincerely,

=====

ID Card No=====issued in =====

Please, submit to a public deed by public notary

Notarial Certificate:

The undersigned Notary Public certifies that the preceding signature reading José Antonio Hernández Rodríguez is authentic: that signer is (Authorized signatory) of Bayer Technology Services GmbH and that he is empowered to grant this power, and that said Company exists and is duly organized in accordance with the laws of Leverkusen, Germany.

All the foregoing facts are known to the Notary due to his having examined the respective documents to which he, the Notary, attests.

Granted and signed, at =====
===== 200 =====

Notary Public. =====

This Power of Attorney should be authenticated with the filed Notarial certificate and legalized by Apostille or by the Colombian Consulate.

Atentamente se dirige a Usted José Antonio Hernández Rodríguez, ciudadano español, mayor de edad y vecino de Madrid, ES, para manifestarle que en mi condición de Representante legal de la firma **Bayer Technology Services GmbH** domiciliada en 51368 Leverkusen, Alemania, y constituida inicialmente en Estados Unidos, confiero poder general, amplio y suficiente a los Dres. **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**, y/o **CLEMENCIA DELGADO VILLEGAS**, Abogados, mayores y vecinos de Bogotá, D.C. (Colombia), para que en nuestro nombre y representación adelanten en Colombia y en otros países toda clase de diligencias y procedimientos especiales para el Registro y Renovación en su Despacho, de toda clase de Marcas de Producto y Servicio, Depósitos de Nombre y Enseña Comercial, Diseños Industriales y Patentes de Invención, Patentes modelo de Utilidad, Esquemas de Circuitos integrados, Nombres de dominio, Derechos de Autor, Variedades vegetales, registros agrícolas, veterinarios y sanitarios, certificados de capacidad, renovación, modificación, traspaso y ampliación de los mismos y atiendan como Apoderados generales todo asunto referente a la Propiedad Industrial e intelectual, quedando facultados para presentar y retirar Oposiciones, interponer recursos, solicitar testimonios, recibir documentos, cancelar costos legales, probar explotaciones, aceptar transacciones, llegar a acuerdos marcarios con terceras personas o entidades jurídicas, decidir, sustituir y hacer cuanto fuere necesario ante cualquier autoridad administrativa para los fines arriba indicados; y en caso de que el procedimiento debiera pasar a conocimiento judicial, quedan facultados para actuar como demandantes o demandados ante los Jueces que sean competentes, con poder amplio, pudiendo transar, someter a árbitros, decidir, interponer recursos y con todas las demás facultades especiales que fueren necesarias.

Con éste objeto, ruego le confieran personería suficiente a nuestros Apoderados quienes podrán obra en forma conjunta o independiente e incluso sustituir el presente poder.

Atentamente,

3371530Y
DNI

Madrid
expedido en

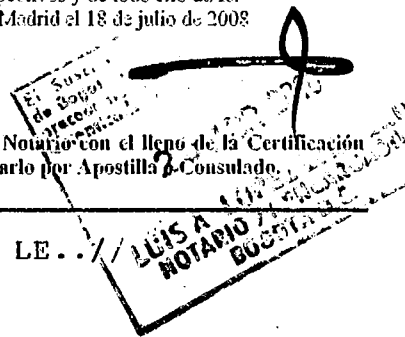
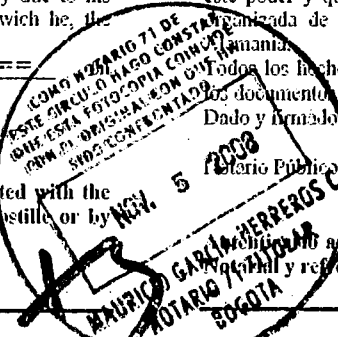
Certificación Notarial:

El infrascrito Notario Público certifica que la firma que antecede y dice José Antonio Hernández Rodríguez es auténtica: que el firmante es (Firmante autorizado) de Bayer Technology Services GmbH, que tiene facultad para otorgar este poder y que dicha compañía existe y está debidamente organizada de conformidad con las Leyes de Leverkusen, Alemania.

Todos los hechos anteriores le constan por haber examinado los documentos respectivos y de todo ello da fe.

Dado y firmado en Madrid el 18 de julio de 2008

Notario Público.

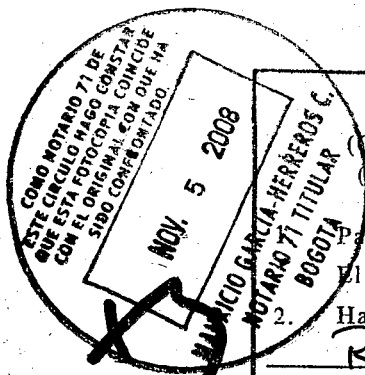


...//GITIMACIÓN: Yo, SANTIAGO RUBIO LINIERS, Notario del Ilustre colegio de Madrid con residencia en esta Capital: -----

Conozco y considero legítima la firma que antecede de José Antonio Hernández Rodríguez. Y que he levantado acta del presente documento , con el número 1.633 de mi protocolo, a los efectos del artículo 207 del reglamento Notarial. En Madrid a veintiuno de julio de dos mil ocho. DOY FE.=.

Santiago Rubio Liniers

SELLO DE
LEGITIMACIONES Y
LEGALIZACIONES



Apostille (o legalización única)
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)
(Real Decreto 2486/1978 de 2 de octubre)

País: España

El presente documento es público

Ha sido firmado por Rubio

Actuando en calidad de NOTARIO

Se halla sellado con el sello de su Notaría

En Madrid

Por el Decano del Colegio Notarial de Madrid

Con el número 55759

Sello/timbre: 10. Firma [Signature]

Don Gonzalo de la Mata Posadas
Firma delegada del Decano

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH
Law and Patents
51368 Leverkusen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 29 January 2009 (29.01.2009)	
Applicant's or agent's file reference BTS073064-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2003/010690	International filing date (day/month/year) 18 December 2003 (18.12.2003)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 19 December 2007 (19.12.2007)
Applicant BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
19 December 2007 (19.12.2007)	10 2007 031 872.9	DE	26 January 2009 (26.01.2009)
04 August 2003 (04.08.2003)	10 2003 036 295.6	DE	26 January 2009 (26.01.2009)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Agnes Wittmann-Regis

Facsimile No. +41 22 338 22 70

e-mail PT06.PCT@WIPO.INT

Telephone No. +41 22 338 74 06

Form PCT/IB/304 (October 2005)

1/DXWXWMBV0

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Juni 2009 (25.06.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/077161 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C11C 3/00 (2006.01) *C10L 1/02* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/010690
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2008 (16.12.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2007 061 872.9
19. Dezember 2007 (19.12.2007) DE
10 2008 036 295.6
4. August 2008 (04.08.2008) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH** [DE/DE]; 51268 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DIETRICH, Wulf** [DE/DE]; Trajanstrasse 14, 50678 Köln (DE). **GRASER, Stefan** [DE/DE]; Schamhorststrasse 64, 51377 Leverkusen (DE). **HEINZ, Dieter** [DE/CN]; F3 Muhua Road Shanghai Chemica, Shanghai 201507 (CN). **KARTHAUS, Jürgen** [DE/DE]; Hans Kessler Strasse 19, 42697 Solingen (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Donnagen (DE). **MORHENN, Heinrich** [DE/DE]; Grevenbroicher Strasse 104, 50829 Köln (DE). **WARSITZ, Rafael** [DE/DE]; Ahrfeldstrasse 27, 45136 Essen (DE). **WU, Ren** [CN/DE]; Paul Hindemith Allee 4, 80939 München (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**; Law and Patents, 51268 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AF, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BI, BJ, BO, BR, BS, CA, CH, CI, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, IL, IN, ID, IG, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LI, LT, LU, LV, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): AFIPO (BW, GH, GM, KE, LC, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, EG, EE, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GE, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts:

24. September 2009

WO 2009/077161 A3

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN

(57) Abstract: The present invention relates to a multi-stage method for producing fatty acid alkyl esters.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

12

International application No

PCT/EP2008/010690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C11C3/00 C10L1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C11C C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, FSTA, BIOSIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/133437 A (BIOSPHERE ENVIRONMENTAL ENERGY [US]; IYER SATISH RAMNATHAN [CA]) 14 December 2006 (2006-12-14)	20
Y	claims 1-3,6,26; examples -----	1-19
X	WO 2006/089429 A (UNIV OTTAWA [CA]; TREMBLAY ANDRE YVES [CA]; DUBE MARC ARNOLD [CA]) 31 August 2006 (2006-08-31)	20
Y	claims 1,30,40,71; examples -----	1-19
A	US 6 440 057 B1 (ERGUEN NURHAN [AT] ET AL) 27 August 2002 (2002-08-27) column 8, line 21 - column 9, line 30; claims 1,2,5,18; figure 2 ----- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

W document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Y document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 Jul 2009

Date of mailing of the international search report

24/07/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.O. 5010 Patentlaan 2
NL - 2200 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-5040,
Fax: (+31-70) 340-5016

Authorized officer

Saettel, Damien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/010690

13

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/06205 A (PHARMASCIENCE LAB [FR]; BARRAULT JOEL [FR]; BOISSEAU MICKAEL [FR]; POU) 24 January 2002 (2002-01-24) claims 1,2 -----	5,6
A	WO 2006/050925 A (ASER S R L [IT]; SIANO DANTE [IT]; NASTASI MARIO [IT]; SANTACESARIA EL) 18 May 2006 (2006-05-18) cited in the application claim 1 -----	7
A	GB 634 411 A (UNILEVER LTD) 22 March 1950 (1950-03-22) claims 1,2,7 -----	6
A	WO 2007/083213 A (MERLONI PROGETTI S P A [IT]; GERMANI MAURIZIO [IT]) 26 July 2007 (2007-07-26) claims 1,6,7,9; examples -----	3
A	DE 101 64 274 A1 (ENERGIETECHNIK LEIPZIG GMBH [DE]) 17 July 2003 (2003-07-17) claim 1 -----	18
A	EP 1 616 853 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 18 January 2006 (2006-01-18) claim 1; example 2 -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/010690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006133437 A	14-12-2006	AU 2006254851 A1	14-12-2006
		CA 2611347 A1	14-12-2006
		EP 1907520 A1	09-04-2008
WO 2006089429 A	31-03-2006	CA 2599499 A1	31-03-2006
		CN 101180383 A	14-05-2008
		EP 1866395 A1	19-12-2007
		KR 20070116613 A	10-12-2007
		US 2008250700 A1	16-10-2008
US 6440057 B1	27-08-2002	WO 9926913 A1	03-06-1999
		AT 218531 T	15-06-2002
		AU 741892 B2	13-12-2001
		AU 1326299 A	15-06-1999
		BG 64847 B1	30-06-2006
		BG 104444 A	31-01-2001
		BR 9815003 A	03-10-2000
		CA 2311400 A1	03-06-1999
		CN 1279663 A	10-01-2001
		DE 59804365 D1	11-07-2002
		DK 1034160 T3	14-10-2002
		EE 200000302 A	15-06-2001
		EP 1034160 A1	13-09-2000
		ES 2178282 T3	16-12-2002
		HK 1030929 A1	11-04-2003
		HR 20000428 A2	30-04-2001
		HU 0100416 A2	28-06-2001
		JP 2001524553 T	04-12-2001
		NO 20002570 A	19-07-2000
		NZ 504648 A	01-02-2002
		PL 341110 A1	26-03-2001
		PT 1034160 E	31-10-2002
		SK 7722000 A3	12-09-2000
		TR 200001488 T2	21-12-2001
WO 0206205 A	24-01-2002	AT 403638 T	15-08-2008
		AU 7853701 A	30-01-2002
		CA 2416803 A1	24-01-2002
		CN 1458918 A	26-11-2003
		EP 1301460 A1	16-04-2003
		ES 2311536 T3	16-02-2009
		FR 2811984 A1	25-01-2002
		JP 2004504291 T	12-02-2004
		PT 1301460 E	03-11-2008
		US 2003195367 A1	16-10-2003
WO 2006050925 A	18-05-2006	BR PI0517657 A	14-10-2008
		EP 1812371 A1	01-08-2007
GB 634411 A	22-03-1950	NONE	
WO 2007083213 A	26-07-2007	CN 101370910 A	18-02-2009
		EP 1976960 A2	08-10-2008
DE 10164274 A1	17-07-2003	NONE	
EP 1616953 A	18-01-2006	BR PI0504143 A	21-02-2006
		FR 2872812 A1	13-01-2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/010690

