

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 074**

51 Int. Cl.:
C07C 67/08 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C07C 69/24 (2006.01)
C07C 69/52 (2006.01)
C11C 3/10 (2006.01)
C11C 3/06 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07735841 .4**
96 Fecha de presentación: **10.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2049461**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL.**

30 Prioridad:
10.07.2006 EP 06116898

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.02.2012

73 Titular/es:
A. & A. F.lli Parodi S.r.l.
Via Valverde 53
16014 Campomorone (GE), IT

72 Inventor/es:
PARODI, Augusto y
MARINI, Leandro

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofia**

ES 2 374 074 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de biodiésel

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de biodiésel a partir de triglicéridos de ácidos grasos por medio de esterificación con glicerol.

10 **Estado de la técnica**

El biodiésel es un combustible líquido con una fase de materias primas regenerables, tales como aceites vegetales o grasas animales. Para producir biodiésel, normalmente se descomponen las moléculas de triglicéridos de cadena larga de aceites vegetales y grasas animales por medio de metanol y un catalizador, obteniéndose glicerina y un éster simple. Esta reacción química se conoce desde hace tiempo: durante la Segunda Guerra Mundial, el combustible se produjo a partir de aceite de colza. No obstante, únicamente durante los últimos años el proceso de transformación química ha mejorado considerablemente. Los sub-productos obtenidos son únicamente glicerina y un fertilizante tal que, cuando se purifican, son igualmente comercializables. Las sustancias residuales auxiliares, que incluyen el agua de producción, se reciclan.

En la práctica, todos los aceites vegetales y las grasas animales, ya sean originales o residuo (por ejemplo aceite residual procedente de alimentos y grasa) y todas las grasas animales resultan apropiadas para la producción de biodiésel. En particular, los aceites vegetales que se producen en grandes cantidades, tal como aceite de colza, se usan en todo el mundo en numerosos sistemas de biodiésel. Se ha estimado que en 1999 aproximadamente 30 sistemas de biodiésel operaban en todo el mundo, produciendo aproximadamente 1.300 millones de litros.

El documento WO 2005/019153 describe por ejemplo un método para preparar alquilésteres como biocombustibles, a partir de una fuente de aceite.

30 La publicación "Rapeseed oil methyl esters with low phosphorous content" de Fett-Lipid, vol 101, nº 7, julio 1999, páginas 261-265, describe el modo para disminuir el contenido de fósforo en los ésteres metílicos de aceite de colza usados como combustible alternativo para motores diésel.

Las principales ventajas del biodiésel son las siguientes:

- 35
- presenta un contenido de azufre muy bajo (< 0,001 %) por lo que no contribuye al fenómeno de la lluvia ácida,
 - reduce las emisiones de materia particulada hasta 50 % y es compatible con el catalizador,
 - no contiene bencol u otros componentes cancerígenos, presentando un punto de inflamación elevado (> 40 1100 °C),
 - no está clasificado como material peligroso por lo que resulta de manejo fácil y seguro,
 - es altamente bio-degradable (99,6 % después de 21 días) y no contamina el suelo o el agua si se produce un vertido de forma accidental,
 - presenta un elevado poder lubricante y disminuye el desgaste del motor,
 - presenta un ciclo cerrado de CO₂ de manera que su combustión en el motor produce una emisión de CO₂ 45 en la misma cantidad que el que es absorbido por las plantas a partir del aire y en su proceso de desarrollo.

El biodiésel es el único combustible que no contribuye a aumentar el CO₂ en la atmósfera y por tanto no acelera el efecto invernadero. Las moléculas de biodiésel presentan cadenas muy cortas en comparación con el combustible de diésel tradicional, y este factor presenta una influencia positiva sobre el proceso de combustión. Por tanto, muchos expertos en motores consideran que el biodiésel es un combustible excelente para los motores de auto-ignición. Para este motivo, a la mayoría de los fabricantes de vehículos (coches, camiones, incluyendo los fabricantes de motores diésel) se les ha concedido autorización para el uso de biodiésel en sus productos. Varios estándares nacionales e internacionales controlan los requisitos de calidad del biodiésel, estableciendo los límites de los residuos que pueden estar presentes en el combustible, tales como agua y glicerina, y de este modo se satisfacen las medidas de los fabricantes de vehículos.