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1616853	A	US 2006014974 A1	19-01-2006
		US 2006076271 A1	13-04-2006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C11C3/00 C10L1/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C11C C10L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwandte Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, FSTA, BIOSIS		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2006/133437 A (BIOSPHERE ENVIRONMENTAL ENERGY [US]; IYER SATISH RAMNATHAN [CA]) 14. Dezember 2006 (2006-12-14)	20
Y	Ansprüche 1-3,6,26; Beispiele	1-19
X	WO 2006/089429 A (UNIV OTTAWA [CA]; TREMBLAY ANDRE YVES [CA]; DUBE MARC ARNOLD [CA]) 31. August 2006 (2006-08-31)	20
Y	Ansprüche 1,30,40,71; Beispiele	1-19
A	US 6 440 057 B1 (ERGUEEN NURHAN [AT] ET AL) 27. August 2002 (2002-08-27) Spalte 8, Zeile 21 - Spalte 9, Zeile 30; Ansprüche 1,2,5,18; Abbildung 2	1
----- -/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angezeigten Veröffentlichungen *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Stilles Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *C* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachvollziehbar ist *S* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 15. Juli 2009		Abgabedatum des internationalen Recherchenberichts 24/07/2009
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Fax: (+31-70) 340-3016		Befullmächtigter Bediensteter Saettel, Damien

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Batr. Anspruch Nr.
A	WO 02/06205 A (PHARMASCIENCE LAB [FR]; BARRAULT JOEL [FR]; BOISSEAU MICKAEL [FR]; POU) 24. Januar 2002 (2002-01-24) Ansprüche 1,2 -----	5,6
A	WO 2006/050925 A (ASER S R L [IT]; SIANO DANTE [IT]; NASTASI MARIO [IT]; SANTACESARIA EL) 18. Mai 2006 (2006-05-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	7
A	GB 634 411 A (UNILEVER LTD) 22. März 1950 (1950-03-22) Ansprüche 1,2,7 -----	6
A	WO 2007/083213 A (MERLONI PROGETTI S P A [IT]; GERMANI MAURIZIO [IT]) 26. Juli 2007 (2007-07-26) Ansprüche 1,6,7,9; Beispiele -----	3
A	DE 101 64 274 A1 (ENERGIETECHNIK LEIPZIG GMBH [DE]) 17. Juli 2003 (2003-07-17) Anspruch 1 -----	18
A	EP 1 616 853 A (INST FRANCAIS DU PETROLE [FR]) 18. Januar 2006 (2006-01-18) Anspruch 1; Beispiel 2 -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP2008/010690

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2006133437 A	14-12-2006	AU 2006254851 A1 CA 2611347 A1 EP 1907520 A1	14-12-2006 14-12-2006 09-04-2008
WO 2006089429 A	31-08-2006	CA 2599499 A1 CN 101180383 A EP 1866395 A1 KR 20070116613 A US 2008250700 A1	31-08-2006 14-05-2008 19-12-2007 10-12-2007 16-10-2008
US 6440057 B1	27-08-2002	WO 9926913 A1 AT 218531 T AU 741892 B2 AU 1326299 A BG 64847 B1 BG 104444 A BR 9815003 A CA 2311400 A1 CN 1279663 A DE 59804365 D1 DK 1034160 T3 EE 200000302 A EP 1034160 A1 ES 2178282 T3 HK 1030929 A1 HR 20000428 A2 HU 0100416 A2 JP 2001524553 T NO 20002570 A NZ 504648 A PL 341110 A1 PT 1034160 E SK 7722000 A3 TR 200001488 T2	03-06-1999 15-06-2002 13-12-2001 15-06-1999 30-06-2006 31-01-2001 03-10-2000 03-06-1999 10-01-2001 11-07-2002 14-10-2002 15-06-2001 13-09-2000 16-12-2002 11-04-2003 30-04-2001 28-06-2001 04-12-2001 19-07-2000 01-02-2002 26-03-2001 31-10-2002 12-09-2000 21-12-2001
WO 0206205 A	24-01-2002	AT 403638 T AU 7853701 A CA 2416803 A1 CN 1458918 A EP 1301460 A1 ES 2311536 T3 FR 2811984 A1 JP 2004504291 T PT 1301460 E US 2003195367 A1	15-08-2008 30-01-2002 24-01-2002 26-11-2003 16-04-2003 16-02-2009 25-01-2002 12-02-2004 03-11-2008 16-10-2003
WO 2006050925 A	18-05-2006	BR PI0517657 A EP 1812371 A1	14-10-2008 01-08-2007
GB 634411 A	22-03-1950	KEINE	
WO 2007083213 A	26-07-2007	CN 101370910 A EP 1976960 A2	18-02-2009 08-10-2008
DE 10164274 A1	17-07-2003	KEINE	
EP 1616853 A	18-01-2006	BR PI0504143 A FR 2872812 A1	21-02-2006 13-01-2006

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/010690

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1616853	A	US 2006014974 A1	19-01-2006
		US 2006076271 A1	13-04-2006

Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos

La presente invención se refiere a un procedimiento de varias etapas para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos.

Los ésteres alquílicos, en particular los ésteres metílicos, son productos
5 intermedios importantes en la oleoquímica. Sólo en Europa se fabrican
anualmente más de 4 millones de toneladas de ésteres metílicos de aceites
vegetales como materiales de partida, sobre todo, para tensioactivos. En
particular, los ésteres metílicos de ácidos grasos tienen una importancia
creciente como combustible para motores diésel. Los procedimientos técnicos
10 para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos, en particular de
ésteres metílicos de ácidos grasos, se llevan a cabo actualmente de manera
casi exclusiva usando catalizadores.

Los materiales de partida preferentes y que se usan frecuentemente, ya
que son económicos, en estos procedimientos son, además de aceites
15 vegetales, también otros aceites y grasas de origen vegetal o animal, así como
además de estos aceites y grasas de origen natural, también grasas de
desecho usadas y aceites de mesa usados. Sin embargo, muchos de estos
aceites y grasas se caracterizan porque además del componente principal, un
triglicérido, contienen también impurezas, en particular ácidos grasos libres.

20 Según el material de partida y su composición con relación a los ácidos
grasos libres y triglicéridos, se trata principalmente, respecto a las etapas de
reacción que se llevan a cabo en el marco del procedimiento, de reacciones de
esterificación o de reacciones de transesterificación, que precisan en cada caso
de distintos sistemas de catalizadores y condiciones de reacción preferentes.

25 Como catalizadores para la transesterificación pueden usarse

-2-

- catalizadores básicos (por ejemplo, hidróxidos, alcoholatos, óxidos, carbonatos alcalinos, intercambiadores aniónicos), catalizadores ácidos (por ejemplo ácidos minerales, ácido p-toluenosulfónico, trifluoruro de boro, intercambiadores catiónicos) y enzimas (lipasas). Preferentemente se usan
- 5 catalizadores básicos para la transesterificación.

Como catalizadores para la esterificación pueden usarse catalizadores ácidos.

- En el caso de los catalizadores se diferencia, además, entre catalizadores heterogéneos y homogéneos, dentro de los cuales se puede
- 10 diferenciar de nuevo entre catalizadores ácidos y básicos.

- La transesterificación de aceites y grasas dando ésteres alquílicos de ácidos grasos se caracteriza por un comportamiento de fases complejo, ya que la relación de fases se modifica considerablemente con el transcurso de la reacción. La reacción comienza con un sistema de dos fases constituido por
- 15 triglicérido y alcohol. Con el avance de la reacción y la formación progresiva de ésteres se genera una fase homogénea, que en el transcurso posterior de la reacción, con la formación progresiva de glicerina, se convierte de nuevo en dos fases, siendo la fase ligera el éster alquílico de ácido graso bruto y la fase pesada una fase rica en glicerina.

- 20 La esterificación se caracteriza por una temperatura de reacción necesaria en general inferior a la de la transesterificación, dependiendo ésta de un modo determinante de si se usa un catalizador, y en caso afirmativo, que catalizador. Las relaciones de fases de una esterificación pura son, en general, más sencillas que las de una transesterificación. Ya que, sin embargo, los
- 25 componentes de los materiales de partida que reaccionan en una esterificación

constituyen habitualmente el porcentaje menor de los materiales de partida, esta simplificación se compensa frecuentemente mediante las etapas de purificación correspondientes anteriores a la realización de la esterificación.

En el documento WO 2007/012097 se da a conocer un procedimiento en el que por medio de un catalizador metálico líquido, que comprende una sal de metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico, se pueden preparar ésteres de ácido carboxílico por medio de una reacción de transesterificación o esterificación. El procedimiento está caracterizado por la necesidad constante de tener que separar el catalizador de los productos de reacción correspondientes, ya que éste bien debe usarse de nuevo en el procedimiento o bien el producto con el catalizador no sería comercialmente aprovechable. Ya que se trata, en el caso del catalizador desvelado, de un catalizador líquido, los procedimientos que se dan a conocer para separar el catalizador de forma que se pueda usar son costosos y hacen, por lo tanto, el procedimiento completo económicamente desventajoso. Para separar agua y alcoholes del procedimiento desvelado se presenta también la posibilidad de un procedimiento de membrana, que según lo desvelado también puede aplicarse para la separación de la fase de glicerina de la fase de ésteres de ácidos grasos.

En el documento WO 2006/029655 se da a conocer un procedimiento para la transesterificación de materiales de partida que también comprende sales como catalizadores. En contraste con el documento WO 2007/012097, el problema de la separación de un catalizador de la mezcla de reacción dentro del procedimiento se resuelve aquí usando sales, que están caracterizadas porque son insolubles en alcoholes y ácidos grasos y sólo son solubles en

agua en pequeñas cantidades. Además, las sales están seleccionadas de modo que se descompongan en condiciones de reacción, de manera que no puedan encontrarse de nuevo en los productos de reacción en concentraciones problemáticas. El procedimiento está además caracterizado porque es posible

5 una esterificación de ácidos grasos libres de los materiales de partida, según lo desvelado, simultáneamente con una transesterificación. A este respecto, se puede aumentar, sin embargo, la cantidad de catalizador que hay que usar de acuerdo con el porcentaje de ácidos grasos libres, inactivándose el catalizador que se usa para ello según lo desvelado y debiendo, por lo tanto, renovarse. Se

10 da a conocer una separación de la fase de glicerina del producto de reacción por medio de un embudo de separación. En conjunto, el procedimiento desvelado, por las limitaciones descritas con relación al uso de catalizador en los materiales de partida, no puede usarse eficazmente con un aumento en el porcentaje de ácidos grasos libres y carece de procedimientos adecuados para

15 poner a disposición el producto de reacción obtenido de un modo económicamente ventajoso y con una pureza aceptable.

En el documento WO 1998/56747 se da a conocer un procedimiento de transesterificación de materiales de partida que usa catalizadores básicos heterogéneos. Estos catalizadores básicos heterogéneos comprenden

20 preferentemente óxidos de metales alcalinotérreos. La reacción de transesterificación del procedimiento se lleva a cabo, según lo desvelado, a temperaturas de entre 25 y 260°C para relaciones entre alcohol y triglicéridos de 0,2 a 20, así como a un porcentaje de entre el 0,05 y el 10 % de catalizador en la mezcla de reacción completa. El catalizador se usa, según lo desvelado,

25 en forma de polvo, dando como resultado una reacción de suspensión. Incluso

-5-

aunque la separación de sustancias sólidas a partir de líquidos según lo desvelado en el documento WO 2007/012097 fuera más sencilla, consumiera menos energía y fuera, por lo tanto, más ventajosa, la necesidad de una etapa de separación para separar el catalizador es, no obstante, una desventaja que
5 reduce la eficacia económica del procedimiento. Además, se desvela la pequeña posibilidad de una reacción de esterificación.

En el documento WO 2006/050925 se da a conocer un procedimiento que usa, asimismo, un catalizador básico heterogéneo, con cuya presencia se hacen reaccionar los materiales de partida con alcoholes monohidroxílicos, a
10 temperaturas de entre 100°C y 250°C y con relaciones entre el alcohol monohidroxílico y los materiales de partida de entre 4 y 30, dando ésteres de ácidos grasos y glicerina. La reacción también puede realizarse en forma de una reacción en lecho fijo. Los materiales de partida pueden contener, según lo desvelado, más de un 1 % en peso de ácidos grasos libres. No obstante, el
15 procedimiento desvelado es muy desfavorable con respecto a su rendimiento si los materiales de partida contienen porcentajes elevados de ácidos grasos libres, ya que el catalizador desvelado o no cataliza la reacción de esterificación de los ácidos grasos libres o lo hace en cantidades reducidas. Las transformaciones que se logran en este caso son incluso menores que las
20 que sería de esperar en el caso de una reacción intensa de los triglicéridos. Por consiguiente, en el procedimiento del documento WO 2006/050925 no tiene lugar ninguna esterificación en un volumen perceptible. Se desvela que es posible una separación de la glicerina. No se da ninguna indicación de como puede realizarse esto ventajosamente. En conjunto, el procedimiento
25 desvelado es desventajoso si se usan materiales de partida muy contaminados,

en particular si dichos materiales de partida contienen un porcentaje alto de ácidos grasos libres, ya que entonces no se logra un producto con las cualidades necesarias que serían necesarias para un aprovechamiento comercial del producto.

- 5 En el documento US 5,908,946 se da a conocer un procedimiento por medio del cual pueden obtenerse ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina con una pureza alta en 1 a 3 etapas. El procedimiento desvelado usa un catalizador básico que comprende óxido de cinc y puede llevarse a cabo en continuo en un lecho fijo. Se desvela que, en principio, el uso de materiales de
- 10 partida con proporciones de ácidos grasos libres no representa un obstáculo, pero que con su uso se corre el riesgo de una saponificación, de modo que, preferentemente, se precede una reacción de transesterificación con una reacción de esterificación con glicerina, caracterizada porque en la misma se forman preferentemente glicéridos que se transesterifican a continuación. La
- 15 separación de la glicerina libre obtenida en la transesterificación se realiza, según lo desvelado, por medio de decantación. En este procedimiento representa una desventaja el hecho de que los catalizadores básicos, como es sabido, catalizan de modo más deficiente la esterificación que los catalizadores ácidos, de modo que una contaminación elevada de los materiales de partida
- 20 con ácidos grasos libres conduce de nuevo a una reducción notable de las transformaciones y del rendimiento con relación a los ésteres alquílicos de ácidos grasos. Además, el proceso de separación por decantación es un procedimiento que se basa en la separación de fases de dos líquidos sobre la base de una diferencia de densidades y una deficiente solubilidad mutua. Sin
- 25 embargo, el experto conoce que no se puede impedir nunca una disolución de

dos líquidos, uno en otro, ya que siempre existe un coeficiente de reparto de una fase en otra que representa un número real (véase por ejemplo Klaus Sattler, "Thermische Trennverfahren", Wiley VCH, 3ª ed., ISBN-10: 3-527-30243-3). Correspondientemente, la pureza de la fase de ésteres y la pureza de la fase de glicerina después de una decantación no es, eventualmente, suficiente, pero no puede mejorarse más con el proceso de separación por decantación.

En vista de las desventajas del estado de la técnica, es por lo tanto un objetivo técnico facilitar un procedimiento que, partiendo de materiales de partida que al menos comprendan triglicéridos de ácidos grasos y/o ácidos grasos libres, pero con respecto al porcentaje de los mismos, que no esté limitada en los materiales de partida, posibilite la producción de ésteres de ácidos grasos y glicerina con un rendimiento alto.

Se ha encontrado, sorprendentemente, que esto lo posibilita un procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos, partiendo de materiales de partida que comprenden al menos un porcentaje de triglicéridos de ácidos grasos y/o un porcentaje de ácidos grasos libres, que está caracterizado porque comprende al menos las etapas de:

- a) hacer reaccionar los ácidos grasos libres con un alcohol, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un catalizador ácido heterogéneo, en forma de una reacción de esterificación,
- b) dado el caso, separar el agua y/o el alcohol del producto de la etapa a),
- c) hacer reaccionar los triglicéridos con un alcohol, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un catalizador básico heterogéneo,

en forma de una reacción de transesterificación,

d) dado el caso, separar el alcohol del producto de la etapa c),

e) separar la glicerina usando una membrana hidrófoba.

Materiales de partida se denominan, en el contexto de la presente
5 invención, a todos los materiales que comprenden al menos un porcentaje de
triglicéridos de ácidos grasos y/o un porcentaje de ácidos grasos libres.
Materiales de partida posibles son, por ejemplo, aceites y grasas de origen
vegetal y animal, como por ejemplo aceite de colza, aceite de soja o aceite de
jatrofa como aceites vegetales, o grasa de coco como grasa vegetal, o aceite
10 de pescado como aceite de origen animal, así como sebo de buey o manteca
de cerdo como grasas de origen animal.

Por ácidos grasos se entiende en la presente invención ácidos
monocarboxílicos, es decir, compuestos que constan de un grupo carboxílico y
de una cadena de hidrocarburo, comprendiendo la cadena de hidrocarburo al
15 menos diez átomos de carbono. La cadena de hidrocarburo puede ser
ramificada o no ramificada. Es decir, los átomos de carbono del hidrocarburo
pueden estar ordenados linealmente, uno tras otro, o no. La cadena de
hidrocarburo puede estar saturada o insaturada. Es decir, que en cada caso
entre los al menos diez átomos de carbono de la cadena de hidrocarburo el
20 enlace covalente puede comprender uno o varios pares de electrones
enlazantes. Los ácidos grasos incluyen también, en el contexto de la presente
invención, las clases de sustancias conocidas por el experto con la
denominación "lípidos".

Ácidos grasos preferentes son ácidos monocarboxílicos saturados o
25 insaturados que comprenden entre 14 y 20 carbonos en la cadena de

hidrocarburo.

En el marco de la presente invención, se denomina triglicéridos a todas las sustancias que comprenden un componente glicerina al que está unido covalentemente al menos un ácido graso según la definición anterior por medio de un enlace éster. Ésteres de este tipo son frecuentemente el componente principal de los materiales de partida mencionados anteriormente como ejemplo.

Ácidos grasos libres son ácidos grasos que están caracterizados adicionalmente por el hecho de que no son el resultado de ninguna reacción de la presente invención.

Se usan habitualmente como alcoholes, según el procedimiento según la invención, alcoholes monohidroxílicos que comprenden como máximo cinco átomos de carbono. Son preferentes alcoholes monohidroxílicos con uno a cuatro átomos de carbono, como por ejemplo metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, etc. Es muy preferente el metanol.

El catalizador ácido heterogéneo que se usa en la etapa a) según la invención comprende habitualmente polímeros con grupos laterales ácidos. Son preferentes las resinas ácidas de intercambio iónico. Son muy preferentes las resinas ácidas de intercambio iónico comercializadas con la denominación comercial Amberlyst® por la empresa Rohm und Haas.

El catalizador ácido heterogéneo según la invención puede estar presente en forma de cargas de partículas o en forma monolítica. Son preferentes las cargas de partículas. Son particularmente preferentes las cargas de partículas de catalizador ácido heterogéneo que están presentes en la zona de reacción como lecho fijo. De modo muy particularmente preferente,

las partículas del catalizador ácido heterogéneo presentan en el presente documento un diámetro medio de aproximadamente 800 µm. En general, son conocidos por el experto los procedimientos y dispositivos con los que puede obtenerse un lecho fijo en la zona de reacción. Es de mencionar como ejemplo
5 no concluyente, la fijación de la carga de partículas de catalizador ácido heterogéneo mediante tamiz con una luz de malla más pequeña que el diámetro de partícula del catalizador ácido heterogéneo.

El uso de un lecho fijo que comprende cargas de partículas es particularmente ventajoso, ya que mediante el mismo se puede lograr una gran
10 superficie de catalizador en la zona de reacción, en la que puede llevarse a cabo la reacción según la etapa a) según la invención. Simultáneamente, el producto de reacción no se contamina con restos del catalizador ácido heterogéneo. Una ventaja general de reacciones en lechos fijos es que el dispositivo que comprende el lecho fijo (el reactor de lecho fijo) se caracteriza
15 por unas dimensiones reducidas para una reacción simultánea de gran proporción. Por consiguiente, el objetivo de un alto rendimiento espacio-tiempo se logra con esto de un modo particularmente ventajoso.

La reacción según la etapa a) del procedimiento según la invención puede realizarse a temperaturas de entre 50°C y 120°C. Son preferentes
20 temperaturas de entre 60°C y 100°C. Es particularmente preferente una temperatura de aproximadamente 85°C.