El biodiésel se puede mezclar con el combustible diésel tradicional, en cualquier porcentaje, mejorando su rendimiento. Durante el invierno, igual que con el combustible diésel tradicional, se enriquece con aditivos, de manera que las condiciones de conducción permanezcan absolutamente invariables a temperaturas por debajo de 60 cero; además, el biodiésel se puede mantener sin problemas durante un período de al menos 12 meses.

Los valores de emisión de un motor alimentado con biodiésel se reducen en comparación con otro que opera con combustible diésel tradicional, según se indica en la tabla siguiente:

SO _x	100 % menos
CO	5 / 10 % menos
HC	20 / 40 % menos
Materia particulada	40 / 50 % menos
CO ₂	Dado que las plantas han absorbido CO ₂ , el ciclo permanece inalterado para cada motor
NO _x	La reducción puede ser de hasta 10 %

El uso de biodiésel en el motor no provoca una disminución de rendimiento con respecto al que se obtiene con el combustible diésel tradicional.

5 El biodiésel se puede obtener prácticamente a partir de grasas vegetales, a partir de aceite de colza, aceite de girasol y aceite de soja, aceite de palma y aceite de oliva; incluso se pueden usar aceites exóticos tales como aceite de nuez de jatropa de Nicaragua o Itolio, a partir de bayas del árbol de Guang-Pi. Si se considera el aceite de colza, en Europa Central, se pueden obtener 1,2 t de aceite a partir de una hectárea de terreno y se pueden transformar por completo en biodiésel. Como subproducto de molienda de la colza, se pueden obtener 2 t de forraje con un
10 elevado valor proteico, mientras que la esterificación de aceite proporciona 100 kg de glicerina y aproximadamente 30 kg de fertilizante potásico. El biodiésel se puede producir también usando aceites residuales procedentes de alimentos o grasas; a partir de 1t de estos se puede obtener casi 1t de biodiésel, dependiendo de la cantidad de residuo presente en las materias primas. La mayoría de las grasas alimentarias residuales proceden de fritura, en su mayoría de restaurantes y hoteles. Actualmente, este residuo se recoge en su mayoría y se reutiliza en las factorías
15 de forraje.

Por el contrario, las grasas residuales y el aceite producido a nivel doméstico no se reutilizan y con frecuencia es vertido por las tuberías. Esto provoca contaminación en los sistemas de agua residual. Los expertos reconocen que en Europa Central se puede obtener, como media, aproximadamente 5 kg de grasa alimentaria residual o aceite por
20 persona y año, dependiendo del nivel de concienciación pública en cuanto a la recogida, satisfaciendo de este modo de 1,5 a 2 % de la necesidad anual en cuanto a combustible diésel.

Existen tres formas básicas de producir biodiésel a partir de bio-lípidos (grasas y aceites de origen biológico):

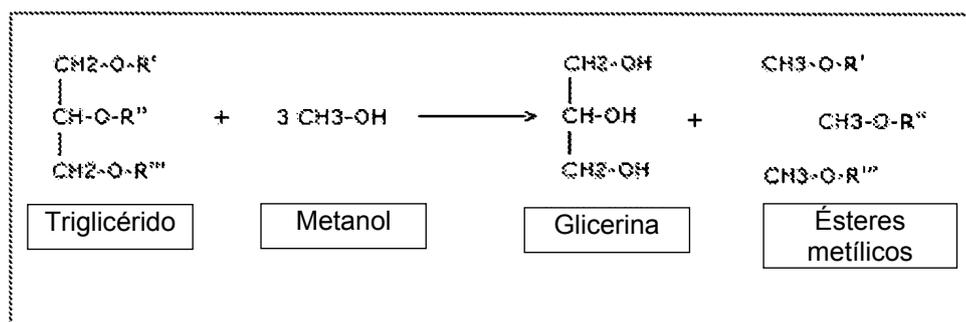
- 25 1) Trans-esterificación basada en catalizador del bio-lípido;
- 2) Trans-esterificación directa basada en catalizador del bio-lípido;
- 3) Conversión en primer lugar del bio-lípido en sus propios ácidos grasos y posteriormente en biodiésel.