Temperaturas más altas conducirían concretamente a un incremento de la reacción por unidad de tiempo según las leyes científicas conocidas en general por el experto, pero exigen un gasto energético que, eventualmente, no
25 permite una realización del procedimiento económicamente ventajosa y

conducen además, eventualmente, a una inactivación del catalizador ácido heterogéneo que, como polímero, puede verse dañado en su estructura a altas temperaturas. El uso de otro catalizador ácido heterogéneo diferente al particularmente preferente puede justificar, de todas formas, temperaturas más
5 altas, como si éste en el presente procedimiento se subrayara como preferente.

Sin embargo, una reacción según la etapa a) a las temperaturas indicadas y con el uso adicional de los catalizadores preferentes es particularmente ventajosa, ya que mediante la combinación de estas características puede conseguirse de modo ventajoso el objetivo de un
10 rendimiento espacio-tiempo elevado, con relación a la energía usada.

Además, la reacción según la etapa a) del procedimiento según la invención puede realizarse a presiones de entre 100 kPa y 1.000 kPa. Es preferente una presión de entre 200 kPa y 700 kPa. Es particularmente preferente una presión de aproximadamente 500 kPa.

15 Las presiones según la invención y preferentes indicadas se originan a partir de las presiones de vapor de los alcoholes que se usan respectivamente, como por ejemplo etanol o metanol a las temperaturas según la invención y preferentes del procedimiento. Presiones más reducidas conducen a una desgasificación del alcohol de la solución de reacción, de modo que éste ya no
20 está disponible en su totalidad para la reacción en el catalizador ácido heterogéneo. Presiones más elevadas consumen más energía y, por lo tanto, son eventualmente económicamente desventajosas. De aquí se deduce una forma de realización alternativa preferente, en la que la reacción según la etapa a) según el procedimiento según la invención puede llevarse a cabo, asimismo
25 preferentemente, a una presión aproximadamente correspondiente a la presión

de vapor del alcohol que se usa en el procedimiento a unas temperaturas según la invención o preferentes. Es particularmente preferente que la presión en el ámbito de la etapa a) del procedimiento según la invención sea algo superior a la presión de vapor del alcohol que se usa en el procedimiento a las

5 temperaturas según la invención o preferentes.

El tiempo de permanencia del material de partida que comprende los ácidos grasos libres y alcohol en la etapa a) del procedimiento según la invención es habitualmente de entre 5 y 40 minutos. Es preferente un tiempo de permanencia de entre 10 y 20 minutos.

10 El tiempo de permanencia puede describirse en el contexto según la invención como: (por ejemplo en caso de una reacción discontinua) el periodo que está la solución de reacción en el dispositivo en el que se lleva a cabo, se ha llevado a cabo o puede llevarse a cabo la reacción según la etapa a) del procedimiento según la invención; (por ejemplo en caso de una reacción en

15 continuo) el periodo medio desde la entrada de un elemento fluido en la zona de reacción en la que se lleva a cabo la reacción según la etapa a) del procedimiento según la invención, hasta la salida del mismo elemento fluido de la zona de reacción.

Por lo tanto, la reacción según la etapa a) del procedimiento según la invención puede realizarse de modo continuo o discontinuo. Preferentemente,

20 la etapa a) del procedimiento según la invención se lleva a cabo de modo continuo.

Los tiempos de permanencia están ajustados a las condiciones límite del procedimiento (por ejemplo, presión, temperatura, cantidad de alcohol, etc.) y

25 representan, con relación a esto, valores habituales y preferentes que además

logran el objetivo de la invención de un modo ventajoso. En caso de una modificación de las condiciones límite de la etapa a) del procedimiento según la invención, el experto puede, por lo tanto, efectuar el ajuste correspondiente del tiempo de permanencia de un modo sencillo, por medio de ensayos precisos, para lograr los resultados desvelados de la etapa a) del procedimiento según la invención.

La reacción según la etapa a) del procedimiento según la invención se realiza habitualmente a una relación molar de 1:1 a 40:1 del alcohol que se usa con los ácidos grasos libres contenidos en los materiales de partida. Es preferente una relación molar de 10:1 a 30:1, particularmente preferente es una relación molar de aproximadamente 20:1.

Una relación molar más reducida de alcohol con ácidos grasos libres como 1: 1 es desventajosa, ya que mediante la misma no se puede lograr nunca la reacción estequiométrica para dar ésteres alquílicos de ácidos grasos. Relaciones molares más altas de alcohol con ácidos grasos libres son desventajosas, ya que en al menos una de las etapas posteriores debe separarse al menos el alcohol del producto restante. Las operaciones de separación precisan siempre, según principios conocidos en general por el experto, de un aporte de energía al sistema que debe separarse, con lo que un aumento de la relación molar en una medida que es aún adecuada para influir de modo considerablemente positivo en la reacción es económicamente desventajoso. Por lo tanto, el límite superior de la relación molar de alcohol con ácidos grasos libres representa un límite económicamente útil, en el que un incremento adicional de la reacción no puede realizarse ya de forma evidente en las otras condiciones límite del procedimiento según la invención indicadas.

La etapa a) del procedimiento según la invención que se da a conocer en el presente documento y sus variantes preferentes consiguen una reacción con relación a los ácidos grasos libres de al menos el 90 %. Considerando las formas de realización y desarrollos adicionales preferentes del procedimiento
5 según la invención, por medio de la etapa a) se logra incluso una reacción con relación a los ácidos grasos libres de al menos el 97 %.

En una variante de la etapa a) según el procedimiento según la invención, la reacción comprende según la etapa a) al menos una reacción adicional. Es particularmente preferente una reacción adicional.

10 La reacción adicional comprende al menos una reacción según la etapa a) y su forma de realización preferente con relación a la presión, temperatura, tiempo de permanencia, catalizador ácido heterogéneo y al menos una separación precedente de agua y/o alcohol.

La separación puede realizarse de acuerdo con procedimientos
15 conocidos por el experto, como por ejemplo destilación, o según la etapa b) y/o e) del procedimiento según la invención y se lleva a cabo preferentemente de modo que la corriente de material remanente comprenda menos de un 2 % en peso, de modo particularmente preferente menos de un 0,05 % en peso, de agua. Es preferente una realización según las variantes preferentes de la etapa
20 b) y/o e). En caso de usar un procedimiento conocido por el experto, como por ejemplo destilación, los medios para conseguir el porcentaje exigido de agua son conocidos en general.

Asimismo, preferentemente, se separa sólo el agua y la corriente total de material remanente se lleva a la al menos una reacción adicional, dado el caso
25 añadiendo más alcohol. Si se añade más alcohol, lo que es particularmente

preferente, se añade de nuevo, de modo muy particularmente preferente, la cantidad de alcohol desviada mediante la separación.

La realización de al menos una reacción adicional con separación previa de preferentemente sólo agua es particularmente ventajosa, ya que mediante la
5 misma puede incrementarse adicionalmente la reacción con relación a los ácidos grasos libres. Mediante esto puede conseguirse el objetivo de un producto particularmente puro del procedimiento según la invención de forma particularmente ventajosa.

Puede ser ventajoso realizar la reacción adicional más de una vez, si
10 mediante la misma se puede mejorar la consecución del objetivo de un producto particularmente puro obteniendo un rendimiento espacio-tiempo alto del procedimiento según la invención.

Si está prevista una separación según la etapa b) del procedimiento según la invención, por ejemplo en el marco de la al menos una reacción
15 adicional según una variante preferente de la etapa a) del procedimiento según la invención, ésta puede realizarse de acuerdo con procedimientos conocidos por el experto como por ejemplo destilación o por medio de un procedimiento de membrana. Está prevista preferentemente, antes de la realización de la etapa c) del procedimiento según la invención, una separación según la etapa
20 b).

Asimismo, es preferente una separación según la etapa b) por medio de un procedimiento de membrana realizado de acuerdo con procedimientos conocidos por el experto para lograr los resultados de separación deseados, como por ejemplo el desvelado anteriormente con un máximo de un 2 % de
25 agua en la corriente de material remanente. Es particularmente preferente una

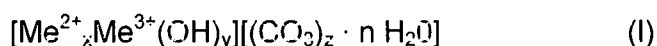
separación según la etapa b), de modo que la corriente de material remanente de la etapa b) incluya menos de 20.000 ppm de agua.

La separación según la etapa b) del procedimiento según la invención puede realizarse de modo continuo o discontinuo. Preferentemente, la
5 separación se realiza de modo continuo.

La reacción según la etapa c) del procedimiento según la invención se realiza usando un catalizador básico heterogéneo, que habitualmente comprende sales y/u óxidos de metales seleccionados de la lista constituida por aluminio, calcio, cromo, hierro, galio, cobalto, cobre, lantano, magnesio,
10 manganeso, níquel, vanadio, cinc y mezclas de los mismos. Los catalizadores básicos heterogéneos comprenden preferentemente los óxidos y/o sales, carbonatos o hidroxicarbonatos de estos metales, así como sus mezclas.

Son particularmente preferentes como catalizadores básicos heterogéneos materiales obtenidos por calcinación de hidrotalcitas.

Se denominan hidrotalcitas a minerales laminares de cationes trivalentes y divalentes de metales como por ejemplo aluminio y magnesio, como los conocidos por el experto con la fórmula química $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4 H_2O$. Las hidrotalcitas pueden fabricarse con diferentes relaciones de metales Me^{3+} y Me^{2+} . En el contexto de la presente invención también se designan como
15 hidrotalcitas a piroaurita, sjorgrenita, manaseíta, estichita, así como a sustancias de la fórmula (I):



siendo $1 < X < 6$, $Y > Z$, $Y + 2 \cdot Z = 2 \cdot X + 3$ y $0 < n < 10$ y

25 pudiendo ser Me^{2+} cationes divalentes de los metales magnesio, calcio, hierro, níquel, cromo, manganeso, cinc, cobalto o cobre y

pudiendo ser Me^{3+} cationes trivalentes de los metales aluminio, hierro, níquel, cromo, cobalto, galio o vanadio.

En el contexto de la presente invención, se denomina calcinación al calentamiento de por ejemplo hidrotalcitas que contienen óxidos mixtos. Un calentamiento adicional en el curso del calentamiento conduce a una transposición estructural de los óxidos mixtos obteniendo estructuras de espinela de óxidos mixtos. Los catalizadores básicos heterogéneos particularmente preferentes obtenidos por calcinación a partir de hidrotalcitas se caracterizan habitualmente por una transposición al menos parcial de los óxidos mixtos dando estructura de espinela. La calcinación se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de 400°C a 1.100°C.

En una forma de realización alternativa, asimismo particularmente preferente de la etapa c) del procedimiento según la invención, se usa un catalizador básico heterogéneo que contiene óxido de lantano (La_2O_3) y óxido de aluminio (Al_2O_3) y, dado el caso, óxido de magnesio (MgO) y que está caracterizado porque la suma de los porcentajes máxicos de óxido de lantano y óxido de magnesio es de entre el 2 y el 20 %.

Las sumas de los porcentajes máxicos de óxido de lantano y óxido de magnesio en el catalizador representan en el contexto de la presente invención porcentajes en masa de La_2O_3 y MgO en la masa total de catalizador que se calculan a partir de la masa de lantano y magnesio en el catalizador. Los porcentajes máxicos de óxido de lantano y óxido de magnesio no deben entenderse, por lo tanto, como limitaciones con respecto a la presencia real de fases de óxido puras. Esto también tiene validez en adelante para datos con relación a otros componentes del catalizador según la invención, como por

ejemplo aluminio como óxido de aluminio (Al_2O_3).

Preferentemente, la suma de los porcentajes másicos de óxido de lantano y óxido de magnesio es de entre el 5 y el 20 %. De modo particularmente preferente de entre el 8 y el 15 %.

- 5 El catalizador según la forma de realización alternativa preferente puede también contener sólo óxido de lantano y óxido de aluminio. Sin embargo, preferentemente, el catalizador contiene óxido de lantano, óxido de magnesio y óxido de aluminio.

- 10 La presencia de los tres óxidos es particularmente ventajosa, ya que el óxido de aluminio puede servir como vehículo con propiedades poco básicas frente a los otros dos óxidos y puede formar con los otros dos óxidos fases mixtas estables.

- De modo particularmente preferente, el catalizador contiene, según la forma de realización alternativa preferente, entre el 5 y el 15 % en peso de
15 óxido de lantano y entre el 1 y el 10 % en peso de óxido de magnesio, pero de modo que la suma de ambos óxidos no represente más del 20 % en peso.

De modo muy particularmente preferente, el catalizador contiene entre el 8 y el 12 % en peso de óxido de lantano y menos óxido de magnesio que óxido de lantano.

- 20 Tales catalizadores son particularmente preferentes, ya que el óxido de lantano forma entonces una fase mixta estable con el óxido de aluminio y también el óxido de magnesio puede formar fases mixtas estables con el óxido de aluminio, que en concreto, en comparación con la fase mixta del óxido de lantano con el óxido de aluminio no es tan estable frente a la lixiviación, como
25 se ha mencionado anteriormente, pero, por medio de la fase mixta de óxido de

lantano y óxido de aluminio, se estabiliza simultáneamente a la misma.

Con lixiviación se denomina en el contexto de la presente invención la tendencia de catalizadores básicos heterogéneos de disolverse parcialmente en las condiciones de reacción o incluso de formar productos de reacción con la mezcla de reacción, que se encuentran de nuevo en el producto de reacción.

En particular, en composiciones de catalizadores que comprenden óxido de magnesio (MgO) y/u óxido de aluminio (Al_2O_3), se observa una elución y/o una saponificación no deseada.

La tendencia a la formación de jabones es aparentemente independiente de los rendimientos y las selectividades obtenidas, pero hace que un procedimiento no sea provechoso económicamente, debido a la necesidad de separar los subproductos no deseados (Peterson, G.R., Scarrah, W.P.: "Rapeseed Oil Transesterification by Heterogeneous Catalysis", Journal of the American Oil Chemists' Society (1984) 61(10)).

Por lo tanto, es preferente que el catalizador, al menos parcialmente, se presente en una fase mixta de perovskita de óxido de lantano y óxido de aluminio y, dado el caso, el óxido de magnesio y el óxido de aluminio se presenten, al menos parcialmente, en una fase mixta de espinela. Es particularmente preferente que el óxido de lantano y el óxido de aluminio se presenten, al menos parcialmente, en una fase mixta de perovskita y el óxido de magnesio y de aluminio, al menos parcialmente, en una fase mixta de espinela.

El análisis de tales fases mixtas, o de las distintas fases de óxidos puros, se realiza según procedimientos conocidos en general por el experto, como por ejemplo espectroscopia de difracción de rayos X (XRD).

De modo particularmente preferente, el óxido de aluminio está presente, al menos en parte, en forma de δ - Al_2O_3 y el porcentaje másico del óxido de magnesio es del 0%.

Estas variantes preferentes y particularmente preferentes son particularmente ventajosas, ya que, sorprendentemente, se ha encontrado que la presencia de fases mixtas y/o δ - Al_2O_3 del catalizador según la invención produce estabilidad frente a la lixiviación y, simultáneamente, posibilita una actividad alta del catalizador en la transesterificación catalítica heterogénea de grasas y/o aceites con alcoholes inferiores, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos para su combustión en motores diésel.

Dentro de la forma de realización alternativa particularmente preferente, un catalizador de este tipo presenta un porcentaje de al menos el 80 % de mesoporos, preferentemente un porcentaje de al menos el 90 % de mesoporos.

En el contexto de la presente invención, se denominan como mesoporos los poros con un diámetro de 2 nm a 50 nm.

El porcentaje de mesoporos puede determinarse de un modo sencillo según procedimientos conocidos en general por el experto, como por ejemplo la porosimetría de mercurio.

Un porcentaje de mesoporos semejante es particularmente ventajoso, ya que mediante el mismo se puede lograr un grado óptimo de superficie específica del catalizador en comparación con la fácil penetrabilidad del volumen de poro.

Si hay presentes sólo pocos mesoporos, pero muchos microporos, el catalizador tiene, consecuentemente, una superficie específica alta, pero los canales de los poros son tan pequeños que los reactantes alcanzan más

lentamente el centro activo del catalizador, lo que influye negativamente en la rapidez de la reacción en presencia del catalizador.

Si hay presentes pocos mesoporos, pero muchos macroporos, los reactantes, consecuentemente, pueden penetrar de forma sencilla en el catalizador y, por lo tanto, los centros activos del catalizador se alcanzan rápidamente, pero la superficie específica del catalizador se reduce, de modo que se dispone de menos centros activos. Esto desemboca en la necesidad de usar más material como catalizador, lo que es económicamente desventajoso.

Los catalizadores descritos en esta forma de realización alternativa particularmente preferente son, particularmente por ello, especialmente ventajosos, ya que posibilitan una actividad, calculada a partir de la reacción de grasas y aceites por tiempo y por masa de catalizador, superior a $0,2 \text{ kg/kg}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}$, en las formas de realización preferentes de 2 a 12 $\text{kg/kg}_{\text{catalizador}} \cdot \text{h}$.

Todos los catalizadores ácidos heterogéneos según la invención pueden estar presente en forma de cargas de partículas o en forma monolítica. Son preferentes las cargas de partículas. Son particularmente preferentes las cargas de partículas de catalizador básico heterogéneo que están presentes como lecho fijo en la zona de reacción. De modo muy particularmente preferente, las partículas del catalizador básico heterogéneo presentan en el presente documento un diámetro medio de aproximadamente 0,5 mm a 3 mm. En general, son conocidos por el experto los procedimientos y dispositivos con los que puede obtenerse un lecho fijo en la zona de reacción. Es de mencionar, como ejemplo no concluyente, la fijación de la carga de partículas de catalizador básico heterogéneo mediante tamiz con una luz de malla más

pequeña que el diámetro de partícula del catalizador heterogéneo.

El uso de un lecho fijo que comprende cargas de partículas es particularmente ventajoso, ya que mediante el mismo se puede lograr una gran superficie de catalizador en la zona de reacción, en la que puede llevarse a cabo la reacción según la etapa c) según la invención. Simultáneamente, el producto de reacción no se contamina con restos del catalizador básico heterogéneo.

La reacción según la etapa c) del procedimiento según la invención puede realizarse a temperaturas de entre 50°C y 250°C. Preferentemente a temperaturas de entre 180°C y 220°C. De modo particularmente preferente a una temperatura de aproximadamente 200°C.

Temperaturas superiores conducirían concretamente a un incremento de la reacción por unidad de tiempo según las leyes científicas, conocidas en general por el experto, pero exigen un gasto energético que, eventualmente, ya no permite una realización del procedimiento económicamente ventajosa.

Además, la reacción según la etapa c) del procedimiento según la invención puede realizarse a presiones de entre 100 kPa y 15.000 kPa. Es preferente una presión de entre 2.500 kPa y 7.500 kPa. Es particularmente preferente una presión de aproximadamente 5.000 kPa.

Las presiones según la invención y preferentes indicadas se originan a partir de las presiones de vapor de los respectivos alcoholes usados, como por ejemplo etanol o metanol, a las temperaturas según la invención y preferentes del procedimiento. Presiones más reducidas conducen a una desgasificación del alcohol de la solución de reacción, de modo que éste ya no está disponible en su totalidad para la reacción del catalizador básico heterogéneo. Presiones

más elevadas consumen más energía y, por lo tanto, son eventualmente económicamente desventajosas. De aquí se deduce una forma de realización alternativa preferente, en la que la reacción según la etapa c) según el procedimiento según la invención puede llevarse a cabo, asimismo
5 preferentemente, a una presión aproximadamente correspondiente a la presión de vapor del alcohol que se usa en el procedimiento, a unas temperaturas según la invención o preferentes. Es particularmente preferente que la presión en el marco de la etapa c) del procedimiento según la invención sea algo superior a la presión de vapor del alcohol que se usa en el procedimiento a las
10 temperaturas según la invención o preferentes.

El tiempo de permanencia del material de partida que comprende los triglicéridos y alcohol en la etapa c) del procedimiento según la invención es habitualmente de entre 5 y 90 minutos. Es preferente un tiempo de permanencia de entre 20 y 50 minutos.

15 El tiempo de permanencia en el contexto según la invención puede comprender (por ejemplo en caso de una reacción discontinua) el periodo que está la solución de reacción en el dispositivo en el que se lleva a cabo la reacción según la etapa c) del procedimiento según la invención o puede comprender (por ejemplo en caso de una reacción en continuo) el periodo
20 medio desde la entrada de un elemento fluido en la zona de reacción en la que se lleva a cabo la reacción según la etapa c) del procedimiento según la invención, hasta la salida del mismo elemento fluido de la zona de reacción.

Por lo tanto, la reacción según la etapa c) del procedimiento según la invención puede realizarse de modo continuo o discontinuo. Preferentemente,
25 la etapa c) del procedimiento según la invención se lleva a cabo de modo

continuo.

Los tiempos de permanencia están ajustados a las condiciones límite del procedimiento según la invención (por ejemplo, presión, temperatura, cantidad de alcohol, etc.) y representan, con relación a ello) valores habituales y preferentes. En caso de una modificación de las condiciones límite de la etapa c) del procedimiento según la invención, el experto puede, por lo tanto, efectuar el ajuste correspondiente del tiempo de permanencia de un modo sencillo, sin actividad inventiva adicional, por medio de ensayos precisos para lograr los resultados desvelados de la etapa c) del procedimiento según la invención.

La reacción según la etapa c) del procedimiento según la invención se realiza habitualmente en una relación molar de 3:1 a 30:1 del alcohol que se usa con los triglicéridos incluidos en los materiales de partida. Preferentemente en una relación molar de 5:1 a 25:1, de modo particularmente preferente en una relación molar de aproximadamente 23:1.