30 Casi todo el biodiésel que se actualmente se produce es mediante trans-esterificación basada en catalizador, como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente WO 2006/043281 y EE.UU. 2003/0167681. El buen rendimiento de estos procesos requiere que el aceite presente propiedades específicas, es decir menos que 1 % (en peso) de partículas en suspensión, y en particular menos que 5 µm. Por este motivo, en los métodos actuales de producción de biodiésel, las principales complicaciones tecnológicas se deben al hecho de que se requieren las
35 siguientes etapas:

- filtración hasta 5 µm;
- lavado con agua caliente (separación líquido-líquido);
- decantación;
- calentamiento del aceite;
- 40 - segunda decantación;
- ausencia de agua

Por este motivo, tras la segunda decantación, se lleva a cabo la etapa final de preparación del aceite (secado).

45 La reacción de trans-esterificación para producir biodiésel se puede resumir como se muestra a continuación:



(-R', -R'', R''') representan 3 moléculas diferentes de ácidos grasos de cadena larga).

Durante el proceso de trans-esterificación los triglicéridos reaccionan con el alcohol en presencia de un catalizador, que normalmente es una base fuerte tal como NaOH o KOH.

5 El alcohol reacciona con los triglicéridos para formar el éster monoalquílico (o biodiésel), liberando glicerol sin procesar. La reacción entre el bio-lípido (grasa o aceite) y el alcohol es reversible, de manera que se debe añadir alcohol en exceso para forzar la reacción hacia la derecha y garantizar una conversión completa.

10 Antes del proceso, se debe prestar especial atención a controlar la cantidad de agua y de ácidos grasos libres presentes en el bio-lípido inicial. Si el nivel de ácidos grasos libres y/o de humedad es demasiado elevado, pueden surgir problemas con la producción de jabón (saponificación) y la posterior inactivación parcial o total del catalizador. El catalizador se disuelve en el alcohol y posteriormente se introduce la mezcla de alcohol/catalizador en el interior de un recipiente cerrado en el que se añade el bio-lípido (aceite o grasas animales o vegetales). A partir de
15 entonces, se cierra el sistema por completo para evitar la pérdida de alcohol mediante evaporación.

La mezcla se mantiene en agitación justo por encima de del punto de ebullición del alcohol, para acelerar la reacción, aunque en algunos sistemas se recomienda llevar a cabo la transformación a temperatura ambiente. El tiempo de reacción recomendado varía entre 1 y 8 horas. Normalmente, el exceso de alcohol se usa para garantizar
20 la conversión completa de la grasa o del aceite para dar lugar a sus ésteres.

De este modo, la fracción de glicerina obtenida es mucho más densa que la fracción de biodiésel, y por tanto se pueden separar por gravedad, permitiendo que la glicerina se deposite sobre la base del recipiente. En otros casos, se puede usar una centrífuga para separar las dos fases más rápidamente.

25 Una vez que se han separado las fases del biodiésel, se retira el alcohol de exceso de cada fase por medio de destilación o evaporación parcial. En otros sistemas, el alcohol se retira y se evapora antes de separar la glicerina de los ésteres. Como producto secundario, la glicerina separada todavía contiene jabones sin usar y catalizadores que se pueden neutralizar con un ácido y almacenar como glicerina sin procesar (el agua y el alcohol se retiran más tarde, principalmente mediante evaporación, para producir 80-88 % de glicerina pura).
30

Una vez que el biodiésel se ha separado de la glicerina, se purifica mediante "lavado" con agua (extracción líquido-líquido) para retirar el catalizador residual o los jabones, posteriormente se seca y se almacena.

35 Descripción de la invención

La invención se refiere a una realización de un método sencillo y apropiado para producir biodiésel que proporciona un buen rendimiento y que, al mismo tiempo, usa materias primas de origen animal y/o vegetal.

40 La reivindicación 1 especifica el modo de conseguir este objetivo, que se refiere a un proceso para producir biodiésel a partir de triglicéridos obtenido por medio de esterificación con glicerol.

Por tanto, la presente invención describe un método para la producción de biodiésel de acuerdo con la normativa UNI EN 14214, a partir de sub-productos del refinado químico y físico de aceites vegetales y/o animales, grasas y sub-productos del refinado de glicerina a partir de biodiésel, ácidos grasos de destilación y de no destilación, sustancias grasas escindidas hidrolíticamente y ácidos grasos destilados y no destilados, dando lugar a la escisión de jabones, para su uso como biodiésel.