Una relación molar más reducida de alcohol con triglicéridos como 3:1 es desventajosa, ya que mediante la misma sólo puede alcanzarse la reacción estequiométrica para dar ésteres alquílicos de ácidos grasos en caso excepcional (por ejemplo cuando los triglicéridos según la invención solo presentan una máximo de dos enlaces éster). Relaciones molares más elevadas de alcohol con triglicéridos son desventajosas, ya que en al menos una de las etapas posteriores debe separarse al menos el alcohol del producto restante. Las operaciones de separación precisan siempre, según principios conocidos en general por el experto, de un aporte de energía al sistema que debe separarse, con lo que un aumento de la relación molar en una medida que es aún adecuada para influir de modo considerablemente positivo en la

reacción es económicamente desventajoso. Por lo tanto, el límite superior de la relación molar de alcohol con triglicéridos representa un límite económicamente útil, en el que no puede realizarse ya de forma evidente un incremento adicional de la reacción en las otras condiciones límite del procedimiento según la invención indicadas.

La etapa c) del procedimiento según la invención que se da a conocer en el presente documento y sus variantes preferentes logran una transformación con relación a los triglicéridos de al menos el 80 %. Considerando las formas de realización y desarrollos adicionales preferentes del procedimiento según la invención, por medio de la etapa c) se logra incluso una transformación con relación a los triglicéridos de al menos el 90 %.

En una variante de la etapa c) según el procedimiento según la invención, la reacción comprende según la etapa c) al menos una reacción adicional. Ésta puede llevarse a cabo, como también la reacción según la etapa c), de modo continuo o discontinuo. Preferentemente, la reacción adicional se lleva a cabo de modo continuo.

La reacción adicional comprende una reacción según la etapa c) y sus formas de realización preferentes con relación a la presión, temperatura, tiempo de permanencia, catalizador básico heterogéneo y una separación previa de glicerina.

La separación se realiza habitualmente mediante un tipo de procedimiento de varias etapas que comprende evaporación súbita y separación posterior de glicerina mediante separación de fases.

La evaporación súbita se lleva a cabo habitualmente en dispositivos conocidos en general por el experto, como por ejemplo un evaporador de

película descendente.

Ya que el alcohol es un disolvente para glicerina y es miscible con ésteres alquílicos de ácidos grasos en proporciones altas, la evaporación súbita se realiza preferentemente de modo que el porcentaje del alcohol se reduzca
5 hasta el punto en el que la solubilidad de la glicerina en alcohol quede por debajo del límite. El alcohol, preferentemente, se condensa y se añade bien a la etapa a) o bien a la etapa c) del procedimiento según la invención.

Las solubilidades correspondientes son conocidas por el experto a partir de la bibliografía, como por ejemplo el manual VDI-Wärmeatlas, de modo que
10 es posible para el experto realizar de modo sencillo un ajuste correspondiente de los parámetros de operación, por ejemplo de un evaporador de película descendente.

La separación de glicerina mediante la separación de fases se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de entre 60°C y 150°C. Asimismo, la
15 separación de fases se lleva a cabo preferentemente, como también en la etapa a), a una presión correspondiente a la presión de vapor del alcohol. Es particularmente preferente la presión algo superior a la presión de vapor del alcohol que se usa en el procedimiento.

La glicerina se añade preferentemente en la etapa e) del procedimiento
20 según la invención.

Asimismo, se añade preferentemente a la reacción adicional después de separar el alcohol adicional. De modo particularmente preferente, se añade de nuevo la cantidad de alcohol desviada en la separación. Procedimientos para
25 determinar la cantidad de alcohol desviada son, en general, conocidos y comprenden, por ejemplo, medidas del índice de refracción de la corriente de

material desviada.

La realización de una reacción adicional con separación previa de glicerina es particularmente ventajosa, ya que mediante la misma se puede aumentar adicionalmente la reacción con respecto a los triglicéridos, con lo que se logra de modo particularmente ventajoso el objetivo de un rendimiento espacio-tiempo alto considerando adicionalmente la pureza del producto del procedimiento.

Si se prevé una separación del alcohol del producto de la etapa c) según la etapa d) del procedimiento según la invención, lo que es preferente, ésta se lleva a cabo preferentemente de acuerdo con el procedimiento de evaporación súbita descrito anteriormente o por destilación y de modo muy particularmente preferente mediante condensación adicional del alcohol y su adición en la etapa a) o la etapa c) del procedimiento según la invención.

La separación del alcohol según la etapa d) del procedimiento según la invención es preferente, ya que el alcohol es miscible con ésteres alquílicos de ácidos grasos y es simultáneamente un disolvente de glicerina. La etapa e) según la invención comprende una separación líquido-líquido mediante el uso de una membrana hidrófoba. Para procedimientos de este tipo, se admite que el resultado de la separación depende, entre otras cosas, de la existencia de dos fases fluidas separadas. Es decir, si el porcentaje de alcohol en la etapa e) en la corriente de material que se añade según la invención es demasiado alto, entonces no existen fases fluidas separadas y el resultado de la separación de la etapa e) del procedimiento es desventajoso.

La membrana hidrófoba que se usa en la etapa e) según la invención es habitualmente una membrana polimérica o cerámica o una membrana de un

material compuesto polimérico-cerámico. Son particularmente preferentes las membranas hidrófobas de cerámica, polímero o de materiales compuestos de polímero y cerámica que presentan un recubrimiento de material hidrófobo, como por ejemplo polímeros perfluorados (PTFE, PVDF) o polímeros hidrófobos (polipropileno), o cuya superficie se ha hidrofobizado mediante la adición de isocianatos o silanos.

La membrana hidrófoba muestra, debido a su naturaleza, una tasa alta de separación entre la fase de producto que comprende la glicerina polar y la que comprende los ésteres alquílicos de ácidos grasos no polares, pudiendo está última pasar a través de la membrana y no pudiendo la primera.

La membrana hidrófoba puede presentar un ancho de poro de 0,05 μm a 10 μm , preferentemente de 0,1 μm a 5 μm .

El uso de una de las membranas según la invención o preferentes es particularmente ventajoso, ya que, mediante el mismo, las impurezas todavía presentes en la corriente de material (por ejemplo, sales, etc.) permanecen en la fase polar y no aparecen en el producto, los ésteres alquílicos de ácidos grasos.

La separación según la etapa e) del procedimiento según la invención puede realizarse de modo continuo o discontinuo. Es preferente una separación en continuo.

La separación según la etapa e) es particularmente ventajosa, ya que mediante la misma se puede obtener glicerina con una pureza alta, que bien se comercializa directamente, con lo que aumenta la rentabilidad del procedimiento según la invención, o bien, en una reacción adicional, se puede transformar en una forma aprovechable en el procedimiento según la invención

o se puede convertir en una sustancia de más valor, la cual se comercializa.

Las etapas a) y c) del procedimiento según la invención no tienen por qué llevarse a cabo sucesivamente en el orden implicado eventualmente mediante la exposición presentada anteriormente. Más bien, esta exposición describe sólo las etapas de procedimiento del procedimiento según la invención forzosamente caracterizadoras. Las etapas a) y c) pueden, por ejemplo, llevarse a cabo de forma paralela entre sí. A continuación se desvelan las realizaciones y variantes preferentes del procedimiento según la invención, que lo exponen con mayor detalle.

10 En una variante preferente del procedimiento según la invención se realiza una separación según una etapa f) antes de llevar a cabo la etapa a), en la que se separan los ácidos grasos libres de los triglicéridos, de modo que se conducen simultáneamente los ácidos grasos libres a la etapa a) y los triglicéridos a la etapa c) del procedimiento según la invención.

15 La separación según la etapa f) se realiza preferentemente mediante destilación por arrastre de vapor y posterior condensación del gas de arrastre. Como gas de arrastre se usa preferentemente vapor de agua. La destilación por arrastre de vapor es un procedimiento conocido en general por el experto, que se caracteriza por arrastrar sustancias a partir de mezclas de sustancias por medio de un gas o mezcla de gases.

De modo muy particularmente preferente, la destilación por arrastre de vapor tiene lugar a una presión de 2 a 5 hPa. Asimismo, la destilación por arrastre de vapor tiene lugar, de modo particularmente preferente, a una temperatura de 230°C a 270°C.

25 La condensación posterior del gas de arrastre se realiza

preferentemente en dos etapas, y comprende, en la primera etapa, la condensación de las impurezas, dado el caso, arrastradas, como por ejemplo triglicéridos y, en una segunda etapa, la condensación de los ácidos grasos libres. El condensado que comprende los ácidos grasos se añade a la etapa a)

5 del procedimiento según la invención.

La realización de la etapa f) es ventajosa, ya que, por lo tanto, se puede evitar que los triglicéridos en su mayor parte inertes para la etapa a) del procedimiento según la invención superen esta etapa del procedimiento sin reaccionar. Mediante el aumento de la cantidad de la corriente de material que se conduce a través de la etapa a) del procedimiento según la invención, los dispositivos en los que se lleva a cabo esta etapa deberían dimensionarse mayores, sin que tuviera lugar una reacción de los triglicéridos en esta etapa en una extensión significativa. Esto sería económicamente desventajoso. Por lo tanto, con la realización de la etapa f) se logra el objetivo de la obtención de un

10
15

rendimiento espacio-tiempo alto de un modo particularmente ventajoso.

En otra variante preferente del procedimiento según la invención, se realiza una etapa adicional g) después de la etapa e) del procedimiento según la invención, que está caracterizada porque la glicerina obtenida a partir de la etapa e) se conduce a una reacción adicional. Preferentemente, la reacción

20

adicional es una combustión. La energía generada en la combustión puede usarse en forma de calor, transformando la misma mediante procedimientos conocidos por el experto en energía eléctrica o usándola directamente para facilitar la temperatura necesaria para llevar a cabo la etapa a) y/o c) según la invención.

25 Asimismo, es también posible que la reacción adicional según la etapa g)

comprenda otras reacciones aparte de la de combustión.

La realización de la etapa g) como combustión es particularmente ventajosa, ya que mediante la misma se reduce el consumo de energía que debe proporcionarse exteriormente al procedimiento según la invención y, por lo tanto, los costes de operación del procedimiento disminuyen.

Por último, es de señalar, con respecto a esto, que todas las etapas desveladas del procedimiento según la invención, así como también las formas de realización y desarrollos adicionales preferentes y, por lo tanto, también el procedimiento en conjunto, pueden llevarse a cabo de forma continua o discontinua. Es preferente una realización en continuo de las etapas, de sus formas de realización y variantes preferentes y del procedimiento en conjunto.

El producto obtenido con el procedimiento, los ésteres alquílicos de ácidos grasos, se presenta con un rendimiento alto y una pureza alta, de modo que es preferente poder usarlo directamente, o tras la adición de aditivos para mejorarlo, como combustible para motores diésel.

La invención se expondrá a continuación con más detalle mediante ejemplos sin, sin embargo, limitarla con los mismos.