Este proceso comprende las fases siguientes:

- 50
- A) esterificación directa con glicerol de sustancias de ácido graso con número de neutralización entre 2 y 300,
 - B) neutralización con un álcali de los ácidos orgánicos o inorgánicos que resultan de la fase A)
 - C) reacción de trans-esterificación con alcoholes de los productos obtenidos en la fase B)
 - D) destilación de los ésteres obtenidos en la fase C) obteniéndose biodiésel de acuerdo con la normativa, en la
55 que dicha destilación tiene lugar por medio de capa fina o evaporador molecular, con presión de destilación absoluta entre 0 y 4 bares y temperatura de destilación entre 150 y 200 °C.

La idea de esta invención procede de las siguientes consideraciones. El biodiésel, definido de manera general, es un éster metílico obtenido a partir de aceite vegetal, aceite animal y sus grasas mediante trans-esterificación con catalizadores básicos (hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, metilato de potasio, carbonato de sodio, hidrato de calcio) con el uso de 10-20 % de metanol como alcohol para sustituir al glicerol. De manera general, se usa exceso de alcohol para que la reacción se encuentre en condiciones favorables para la trans-esterificación.

65 De manera general, los aceites vegetales se obtienen mediante extracción de semillas, con disolvente o bajo presión; las grasas animales se obtienen mediante filtración en caliente en autoclaves o con un disolvente.

Normalmente, estas sustancias grasas contienen ácidos grasos libres, esteroides, fosfolípidos, agua, sustancias olorosas y otras impurezas. El refinado de las sustancias grasas implica la retirada completa de todas las impurezas incluyendo los ácidos grasos libres con el fin de convertirlas en útiles para la producción de biodiésel, en la industria alimentaria y en la industria en general. +

5 No obstante, los aceites refinados todavía contienen pequeñas cantidades de ácidos grasos libres. Mediante la catálisis alcalina, estas pequeñas fracciones ácidas se transforman en jabones, dando lugar a cantidades importantes de ácidos grasos combinados con sodio y con potasio, todas solubles en glicerina.

10 Por tanto, la presencia de estos ácidos grasos libres es poco tolerada por el sistema de reacción de trans-esterificación, hasta el punto que condiciona en gran medida el resultado; la presencia de agua es igualmente perjudicial para el sistema, y la combinación de los dos efectos negativos resulta exponencial. Las sustancias grasas obtenidas por medio de la des-acidificación química y física de la fase de refinado, entendidas como sub-producto, y las obtenidas de la escisión de los jabones en el proceso de refinado de glicerina, entendido como sub-producto, presentan un número de neutralización (nn) entre 2 y 300.

15 A partir de esto procede la intención de desarrollar un proceso para la trans-esterificación de ácidos grasos con un número de neutralización de entre 2 y 300 tras la esterificación directa con glicerol entre nn 0 y 30, seguido de otra reacción con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y butanol, con catalizadores básicos (tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, metilato de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio, hidrato de calcio) también sobre un soporte de resinas, zeolitas y similar o en ausencia total de catalizador, con temperaturas entre 30 y 300 °C y con presiones absolutas entre 1 y 100 bar para obtener biodiésel.

25 Descripción detallada de la presente invención

Se coloca una sustancia de ácido graso procedente de la des-acidificación física y/o química de aceites y/o grasas o de una mezcla de los dos, o procedente de la escisión de los jabones presente en los triglicéridos del biodiésel, o procedentes de la destilación de las sustancias grasas procedentes de la des-acidificación física y/o química o de una mezcla de los 3 componentes anteriores en cualquier porcentaje, con nn entre 2 y 300, en un reactor con un peso cuantificado y se añade glicerol en la cantidad entre 0,7 y 20 moles del valor estequiométrico calculado a partir del número de neutralización de la sustancia grasa usada y preparada para reaccionar con el fin de obtener éster glicérico con nn entre 0 y 30. La esterificación se encuentra relacionada con el desarrollo de agua y la posterior condensación: la concentración del catalizador usada se encuentra entre 0,01 y 5 % en peso del total de las sustancias usadas.

35 Los catalizadores pueden ser ácidos o sales, sólidos o líquidos tales como estaño y sus sales, cinc y sus sales, titanio y sus sales y ésteres de ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico, ácido metanosulfónico, ácido fosfórico también sobre un soporte de resinas, zeolitas y similares. El presente proceso permite también la operación en ausencia total de catalizador. Las temperaturas están entre 50 y 300 °C, mientras que la presión se encuentra entre 0 y 10 bar absolutos. El éster obtenido de este modo posteriormente se enfría y se neutraliza cualquier presencia de ácidos inorgánicos y orgánicos con un álcali débil Na_2CO_3 , K_2CO_3 y otros. La trans-esterificación posterior tiene lugar con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y butanol, con catalizadores básico (tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, metilato de potasio, carbonato de sodio y carbonato de potasio, hidrato de calcio) también sobre un soporte de resinas, zeolitas y similares, o en ausencia total de catalizador, con temperaturas entre 30 y 300 °C y con presiones absolutas entre 1 y 100 bar para obtener los ésteres. La destilación posterior del éster obtenido de este modo tiene lugar por medio de capa fina o de evaporador molecular con temperaturas de alimentación de destilación de éster entre 0 y + 200 °C, con presiones absolutas de destilación entre 0 y 20 mbar, con temperaturas de destilación entre 150 y 200 °C con el fin de obtener biodiésel de acuerdo con la normativa.

50 El hecho de que la destilación únicamente tiene lugar de acuerdo con las dos técnicas indicadas anteriormente se puede explicar como se muestra a continuación.

55 La destilación (separación física de moléculas mediante el aporte de calor y condiciones definidas de presión) es la fase en la que el éster metílico obtenido previamente (fase C) se separa de las otras moléculas con un peso molecular más elevado. Estas últimas, en particular, son el resultado de los procesos oxidativos y de polimerización debido al uso de lípidos, especialmente en procesos tales como la fritura. Durante la destilación, cuando las moléculas son sometidas a estrés térmico y más allá de cierto límite de tiempo, experimentan un choque térmico con un efecto de ruptura, liberando moléculas de nueva formación. Por tanto, existen nuevas moléculas que pueden provocar problemas considerables ya que son moléculas de bajo peso que destilan junto con el éster metílico y por consiguiente reducen su pureza.

60 Por este motivo, el éster metílico destilado en condiciones no óptimas no puede obtener el grado de pureza tal como para ser clasificado como "biodiésel" de acuerdo con las especificaciones de UNI EN 14214, en base a las cuales el biodiésel debe poseer los siguientes requisitos:

Característica	Unidad de medición	Valores	
		Min	Max
Contenido de éster	% (m/m)	96,5	
Densidad a 15°C	Kg/m ³	860	900
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00
Punto de inflamación	°C	120	
Azufre	mg/kg		10,0
Residuo de carbono	% (mm)		0,30
Número de cetanos		51,0	
Ceniza azufrada	% (mm)		0,02
Contenido de agua	mg/kg		500
Contaminación total	mg/kg		24
Corrosión sobre cobre		Clase 1	
Estabilidad frente a oxidación, 110 °C	h (horas)	6,0	
Acidez	mg de KOH/g		0,5
Número de yodo	g I ₂ /100 g		120
Éster metílico de ácido linoléico	% (mm)		12,0
Ésteres metílicos poliinsaturados, > = 4 dobles enlaces	% (mm)		1
Metanol	% (mm)		0,20
Monoglicéridos	% (mm)		0,80
Diglicéridos	% (mm)		0,20
Triglicéridos	% (mm)		0,20
Glicerol libre	% (mm)		0,02
Glicerol total	% (mm)		0,25
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg		5,0
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5,0
Fósforo	mg/kg		10,0

5 Sobre al base de estas especificaciones y en particular del contenido de éster metílico de elevada acidez, se ha comprobado en el laboratorio y también en los sistemas industriales que única y exclusivamente con el uso de tecnologías de destilación que emplean capa fina o evaporador molecular es posible obtener un producto de biodiésel definido.

10 Las ventajas de la presente invención se deben al hecho de que este proceso:

- contempla la esterificación de la acidez presente en las sustancias grasas por medio de glicerina con exclusión de metanol, etanol, propanol, butanol y otros alcoholes;
- excluye la rectificación para eliminar el agua de condensación debido a la combinación del alcohol y el ácido en el proceso de síntesis;
- 15 - no requiere purificaciones de la sustancia grasa inicial;
- permite un ahorro de energía considerable.