Ejemplos:

Ejemplo 1: procedimiento con reacción sencilla:

En la figura 1 se representa un procedimiento según la invención en el que, primeramente, se someten a una primera **separación (1)** en una primera etapa los **materiales de partida**, por ejemplo aceites y/o grasas animales o vegetales o mezclas de los mismos, en la que se separan los ácidos grasos libres de los triglicéridos. Formas de realización posibles de esta separación son, por ejemplo, destilación por arrastre con vapor de agua, etc. Los

triglicéridos obtenidos se someten después a una **reacción (transesterificación)** y los ácidos grasos libres obtenidos se someten después a una **reacción (esterificación)**. Tanto a la **reacción (transesterificación)** como también a la **reacción (esterificación)** se añade **alcohol** (por ejemplo, metanol). El producto de la **reacción (transesterificación)** y de la **reacción (esterificación)** se conducen a una **separación (2)**, por ejemplo en forma de una destilación del alcohol, de modo que, dado el caso, el alcohol separado puede suministrarse de nuevo al **alcohol**. El producto bifásico resultante de la **separación (2)** se somete después a una separación (**procedimiento de membrana**), de modo que se obtienen dos corrientes de material, **ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina** en forma pura.

Ejemplo 2: procedimiento con reacción adicional:

En la figura 2 se representa una variante preferente del procedimiento según la invención, en el que, primeramente, el **material de partida** se somete de nuevo a una primera etapa en forma de una **separación (1)**, de modo que se separan, de nuevo, los ácidos grasos de los triglicéridos.

Los triglicéridos se conducen después a una **reacción (transesterificación)**, la corriente de producto procedente de esta primera **reacción (transesterificación)** se conduce a una **separación (2)** por ejemplo en forma de una evaporación súbita, en la que al menos se separa un porcentaje del alcohol de la corriente de material restante. Este alcohol puede conducirse después de nuevo al depósito del **alcohol** y usarse de nuevo en el procedimiento. La corriente de material restante se conduce después a una **separación (5)**, por ejemplo en forma de un por ejemplo procedimiento de membrana, en el que la corriente de material remanente se separa en una fase

que comprende los triglicéridos restantes y en una corriente adicional de material que comprende glicerina. Dado el caso, de la corriente adicional de material ya puede obtenerse glicerina en forma pura tras la **separación (5)**. La fase que comprende los triglicéridos restantes se conduce después a una

5 **reacción adicional (transesterificación)** y de aquí se conduce junto con una corriente adicional de material procedente de la **separación (5)** a una **separación (4)**, por ejemplo en forma de una destilación del alcohol. A la **reacción adicional (transesterificación)** se añade de nuevo el alcohol retirado en la **separación (2)** y, dado el caso, en la **separación (5)**.

10 Los ácidos grasos libres que resultan de la **separación (1)** se conducen, primeramente, a una **reacción (esterificación)** junto con alcohol. El producto de la **reacción (esterificación)** se conduce después a una **separación (3)**, por ejemplo en forma de una evaporación, en la que, dado el caso, se separan alcohol y agua, que han surgido durante la **reacción (esterificación)**, de la

15 corriente restante de material que comprende ácidos grasos libres. La corriente de material que comprende ácidos grasos libres se conduce, añadiendo adicionalmente alcohol, a una **reacción adicional (esterificación)**, mientras que la corriente de material separada que comprende, dado el caso, alcohol y agua, se conduce a la **separación (4)**. La **separación (4)** separa después las

20 corrientes de material conducidas conjuntamente en alcohol, que se conduce al depósito y, dado el caso, se puede usar de nuevo en el procedimiento, y en la corriente restante de material, que contiene ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina, por lo que ésta se presenta en fases diferentes. Este sistema bifásico se conduce después a la **separación (procedimiento de**

25 **membrana)**, a partir de la cual se obtiene después glicerina y ésteres alquílicos

de ácidos grasos en forma pura.

Ejemplo 3: reacción en la etapa c) con catalizador básico heterogéneo alternativo

Preparación del catalizador

5 Se disolvieron 174,9 g de nitrato de lantano hexahidrato en 60 g de agua destilada, y se añadieron 31 ,2 g de óxido de magnesio. La mezcla resultante se agitó durante 30 min a temperatura ambiente (23°C).

 Se disolvieron 24 g de ácido nítrico (65 % en peso en agua) en 216 g de agua destilada. Esta disolución de ácido se mezcló con la mezcla preparada
10 anteriormente y 224 g de óxido de aluminio seco. La mezcla resultante se agitó durante 75 min a temperatura ambiente (23°C).

 Después, se separó el sólido filtrando a través de un filtro de papel. El sólido húmedo resultante se secó a 100°C durante 4 h al aire ambiental.

 Seguidamente, se secó durante 3 h a 150°C. A continuación, el sólido se
15 calentó a 700°C con una rampa de temperatura de 7 °C/min. La temperatura fina de 700 °C se mantuvo durante 2 h. Finalmente, el sólido se calcinó durante 4 h a 1000°C.

 El catalizador obtenido se transformó por medio de digestión en microondas (DIN EN 14084) en una forma soluble. La determinación de
20 contenido se realizó por medio de ICP-OES con un aparato de Perkin·Eimer (Optima 3300 XL) de forma análoga a la norma DIN EN ISO 11885 y dio como resultado la composición según la Tabla 1.

Tabla 1: Contenido de elementos del catalizador de forma análoga a la norma DIN EN ISO 118855

Sustancia	% en moles	% en peso
Al	30,8	39
La	1,3	8,2
Mg	4,4	5
O	63,5	47,8
Σ	100	100

A partir de los porcentajes obtenidos se deduce la proporción teórica de los óxidos correspondientes según la Tabla 2:

Tabla 2: porcentaje teórico de los óxidos correspondientes

Sustancia	% en peso
Al ₂ O ₃	80,4
La ₂ O ₃	10,5
MgO	9,1
Σ	100

5

El polvo se caracterizó mediante espectroscopía de difracción de rayos X de polvo (p-XRD). Para ello se usó un difractómetro de reflexión theta-theta Siemens D 5000. Se usaron los parámetros de medida según la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros de medida del difractómetro de reflexión theta-theta

10 **Siemens D 5000**

Parámetros de medida	Valor
Fuente de radiación	K alfa de cobre
Longitud de onda	1,5406 Å
Intervalo de medida (en 2 θ)	2-80°

Se ha determinado que el polvo analizado procedente de las fases según la Tabla 4 consta de:

Tabla 4: Componentes del catalizador según el Ejemplo 1

Nombre de fase	Fórmula	Número*
Óxido de aluminio	Al_2O_3	00-001-1303
Crawfordita (espinela)	$Mg_{0,36}Al_{2,44}O_4$	01-077-0729
Periclasa (óxido de magnesio)	MgO	00-045-0946
Óxido de aluminio y lantano (perovskita)	$LaAlO_3$	01-070-6996
Óxido de lantano	La_2O_3	01-074-2430

*: según la nomenclatura del "Centro internacional para datos de

5 difracción"

Según la nomenclatura del "Centro internacional para datos de difracción", el óxido de aluminio designado por el número 00-001-1303 es $\gamma-Al_2O_3$.

Además, se analizó el polvo de catalizador obtenido para determinar su
10 porcentaje de mesoporos, usando porosimetría de mercurio. Para ello, se cargaron 0,3287 g del polvo de catalizador obtenido en un porosímetro de mercurio (tipo: combinación del porosímetro Pascal 140/440; empresa Thermo Electron Corp.) y se analizaron de 140 hPa a $4 \cdot 10^6$ hPa en una medida de intrusión con una medida de extrusión siguiente de mercurio en los volúmenes
15 de poro. El resultado de la medida de intrusión es que el catalizador no posee casi ningún microporo y que posee un porcentaje de sólo aproximadamente el 4 % de poros con un diámetro superior a 50 nm. Por lo tanto, el catalizador según la invención posee un porcentaje de aproximadamente el 96 % de mesoporos.

20 **Reacción según la etapa c) en el catalizador**

-37-

Se cargó un reactor con agitador con 400 g de aceite de colza refinado, 333 g de metanol y 40 g de catalizador según el Ejemplo 1. El reactor se calentó con agitación hasta 200°C. La velocidad de agitación fue de 1.000 rpm.

Después de 135 min a 200°C, el porcentaje de ésteres metílicos de aceite de colza en la fase oleosa fue del 90,3 % en peso. El porcentaje se determinó según la norma DIN EN 14103. A partir del mismo se deduce una actividad de 4 kg/kg_{catalizador}·h.

El contenido metálico de la fase de ésteres metílicos de aceite de colza se determinó mediante ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 3300 XL) según la norma DIN EN ISO 11885, después de que la fase de ésteres metílicos de aceite de colza se hubiera transformado en una forma hidrosoluble mediante digestión en microondas (DIN EN 14084). Las concentraciones de todos los metales del catalizador (La, Al, Mg) en la fase de ésteres metílicos de aceite de colza fueron inferiores a 1 ppm.

Por lo tanto, se pudo demostrar que el catalizador según el Ejemplo 1 presenta, sorprendentemente, una actividad alta y simultáneamente no presenta lixiviación.

Habiendo descrito la invención como antecede, se declara como propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos
5 grasos, partiendo de materiales de partida que comprenden al menos un porcentaje de triglicéridos de ácidos grasos y/o un porcentaje de ácidos grasos libres, que está caracterizado porque comprende al menos las etapas de:

a) hacer reaccionar los ácidos grasos libres con un alcohol, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un catalizador ácido
10 heterogéneo, en forma de una reacción de esterificación,

b) dado el caso, separar el agua y/o el alcohol del producto de la etapa a),

c) hacer reaccionar los triglicéridos con un alcohol, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un catalizador básico heterogéneo,
15 en forma de una reacción de transesterificación,

d) dado el caso, separar el alcohol del producto de la etapa c),

e) separar la glicerina usando una membrana hidrófoba.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como alcohol se usan alcoholes monohidroxílicos que comprenden
20 como máximo cinco átomos de carbono, preferentemente alcoholes monohidroxílicos con uno a cuatro átomos de carbono, de modo particularmente preferente metanol.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador ácido heterogéneo comprende polímeros con grupos
25 laterales ácidos, preferentemente resinas ácidas de intercambio iónico.

4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque el catalizador ácido heterogéneo está presente en la zona de reacción en forma de cargas de partículas como lecho fijo.

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque el catalizador básico heterogéneo comprende sales y/u óxidos de metales seleccionados de la lista constituida por aluminio, calcio, cromo, hierro, galio, cobalto, cobre, lantano, magnesio, manganeso, níquel, vanadio, cinc o mezclas de estas sales y/u óxidos.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador básico heterogéneo contiene óxido de lantano (La_2O_3) y óxido de aluminio (Al_2O_3) y, dado el caso, óxido de magnesio (MgO) y en el mismo, la suma de los porcentajes en masa del óxido de lantano y del óxido de magnesio es de entre el 2 y el 20 %.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador básico heterogéneo es un material obtenido mediante calcinación a partir de hidrotalcitas.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 a 7, caracterizado porque el catalizador básico heterogéneo está presente en la zona de reacción en forma de cargas de partículas como lecho fijo.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa a) del procedimiento según la invención se lleva a cabo a temperaturas de entre 50°C y 120°C , preferentemente de entre 60°C y 100°C , de modo particularmente preferente a una temperatura de aproximadamente 85°C .