20 Además, la química clásica contempla la reacción directa entre metanol y ácido graso para la producción de biodiésel. No obstante, como en biodiésel es un producto en masa, es importante comprobar los costes de la reacción directa, ya que costes de producción elevados evitarían el uso de estos sub-productos. De hecho, se requieren grandes excesos de metanol con el fin de conseguir una baja acidez con la reacción directa de ácido graso + metanol. El metanol forma una mezcla con el agua de reacción de ácido-alcohol que únicamente se puede separar con una columna de rectificación.

25 Se han calculado los costes siguientes para completar la reacción:

- coste de la reacción ácido/alcohol (g/g)
- rectificación de la mezcla H₂O/alcohol
- dimensiones del reactor (ya que los inventores están trabajando con grandes excesos de alcohol aproximadamente 5 veces mayores que la estequiometría, por lo que las dimensiones del reactor se calculan en base a ello)
- rectificación del exceso de metanol usado para completar la reacción
- tiempos de reacción
- volumen de H₂O de refrigeración
- 35 • costes de inversión

A partir de los cálculos realizados, los costes suponen una cantidad de 0,23 euros/kg frente a 0,02 euros/kg para la reacción con glicerina. De hecho, esta diferencia considerable permite un uso industrial del presente proceso, lo que no sucede para la técnica clásica.

5

Ejemplo 1

Se introducen 1000 g de sustancia grasa procedente del refinado de aceite de colza con una acidez de 120 mg de KOH/g, 66 g de glicerol, 4,26 g de titanato de 2-etil-hexilo en un reactor agitado SS316 y se calienta. La reacción comienza a 130 °C y termina a 230 °C en 8 horas. La presión absoluta a la sexta hora es de 1 bar, en las dos últimas horas la presión absoluta es residual 5-10 mbar, la acidez final del triglicérido es de 0,5 mg de KOH/g.

10

Se lleva hasta una temperatura de 30 °C y una presión absoluta de un bar y se neutralizan cualesquiera ácidos orgánicos y minerales presentes con 4,634 mg de Na₂CO₃ sobre g de producto, seguido de deshidratación de la masa por medio de vacío; se introducen 113 g de metanol y 4,55 g de metilato de sodio en el sistema. El éster metílico que se forma se separa de la glicerina y del metanol residual. Se destila el éster metílico para obtener biodiésel exclusivamente por medio del proceso que usa capa fina o un evaporador molecular, con temperaturas de alimentación de destilación de éster entre 0 y + 200 °C, con presiones absolutas de destilación entre 0 y 4 bar y con temperaturas de destilación entre 150 y 200 °C, con el fin de obtener biodiésel de acuerdo con la normativa.

15

20

Ejemplo 2

Se introducen 1000 g de sustancia grasa procedente del refinado de aceite de girasol con una acidez de 120 mg de KOH/g, 66 g de glicerol, 4,26 g de titanato de 2-etil-hexilo en un reactor agitado SS316 y se calienta. La reacción comienza a 130 °C y termina a 230 °C en 8 horas. La presión absoluta a la sexta hora es de 1 bar, en las dos últimas horas la presión absoluta es residual 5-10 mbar, la acidez final del triglicérido es de 0,5 mg de KOH/g.

25

Se lleva hasta una temperatura de 30 °C y una presión absoluta de un bar y se neutralizan cualesquiera ácidos orgánicos y minerales presentes con 4,634 mg de Na₂CO₃ sobre g de producto, seguido de deshidratación de la masa por medio de vacío; se introducen 113 g de metanol y 4,55 g de metilato de sodio en el sistema. El éster metílico que se forma se separa de la glicerina y del metanol residual. Posteriormente se destila el éster metílico para obtener biodiésel exclusivamente por medio del proceso que usa capa fina o un evaporador molecular, con temperaturas de alimentación de destilación de éster entre 0 y + 200 °C, con presiones absolutas de destilación entre 0 y 4 bar y con temperaturas de destilación entre 150 y 200 °C, con el fin de obtener biodiésel de acuerdo con la normativa.

30

35

Ejemplo 3

Se introducen 1000 g de sustancia grasa procedente del refinado de aceite de almendra con una acidez de 120 mg de KOH/g, 66 g de glicerol, 4,26 g de titanato de 2-etil-hexilo en un reactor agitado SS316 y se calienta. La reacción comienza a 130 °C y termina a 230 °C en 8 horas. La presión absoluta a la sexta hora es de 1 bar, en las dos últimas horas la presión absoluta es residual 5-10 mbar, la acidez final del triglicérido es de 0,5 mg de KOH/g.

40

Se lleva hasta una temperatura de 30 °C y una presión absoluta de un bar y se neutralizan cualesquiera ácidos orgánicos y minerales presentes con 4,634 mg de Na₂CO₃ sobre g de producto, seguido de deshidratación de la masa por medio de vacío; se introducen 113 g de metanol y 4,55 g de metilato de sodio en el sistema. El éster metílico que se forma se separa de la glicerina y del metanol residual. Posteriormente se destila el éster metílico para obtener biodiésel exclusivamente por medio del proceso que usa capa fina o un evaporador molecular, con temperaturas de alimentación de destilación de éster entre -10 y + 300 °C, con presiones absolutas de destilación entre 0 y 1 bar y con temperaturas de destilación entre 80 y 300 °C, con el fin de obtener biodiésel de acuerdo con la normativa.

45

50

Ejemplo 4

Se introducen 1000 g de sustancia grasa procedente del refinado de aceite de glicerol de biodiésel con una acidez de 40 mg de KOH/g, 30 g de glicerol, 1,03 g de cloruro de estaño en un reactor agitado SS316. La reacción comienza a 130 °C y termina a 230 °C en 8 horas a presión absoluta. La presión absoluta a la sexta hora es de 1 bar, en las dos últimas horas la presión absoluta es residual 1-5 mbar, la acidez final del triglicérido es de 0,1 mg de KOH/g.

55

60

Se lleva hasta una temperatura de 30 °C y una presión absoluta de un bar y se neutralizan cualesquiera ácidos orgánicos y minerales presentes con 4,634 mg de Na₂CO₃ sobre g de producto, seguido de deshidratación de la masa por medio de vacío; se introducen 183 g de metanol y 4,00 g de metilato de sodio en el sistema. El éster metílico que se forma se separa de la glicerina y del metanol residual. Posteriormente se destila el éster metílico para obtener biodiésel exclusivamente por medio del proceso que usa capa fina o un evaporador molecular, con temperaturas de alimentación de destilación de éster entre 0 y + 200 °C, con presiones absolutas de destilación

65

ES 2 374 074 T3

entre 0 y 4 bar y con temperaturas de destilación entre 150 y 200 °C, con el fin de obtener biodiésel de acuerdo con la normativa.

Ejemplos comparativos de los métodos de destilación:

5 1) Destilador continuo de película fina

Superficie de intercambio 16 m².

Número de revoluciones 200 rpm

10

Condiciones de operación

Alimentación de éster metílico 2000-4000 l/h

15 Pureza de éster metílico

88 %

Acidez

0,4 mg de KOH/g

20 Presión de proyecto de evaporador

1 mbar abs

20

Temperatura de fluido de calentamiento 260 °C

Alimentación	Vacío	Destilado	Éster metílico en el destilado	Residuo de destilación	Éster metílico en el residuo	Acidez
l/h	mbar	%	%	%	%	mg/g KOH
2000	6	90	98	10	5	0,4
3000	8	90	98	10	7	0,4
4000	9	89	99	11	11	0,3

25 El proceso de destilación continua de película fina permite obtener un biodiésel de acuerdo con las especificaciones de la normativa UNI EN 14214 y en particular con respecto al contenido de éster metílico y acidez.

2) Destilador molecular continuo (camino corto)

Superficie de intercambio 3 m².

30

Número de revoluciones 200 rpm

Condiciones de operación

35 Alimentación de éster metílico

400-600 l/h

Pureza de éster metílico

92 %

Acidez

0,3 mg de KOH/g

40

Presión de proyecto de evaporador

0,5-1 mbar abs

Temperatura de fluido de calentamiento 220 °C

Alimentación	Vacío	Destilado	Éster metílico en el destilado	Residuo de destilación	Éster metílico en el residuo	Acidez
l/h	mbar	%	%	%	%	KOH/g
400	0,5	94	98	6	1	0,3
500	0,5	94	98	6	3	0,3

45

El proceso de destilación continua de camino corto permite obtener un biodiésel de acuerdo con las especificaciones de la normativa UNI EN 14214 y en particular con respecto al contenido de éster metílico y acidez.

3) Destilador continuo de película en caída

50

Superficie de intercambio 30 m².

ES 2 374 074 T3

Condiciones de operación		
	Alimentación de éster metílico	3000-5000 l/h
5	Pureza de éster metílico	88 %
	Acidez	0,4 mg de KOH/g
	Presión de proyecto de evaporador	1 mbar abs
10	Temperatura de fluido de calentamiento	260 °C

Alimentación	Vacío	Destilado	Éster metílico en el destilado	Residuo de destilación	Éster metílico en el residuo	Acidez
l/h	mbar	%	%	%	%	KOH/g
3000	60	98	90	2	-	2,2
4000	55	98	90	2	1	1,8
5000	55	96	91	3	1	1,7

15 El proceso de destilación continua de película en caída no permite obtener un biodiésel de acuerdo con las especificaciones de la normativa UNI EN 14214 y en particular con respecto al contenido de éster metílico y acidez.

4) Destilador continuo instantáneo

20	Superficie de intercambio	30 m ² .
Condiciones de operación		
	Alimentación de éster metílico	3000-5000 l/h
25	Pureza de éster metílico	92 %
	Acidez	0,3 mg de KOH/g
	Presión de proyecto de evaporador	1 mbar abs
30		

Alimentación	Vacío	Destilado	Éster metílico en el destilado	Residuo de destilación	Éster metílico en el residuo	Acidez
l/h	mbar	%	%	%	%	KOH/g
3000	70	97	92	3	3	2
4000	65	96,5	92,5	3,5	3	2
5000	65	96	93	4	3	1,8

El proceso de destilación continua instantánea no permite obtener un biodiésel de acuerdo con las especificaciones de la normativa UNI EN 14214 y en particular con respecto al contenido de éster metílico y acidez.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la producción de biodiésel de acuerdo con la normativa UNI EN 14214, a partir de sub-productos del refinado químico y físico de aceites vegetales y/o animales, grasas y sub-productos del refinado de glicerina a partir de biodiésel, ácidos grasos procedentes o no de destilación, sustancias grasas escindidas hidrolíticamente y ácidos grasos destilados y no destilados, procedentes de la escisión de jabones, para su uso como biodiésel que comprende las siguientes fases:
- 10 A) esterificación directa con glicerol de sustancias de ácido graso con número de neutralización entre 2 y 300 para obtener ésteres glicéricos con nn entre 0 y 30, en la que el glicerol se encuentra presente en una cantidad entre 0,7 y 20 moles del valor estequiométrico necesario;
- B) neutralización con un álcali de los ácidos orgánicos o inorgánicos que resultan de la fase A)
- C) reacción de trans-esterificación con alcoholes de los productos obtenidos en la fase B)
- 15 D) destilación de los ésteres obtenidos en la fase C), en la que dicha destilación tiene lugar por medio de capa fina o evaporador molecular, en la que la temperatura de alimentación de destilación se encuentra entre 0 y + 200 °C, la presión de destilación absoluta se encuentra entre 0 y 4 bares y temperatura de destilación se encuentra entre 150 y 200 °C.
- 20 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador usado son ácidos o sales, sólidos o líquidos tales como estaño y su sales, cinc y sus sales, titanio y sus sales y ésteres o ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico, ácido metanosulfónico o ácido fosfórico, opcionalmente sobre un soporte de resinas, zeolitas y similar.
- 25 3. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que la concentración del catalizador usado se encuentra entre 0,01 y 5 % en peso del total de las sustancias usadas.
- 30 4. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 3, en el que en la fase (A) la presión se encuentra entre 0 y 10 bares absolutos.
5. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción (A) tiene lugar sin catalizador.
- 35 6. El método de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de trans-esterificación (C) tiene lugar con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y butanol, con el uso de catalizadores básicos, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, metilato de sodio, metilato de potasio, carbonato de sodio e hidrato de calcio.
- 40 7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la reacción tiene lugar a una temperatura entre 30 y 300 °C con una presión absoluta entre 1 y 100 bar.