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque la etapa a) y/o la etapa c) se llevan a cabo a una presión que corresponde aproximadamente a la presión de vapor del alcohol que se usa en el procedimiento, preferentemente a una presión algo superior a la presión de vapor del alcohol que se usa en el procedimiento.

5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa a) comprende al menos una reacción adicional, preferentemente una reacción adicional.

10 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque la al menos una reacción adicional comprende al menos una reacción según la etapa a) y al menos una separación precedente de agua y/o alcohol.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción según la etapa c) se realiza a temperaturas de entre 50°C y 250°C, preferentemente de entre 180°C y 220°C, de modo particularmente preferente a una temperatura de aproximadamente 200°C.

15 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción según la etapa c) comprende una reacción adicional.

20 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque la reacción adicional comprende una reacción según la etapa c) y una separación precedente de glicerina.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque la separación precedente de glicerina se realiza por medio de un tipo de procedimiento de varias etapas que comprende evaporación súbita y separación posterior de glicerina por medio de separación de fases.

25 17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque la membrana hidrófoba comprende membranas hidrófobas de cerámica, polímeros o materiales compuestos de polímero y cerámica que presentan un recubrimiento con material hidrófobo o cuya superficie se ha hidrofobizado mediante la adición de isocianatos o silanos.

- 5 18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza una separación según una etapa f) antes de llevar a cabo la etapa a), en la que se separan ácidos grasos libres de triglicéridos, de modo que se conducen simultáneamente los ácidos grasos libres a la etapa a) y los triglicéridos a la etapa c) del procedimiento según la
10 invención.

19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se realiza una etapa adicional g) en la que la glicerina obtenida en la etapa e) se conduce a una reacción adicional.

20. Uso de los ésteres alquílicos de ácidos grasos obtenidos a partir del
15 procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores como combustible de motores diésel.

-42-

Resumen

La presente invención se refiere a un procedimiento en varias etapas para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos.

1/2

Figuras:

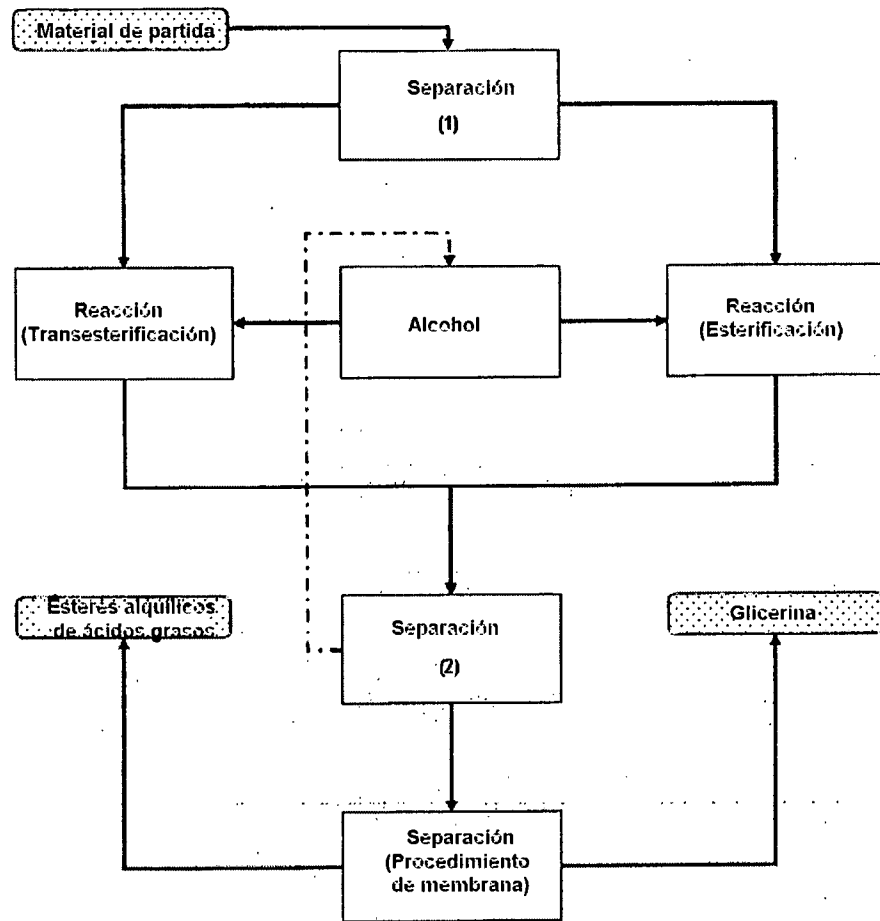


Figura 1: procedimiento para la obtención de glicerina y ésteres alquílicos de ácidos grasos

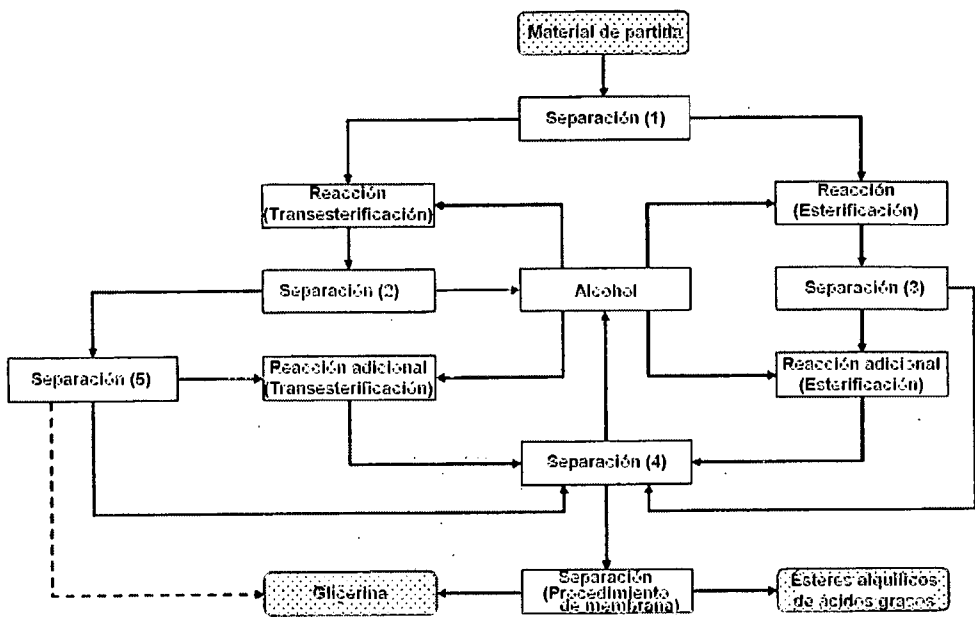


Figura 2: procedimiento para la obtención de glicerina y ésteres alquílicos de ácidos grasos con reacción adicional

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante (s) **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**

(72) Inventor(es) **DIETRICH, Wulf; GRASSER, Stefan; HEINZ, Dieter; KARTHAUS, Jürgen; MLECZKO, Leslaw; MORHENN, Heinrich; WARSITZ, Rafael; WU, Ren**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		10 2007 061 872.9		19/12/2007		DE
		10 2008 036 295.6		04/08/2008		DE

(85) Fecha inicio fase nacional: **19-07-10**

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **16-12-08**

No. de solicitud **PCT/EP08/010690**

(87) Publicación internacional
 Fecha: **25 - 06 - 09** (dd/mm/aa)

N° publicación: **WO 2009/077161 A2**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS**

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION PCT MODELO DE UTILIDAD X DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional:			
(71) Solicitante(s) BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH			
(72) Inventor(es): DIETRICH, Wulf; GRASSER, Stefan; HEINZ, Dieter; KARTHAUS, Jürgen; MLECZKO, Leslaw; MORHENN, Heinrich; WARSITZ, Rafael; WU, Ren			
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS			
Prioridad	(31) <i>No. Prioridad</i>	(32) <i>Fecha</i>	(33) <i>País</i>
	10 2007 061 872.9	19/12/2007	DE
	10 2008 036 295.6	04/08/2008	DE
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 19-07-10		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solici. PCT		Fecha: 25 - 06 - 09	
Fecha de presentación de la solicitud: 16-12-08		No. Publicación WO 2009/077161 A2	
No. de solicitud PCT/EP08/010690			

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS**

(57) Resumen: Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos, partiendo de materiales de partida que comprenden al menos un porcentaje de triglicéridos de ácidos grasos y/o un porcentaje de ácidos grasos libres, que está caracterizado porque comprende al menos las etapas de:

a) hacer reaccionar los ácidos grasos libres con un alcohol, dando ésteres alquílicos **CONTINUA AL RESPALDO**

de ácidos grasos, en presencia de un catalizador ácido heterogéneo, en forma de una reacción de esterificación,

b) dado el caso, separar el agua y/o el alcohol del producto de la etapa a),

c) hacer reaccionar los triglicéridos con un alcohol, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un catalizador básico heterogéneo, en forma de una reacción de transesterificación,

d) dado el caso, separar el alcohol del producto de la etapa c),

e) separar la glicerina usando una membrana hidrófoba.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION	
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:		(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH (72) Inventor(es) DIETRICH, Wulf; GRASSER, Stefan; HEINZ, Dieter; KARTHAUS, Jürgen; MLECZKO, Leslaw; MORHENN, Heinrich; WARSITZ, Rafael; WU, Ren (74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País
	10 2007 061 872.9	19/12/07	DE
	10 2008 036 295.6	04/08/08	DE
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 19-07-10 Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 16-12-08 No. de solicitud PCT/EP08/010690		(87) Publicación Internacional Fecha: 25 - 06 - 09 N° publicación: WO 2009/077161 A2	
(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE ÉSTERES ALQUÍLICOS DE ÁCIDOS GRASOS			

Resumen:

Procedimiento para la preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos, partiendo de materiales de partida que comprenden al menos un porcentaje de triglicéridos de ácidos grasos y/o un porcentaje de ácidos grasos libres, que está caracterizado porque comprende al menos las etapas de:

- hacer reaccionar los ácidos grasos libres con un alcohol, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un catalizador ácido heterogéneo, en forma de una reacción de esterificación,
- dado el caso, separar el agua y/o el alcohol del producto de la etapa a),
- hacer reaccionar los triglicéridos con un alcohol, dando ésteres alquílicos de ácidos grasos, en presencia de un catalizador básico heterogéneo, en forma de una reacción de transesterificación,
- dado el caso, separar el alcohol del producto de la etapa c),
- separar la glicerina usando una membrana hidrófoba.



PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
 - ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
DELGADO VILLEGAS JAIME EDUARDO
Apoderado(a) y/o Representante de
BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH

REFERENCIA	Radicación No.	10 066574
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/010690
	Fecha inicio fase nacional	19/07/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

Nº 09398

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal E) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

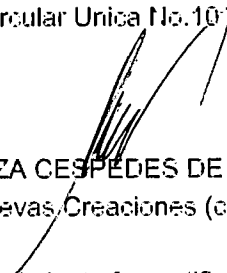
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...



Continuación radicado No: 10 066574

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No. 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

30 JUL 2010

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpa11