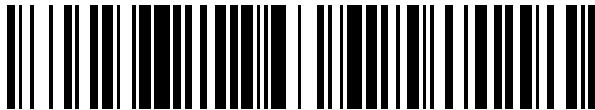


(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 392 734**

(21) Número de solicitud: 201131626

(51) Int. Cl.:

**C07C 67/03** (2006.01)  
**C11C 3/00** (2006.01)

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

**10.10.2011**

(30) Prioridad:

**21.10.2010 FR 10/0412**

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

**13.12.2012**

(43) Fecha de publicación del folleto de la solicitud:

**13.12.2012**

(71) Solicitantes:

**IFP ENERGIES NOUVELLES (100.0%)  
1 et 4 AVENUE DE BOIS PRÉAU  
92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX, FR**

(72) Inventor/es:

**BOURNAY, Laurent;  
COUPARD, Vincent;  
MARTIN, Pierre-yves;  
SCHARFF, Yves y  
LEPINE, Yann**

(74) Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

(54) Título: **PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE ÉSTERES ALQUÍLICOS A PARTIR DE ACEITE VEGETAL O ANIMAL Y DE UN MONOALCOHOL ALIFÁTICO CON INTEGRACIÓN TÉRMICA**

(57) Resumen:

Procedimiento de producción de ésteres alquílicos a partir de aceite vegetal o animal y de un monoalcohol alifático con integración térmica.

La presente invención describe un procedimiento de fabricación de ésteres alquílicos de ácidos grasos y de glicerina que emplea en una sección de reacción al menos una reacción de transesterificación entre un aceite vegetal o animal y un monoalcohol alifático, y que utiliza un catalizador sólido heterogéneo, en el que el balance energético se mejora mediante integración térmica de la energía liberada durante la etapa de condensación del monoalcohol.

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de ésteres alquílicos a partir de aceite vegetal o animal y de un monoalcohol alifático con integración térmica

### Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de ésteres alquílicos a partir de aceites vegetales o animales y de un monoalcohol alifático.

### Estudio de la técnica anterior

10 En vista de su utilización como biocarburante, los ésteres alquílicos de aceites vegetales se producen a partir de aceites vegetales obtenidos por ejemplo de colza, de girasol, de soja o incluso de palma. Mal adaptados a la alimentación directa de los motores diesel modernos de los vehículos particulares, los aceites vegetales constituidos esencialmente por triglicéridos pueden transformarse, por ejemplo, mediante una reacción de transesterificación con un alcohol monoalifático, por ejemplo metanol o etanol, introducido en exceso para producir ésteres metílicos de aceites vegetales (EMAV) y de glicerina.

15 El procedimiento Esterfip-H<sup>TM</sup> descrito particularmente en la solicitud de patente EP-A1-1 352 893 es un procedimiento que emplea un conjunto de reacciones de transesterificación entre un aceite vegetal o animal y metanol, utilizando un catalizador heterogéneo. Este procedimiento comprende algunas etapas que consumen energía. En efecto, el empleo del catalizador heterogéneo se realiza a alta temperatura, comprendida entre 170 y 210°C, a alta presión, comprendida entre 3 y 8 MPa para permanecer en fase líquida y necesita un exceso de metanol (proporción en masa de metanol/aceite comprendida entre 0,5 y 2) para desplazar el equilibrio termodinámico para forzar la conversión del aceite hacia la producción del éster. Debido al desplazamiento de este equilibrio termodinámico, este procedimiento se realiza en dos etapas de reacción con extracción intermedia de una parte de la glicerina co-producida. Esta operación de separación se realiza mediante decantación, a una temperatura comprendida entre 50 y 70°C, en presencia de una cantidad reducida de metanol. En efecto, este último desempeña el papel de co-disolvente entre las fases éster y glicerina. Esto implica una etapa de separación del metanol contenido en el efluente procedente del primer reactor de transesterificación. Por otro lado, para responder a la especificación de 2.000 ppm máximo de metanol en el éster final impuesta por la norma europea de biocarburantes EN 14 214, es necesario realizar también una separación del exceso de alcohol presente a la salida del segundo reactor de transesterificación.

20 30 Esta separación del metanol se obtiene mediante vaporización durante la expansión de los efluentes calientes que salen de los primer y segundo reactores. Para obtener una presión estable en los reactores a pesar de las fluctuaciones inherentes al procedimiento, la sección de paso del flujo debe ser variable y estar regulada por una válvula de regulación de la presión. Esta expansión viene acompañada por una vaporización, principalmente del metanol. En efecto, la temperatura de ebullición del metanol es muy baja en comparación con las de los otros cuerpos contenidos en el efluente que sale del reactor. Esto se ilustra mediante la siguiente tabla en la que se presentan las masas molares, densidades y puntos de ebullición, en condiciones normales, de los principales compuestos considerados:

Componente	Masa molar kg/kmol	Densidad a 15°C kg/m3	Punto normal de ebullición °C
agua	18,0	998,0	100
metanol	32,0	795,6	65
glicerina	92,1	1265,1	290
éster	296,5	876,9	344
monoglicéridos	356,6	941,1	358
diglicéridos	621,1	928,1	367
aceite	885,5	915,6	375
ácido oleico	282,5	892,1	370

Durante esta etapa, una parte del calor sensible del efluente se convierte en calor latente necesario para el cambio de estado del metanol (paso de la fase líquida a la fase de vapor). De ello resulta una reducción de la temperatura del efluente. Cuanto más reducidas es la presión alcanzada durante la expansión mayor es la cantidad de metanol vaporizada y, por consiguiente, menor será la temperatura después de la expansión.

De este modo, para una composición y una temperatura dadas del efluente que sale del reactor, a una presión tal que estará enteramente en forma líquida, a una presión después de la expansión dada, las composiciones de las fracciones líquida y de vapor así como la temperatura del sistema se fijan y pueden predecirse por medio de cálculos (modelo termodinámico y método de determinación de la composición de gases en el equilibrio líquido/vapor) bien conocidos por el especialista en la técnica.

Al concluir la etapa de expansión, El efluente procedente del reactor está constituido por una fracción de vapor y por una fracción líquida que se separan en lo que el especialista en la técnica llama un tambor de evaporación que es un recipiente que asegura el desacoplamiento por gravedad de las gotas de líquido del flujo de vapor ascendente.

En el esquema de procedimiento actual tal como se describe en la solicitud de patente EP-A1-1 352 893, los efluentes de los primer y segundo reactores se expanden a una presión muy reducida, respectivamente 0,25 y 0,15 MPa absolutos, para maximizar la cantidad de metanol vaporizada. Este metanol en forma de vapor, para reciclarlo a los reactores que trabajan en fase líquida debe condensarse obligatoriamente. Ahora bien, es bien sabido por el especialista en la técnica que la temperatura de cambio de estado de un cuerpo depende de la presión a la que se realiza esta operación. Cuanto menor sea la presión, a menor temperatura se realizará la condensación. De este modo, a 0,2 MPa absolutos, la temperatura de condensación del metanol puro es de 83°C. Al contrario que la vaporización, la condensación permitirá intercambiar una cantidad de energía correspondiente a la entalpía de paso del estado de vapor al estado líquido del metanol. Esta energía es transferida a un fluido llamado frío, generalmente agua de refrigeración, en un intercambiador de calor.

Durante esta etapa, el calor latente necesario para el cambio de estado del metanol se convierte en calor sensible del fluido frío. De ello resulta un aumento de la temperatura del agua de refrigeración que es, a su vez refrigerada en un sistema dedicado. La energía transmitida a este fluido se considera, por lo tanto, como perdida por el procedimiento.

La sucesión de las etapas de reacción con un gran exceso de metanol a niveles de temperaturas elevadas y de las etapas de vaporización del metanol en exceso que a continuación debe condensarse para reciclarlo mediante un tambor acumulador de reciclado consume bastante energía, y es, por lo tanto, perjudicial para la rentabilidad del procedimiento.

Parece interesante modificar el esquema de procedimiento actual para limitar las pérdidas de energía y mejorar el balance energético global, particularmente utilizando esta cantidad de calor disponible vinculada al cambio de estado del metanol para calentar un flujo del procedimiento al tiempo que se mejora el esquema de circulación de agua que interviene en el procedimiento.

#### Resumen de la invención

La presente invención propone un procedimiento de fabricación de ésteres metílicos a partir de aceites vegetales o animales y de metanol en el que las etapas de expansión del efluente procedente del o de los reactor(es) se realizan de forma escalonada en al menos dos fases sucesivas, con al menos dos niveles de presión diferentes.

#### 35 Descripción de los dibujos

La figura 1 da una representación esquemática de una parte del procedimiento Esterfip-H<sup>TM</sup> tal como se describe en la solicitud de patente EP-A- 1 352 893.

La figura 2 da una representación esquemática del procedimiento de acuerdo con una realización de la presente invención que comprende la integración térmica, en el que la energía se utiliza para el precalentamiento del aceite antes de su mezcla con metanol

#### 40 Descripción detallada de la invención.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención es un procedimiento de producción de ésteres metílicos de ácido graso y de glicerina de alta pureza, que emplea al menos una reacción de transesterificación entre un aceite vegetal o animal y metanol, en presencia de un catalizador sólido heterogéneo, que comprende sucesivamente

- al menos una etapa de transesterificación durante la cual se mezcla el aceite vegetal o animal con un exceso de metanol en un reactor que contiene un lecho fijo del catalizador,
- al menos una etapa de expansión del efluente procedente del reactor, seguida de una etapa de separación,

al concluir la cual se obtiene una fase rica en metanol y una fase pobre en metanol,

- al menos una etapa de concentración del metanol contenido en la fase rica,
- al menos una etapa de decantación de la fase pobre en metanol para separar la glicerina de la fase superior rica en éster metílico,

5 estando dicho procedimiento caracterizado por que dicha etapa de expansión y de separación del metanol es escalonada y se realiza en al menos dos fases:

10 a) una primera fase de expansión que se realiza a un nivel de presión de al menos 0,5 MPa, que permite obtener una primera fracción de metanol en forma de vapor y una fracción líquida que contiene metanol no evaporado, ésteres metílicos, glicerol y triglicéridos parcialmente convertidos, estando dicha primera fase de expansión y separación seguida por una etapa de condensación de dicha fracción de metanol en forma de vapor a una fracción de metanol líquido a una temperatura de al menos 111°C, que libera una cantidad de energía Q, siendo la fracción de metanol líquido obtenido enviada directamente a un tambor acumulador de reciclado, utilizándose al menos una parte de dicha cantidad de energía Q para calentar al menos uno de los flujos del procedimiento,

15 b) una segunda fase de expansión con un nivel de presión inferior al de la etapa a) de la fracción líquida que contiene el metanol no evaporado, ésteres metílicos, glicerol y triglicéridos parcialmente convertidos, que permite obtener una segunda fracción de metanol en forma de vapor, siendo al menos una parte de esta segunda fracción enviada al tambor acumulador de reciclado después de haberse sometido a una etapa de condensación, siendo la otra parte de dicha segunda fracción enviada a la etapa de concentración del metanol.

20 De acuerdo con una realización, dicha segunda fracción obtenida en la etapa b) y enviada a la etapa de concentración del metanol puede someterse a una etapa de condensación al concluir la cual se obtiene una fracción líquida que comprende una mezcla de metanol y de agua, antes de enviarla a la etapa de concentración del metanol.

25 Las dos etapas de condensación realizadas en la etapa b), respectivamente de la fracción a enviar al tambor acumulador de reciclado y de la fracción a enviar a la etapa de concentración del metanol pueden realizarse juntas o por separado.

30 Cuando las etapas de condensación realizadas en las dos partes de la segunda fracción se realizan juntas, la totalidad de la fracción del metanol en forma de vapor obtenido después de la segunda fase de expansión de la etapa b) sufre una etapa de condensación, antes de separarla en dos fracciones, siendo una enviada al tambor acumulador de reciclado y la otra a la etapa de concentración del metanol.

35 De este modo, realizando una expansión escalonada a un primer nivel de presión superior a 0,5 MPa, la temperatura de condensación es superior a la que se obtendría si la expansión tuviera lugar a un nivel de presión único y más reducido, como se describe en el procedimiento de la técnica anterior.

35 Se hace posible, por lo tanto, utilizar la cantidad de energía correspondiente a la entalpía de paso del estado de vapor al estado líquido para calentar ventajosamente un flujo que circula por el procedimiento. La cantidad de energía total necesaria para el funcionamiento del procedimiento se reduce, por lo tanto, otro tanto.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite además ventajosamente adaptar el nivel de expansión para obtener metanol suficientemente puro para contener la menor cantidad de agua posible.

40 El agua es un inhibidor del catalizador y su contenido en el medio de reacción debe estar limitado para evitar una pérdida de actividad del catalizador y por lo tanto una conversión insuficiente del aceite. Por otro lado, la presencia de agua favorece la formación de ácidos grasos y, por lo tanto, de reactivos susceptibles de reaccionar para formar jabones.

45 El agua se introduce en el procedimiento mediante cargas entrantes (aceite, metanol) y se produce también durante reacciones secundarias. En ausencia de sistema de desconcentración dedicado de esta agua a la vez introducida en el procedimiento y producida *in situ*, un fenómeno de acumulación mediante el bucle de reciclado de metanol puede conducir a contenidos de agua perjudiciales para la actividad del catalizador de transesterificación.

Fijando juiciosamente las condiciones durante la primera fase de expansión del efluente procedente del o de los reactor(es) de transesterificación, se hace posible obtener metanol cuyo contenido de agua es menor que el obtenido de acuerdo con el procedimiento conocido en la técnica anterior.

50 En efecto, realizando etapas de expansión escalonadas con niveles de presión diferentes, se obtienen dos flujos cuyos contenidos de agua son diferentes. De este modo puede obtenerse por vaporización un bucle más "seco".

Por consiguiente, el metanol obtenido después del paso por un primer tambor de evaporación, que funciona a un nivel de presión de al menos 0,5 MPa, puede ser enviado directamente al tambor acumulador de reciclado, sin pasar por la etapa de concentración dado que el contenido de agua en este bucle es más limitado. De esta forma, solamente una parte del metanol, la que contiene más agua, debe ser enviada a la etapa de concentración.

- 5 La etapa de concentración del metanol se realiza de forma ventajosa en una columna de destilación que permite la separación del metanol y del agua. El metanol que sale de la parte superficie de la columna está concentrado y puede de este modo, después de la condensación, ser enviado al tambor acumulador de reciclado. De este modo, gracias al procedimiento de acuerdo con la presente invención, se hace posible reducir el consumo energético de la columna de destilación que permite separar el agua: la cantidad de metanol introducida en esta columna es menor que la del procedimiento de la técnica anterior. A igual cantidad de agua que circula en el procedimiento, la cantidad de energía consumida para la etapa de concentración del metanol es menor.
- 10

De forma ventajosa, después de la primera fase de expansión, el flujo de metanol obtenido es más concentrado ya que es pobre en agua y permite recuperar una cantidad de energía térmica compatible con las necesidades del procedimiento.

- 15 La primera fracción de metanol en forma de vapor obtenida después de la primera fase de expansión contiene ventajosamente menos de 1000 ppm de agua.

La cantidad de energía Q correspondiente a la entalpía de paso del estado de vapor al estado líquido de la condensación que sigue a la primera fase de expansión del efluente procedente del reactor de transesterificación se utiliza ventajosamente para precalentar, por ejemplo, el flujo de aceite previamente a la mezcla con el metanol antes de la entrada en el primer reactor de transesterificación.

De acuerdo con otra realización, la cantidad de energía Q se utiliza ventajosamente para precalentar el flujo de metanol de reciclado antes de que éste se mezcle con el aceite pretratado aguas arriba de la entrada del reactor de transesterificación.

- 25 De acuerdo con otra realización, la cantidad de energía Q se utiliza ventajosamente para precalentar directamente el flujo que entra en el reactor de transesterificación, que está constituido, por lo tanto, por una mezcla de aceite y de alcohol.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender ventajosamente dos etapas de reacción de transesterificación. La fase rica en ésteres metílicos, también llamada fase éster se mezcla con metanol antes de enviarla a un segundo reactor de transesterificación. Esta fase contiene también glicéridos parcialmente convertidos y se obtiene al concluir la primera etapa de reacción después de la expansión, separación del metanol en forma de vapor, refrigeración y decantación. En este caso, las etapas de expansión, de concentración del metanol y de decantación para separar la glicerina co-producida se repiten a la salida de cada reactor.

- 35 La etapa de expansión del efluente a la salida del segundo reactor se realiza también de forma escalonada, como se ha descrito anteriormente. De este modo, a la salida de la primera fase de expansión realizada a un nivel de presión de al menos 0,5 MPa, se obtiene un flujo de metanol que contiene menos de 1000 ppm de agua que se envía directamente al tambor acumulador de reciclado. Al concluir la segunda fase de expansión, el flujo constituido por la mezcla de metanolagua también es enviado a la columna de destilación.

En un procedimiento que comprende dos etapas de reacción sucesivas, los niveles de presión a los cuales tienen lugar las fases de expansión respectivamente a la salida del primer y del segundo reactor pueden ser diferentes.

- 40 De acuerdo con otra realización, en un procedimiento en dos etapas de reacción, la cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor puede utilizarse de forma indiferente para precalentar uno de los efluentes que entran en el primer y/o el segundo reactor.

- 45 De este modo, esta cantidad de energía puede utilizarse, como se ha descrito anteriormente para precalentar el flujo de aceite, el flujo de metanol o la mezcla de aceite y de etanol que entra en el primer reactor de transesterificación.

Cuando el procedimiento emplea dos etapas de transesterificación, la cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor puede utilizarse para precalentar la fase éster. Esta etapa de precalentamiento se realiza aguas arriba de la entrada del segundo reactor, previamente a la introducción de metanol.

- 50 De acuerdo con otra realización, para un procedimiento en dos etapas de reacción, la cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor puede utilizarse para precalentar el flujo de metanol antes de que éste se mezcle con la fase éster aguas arriba de la entrada del segundo reactor.

De acuerdo con otra realización, en un procedimiento en dos etapas de reacción, la cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor puede utilizarse para precalentar directamente el flujo constituido por la mezcla de la fase éster con metanol que entra en el segundo reactor de transesterificación.

5 La etapa de reacción de transesterificación se desarrolla a una presión de 2 a 7 MPa y a una temperatura de 140 a 230°C a una velocidad volúmica horaria o vvh (proporción entre el caudal volúmico horario de aceite a tratar y el volumen de catalizador) comprendida entre 0,5 y 1,5 h<sup>-1</sup>.

La glicerina co-producida tiene una pureza comprendida entre el 95 y el 99,9% y preferiblemente entre el 98 y el 99,9%. Se habla, por consiguiente, de glicerina de alta pureza.

10 En la figura 1 de acuerdo con la técnica anterior, el flujo de metanol se introduce mediante el conducto (1) y se mezcla con el flujo de aceite pretratado que circula por el conducto (2). La mezcla que circula por el conducto (3) se pone a la presión deseada comprendida entre 2 y 7 MPa, por ejemplo 6 MPa y se calienta a nivel del intercambiador F1 a una temperatura comprendida entre 140 y 230°C, antes de introducirlo en el primer reactor de transesterificación (R1) que comprende al menos un lecho fijo del catalizador sólido heterogéneo, a una velocidad volúmica horaria (vvh) comprendida entre 1,5 y 0,5 h<sup>-1</sup>. El efluente que sale del primer reactor y que circula por el conducto (4) comprende ésteres metílicos, glicerol, triglicéridos parcialmente convertidos y metanol. Este efluente se expande a una presión de aproximadamente 0,25 MPa y se recalienta en el intercambiador F2 para vaporizar el metanol en exceso. El metanol en forma de vapor se separa a continuación en el tambor (C1). Una parte del metanol en forma de vapor (flujo 5a) se condensa mediante un condensador (A1) y se recicla a un tambor acumulador (no representado en el esquema). Otra parte (flujo 5b) es enviada a una columna de destilación (no representada en el esquema) que permite la separación de agua/metanol y el control del contenido de agua en las cargas de los reactores.

25 El líquido obtenido que circula por el conducto (6) se refrigerá y se decanta a continuación en un tambor (no representado en la figura), para separar la fase superior rica en ésteres metílicos que alimenta eventualmente a la segunda sección de reacción, no representada en la figura, y la fase inferior rica en glicerina que debe ser tratada específicamente.

30 La figura 2 de acuerdo con la presente invención representa una realización en la que la cantidad de energía recuperada a continuación de la expansión del efluente procedente del reactor de transesterificación se utiliza para precalentar la mezcla de aceite/metanol previamente a su introducción en el primer reactor. El flujo de metanol se introduce mediante el conducto (1) y se mezcla con el flujo de aceite pretratado que circula por el conducto (2). La mezcla que circula por el conducto (3) se pone a la presión deseada entre 2 y 7 MPa, por ejemplo a 6 MPa y se calienta a una temperatura comprendida entre 140 y 230°C a nivel de los intercambiadores E1 y F1 antes de introducirla en el primer reactor de transesterificación (R1) que comprende al menos un lecho fijo del catalizador sólido heterogéneo, una velocidad volúmica horaria (vvh) comprendida entre 1,5 y 0,5 h<sup>-1</sup>. El efluente que sale del primer reactor y que circula por el conducto (4) comprende ésteres metílicos, glicerol, triglicéridos parcialmente convertidos y metanol.

35 Este efluente se expande a un nivel de presión superior a 0,5 MPa, y a continuación el metanol en forma de vapor se separa en el tambor C2, a una temperatura de al menos 111°C. Se trata de la primera fase de expansión. El efluente que circula por el conducto (7) constituido por metanol que contiene menos de 1000 ppm de agua se utiliza para calentar sucesivamente la mezcla de las cargas constituidas por aceite y por metanol previamente a su introducción en el reacción (R1) mediante el intercambiador térmico (E1) y a continuación la fase líquida procedente del tambor C2 y que circula por el conducto (8) mediante el intercambiador E2. El flujo (7) después del paso por un condensador (A1) es enviado directamente al tambor acumulador de reciclado. La fracción líquida obtenida después de la primera etapa de condensación que circula por el conducto (8) y que contiene el resto de metanol no evaporado, los ésteres metílicos, la glicerina, así como triglicéridos parcialmente convertidos se expande a un nivel de presión más bajo, del orden de 0,25 MPa, una vez recalentada mediante los intercambiadores E2 y F2. Una parte del metanol restante se vaporiza de este modo en el tambor C1. A la salida de este tambor, una parte del flujo de metanol en forma de vapor es enviada al condensador A1 (flujo 5a) y a continuación es evacuada a un tambor acumulador de reciclado, de la misma forma que el flujo (7). El flujo 5b, constituido por una mezcla de agua y de metanol en forma de vapor es enviado a una columna de destilación.

50 De acuerdo con otra realización del procedimiento no representada en la figura, la totalidad del flujo de metanol que sale del tambor C1 es enviada al condensador A1. A la salida de este condensador, una parte del flujo de metanol líquido es evacuada a un tambor acumulador de reciclado (flujo 5a), de la misma forma que el flujo (7). El flujo 5b, constituido por una mezcla de agua y de metanol líquido es enviado a una columna de destilación mediante una bomba no representada en la figura.

55 De la misma forma que en la figura 1, el líquido obtenido que circula por el conducto (6) se refrigerá y se decanta a continuación en un tambor decantador (no representado en la figura), para separar la fase superior rica en ésteres metílicos que alimenta eventualmente a la segunda sección de reacción y la fase inferior rica en glicerina que debe tratarse específicamente.

De forma ventajosa, cuando el procedimiento se realiza en dos etapas de reacción sucesivas, los diferentes flujos enviados a la columna de destilación, que provienen de los efluentes de vapor de la segunda fase de expansión a la salida de los primer y segundo reactores, pueden ser enviados a niveles diferentes en la columna de destilación, en función de su contenido respectivo de agua.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de ésteres metílicos de ácido graso y de glicerina de alta pureza, que emplea al menos una reacción de transesterificación entre un aceite vegetal o animal y metanol, en presencia de un catalizador sólido heterogéneo, que comprende sucesivamente
- 5     - al menos una etapa de transesterificación durante la cual se mezcla el aceite vegetal o animal con un exceso de metanol en un reactor que contiene un lecho fijo del catalizador,
- al menos una etapa de expansión del efluente procedente del reactor, seguida de una etapa de separación, al concluir la cual se obtiene una fase rica en metanol y una fase pobre en metanol,
- al menos una etapa de concentración del metanol contenido en la fase rica,
- 10    - al menos una etapa de decantación de la fase pobre en metanol para separar la glicerina de la fase superior rica en éster metílico,
- estando dicho procedimiento caracterizado por que dicha etapa de expansión y de separación del metanol es escalonada y se realiza en al menos dos fases:
- 15    a) una primera fase de expansión del efluente obtenido a la salida del reactor que se realiza a un nivel de presión de al menos 0,5 MPa, que permite obtener una primera fracción de metanol en forma de vapor y una fracción líquida que contiene metanol no evaporado, ésteres metílicos, glicerol y triglicéridos parcialmente convertidos, estando dicha primera fase de expansión y separación seguida por una etapa de condensación de dicha fracción de metanol en forma de vapor a una fracción de metanol líquido a una temperatura de al menos 111°C, que libera una cantidad de energía Q, siendo la fracción de metanol líquido obtenido enviada directamente a un tambor acumulador de reciclado, utilizándose dicha cantidad Q para calentar al menos uno de los flujos del procedimiento,
- 20    b) una segunda fase de expansión con un nivel de presión inferior al de la etapa a) de la fracción líquida que contiene el metanol no evaporado, ésteres metílicos, glicerol y triglicéridos parcialmente convertidos, que permite obtener una segunda fracción de metanol en forma de vapor, siendo al menos una parte de esta segunda fracción enviada al tambor acumulador de reciclado después de haberse sometido a una etapa de condensación, siendo la otra parte de dicha segunda fracción enviada a la etapa de concentración del metanol.
- 25    2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la primera fracción de metanol en forma de vapor obtenida después de la primera fase de expansión contiene menos de 1000 ppm de agua.
- 30    3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha segunda fracción obtenida en la etapa b) y enviada a la etapa de concentración del metanol se somete a una etapa de condensación al concluir la cual se obtiene una fracción líquida que comprende una mezcla de metanol y de agua, antes de enviarla a la etapa de concentración del metanol.
- 35    4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que las dos etapas de condensación realizadas en la etapa b), respectivamente de la fracción a enviar al tambor acumulador de reciclado y de la fracción a enviar a la etapa de concentración del metanol pueden realizarse juntas o por separado.
- 40    5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las etapas de condensación realizadas en las dos partes de la segunda fracción se realizan juntas, sometiéndose la totalidad de la fracción del metanol en forma de vapor obtenida después de la segunda fase de expansión de la etapa b) a una etapa de condensación, antes de separarla en dos fracciones, siendo una enviada al tambor acumulador de reciclado y la otra a la etapa de concentración del metanol.
- 45    6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha cantidad de energía correspondiente a la entalpía de paso del estado de vapor al estado líquido de la condensación que sigue a la primera fase de expansión del efluente procedente del reactor de transesterificación se utiliza para precalentar el flujo de aceite previamente a la mezcla con el metanol antes de la entrada en el reactor de transesterificación.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha cantidad de energía Q se utiliza para precalentar el flujo de metanol de reciclado antes de que éste se mezcle con el aceite pretratado aguas arriba de la entrada del reactor de transesterificación.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicha cantidad de energía Q se utiliza para calentar el flujo constituido por la mezcla de aceite y de metanol que entra en el reactor de transesterificación.
- 50    9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que se emplean dos etapas de

reacción sucesivas, mezclándose la fase rica en ésteres metílicos obtenida después de la etapa de decantación con metanol antes de enviarla a un segundo reactor de transesterificación.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor se utiliza para precalentar uno de los efluentes que entra en el primer y/o el segundo reactor.

5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que dicha cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor se utiliza para precalentar el flujo de metanol antes de que se mezcle con la fase éster aguas arriba de la entrada del segundo reactor.

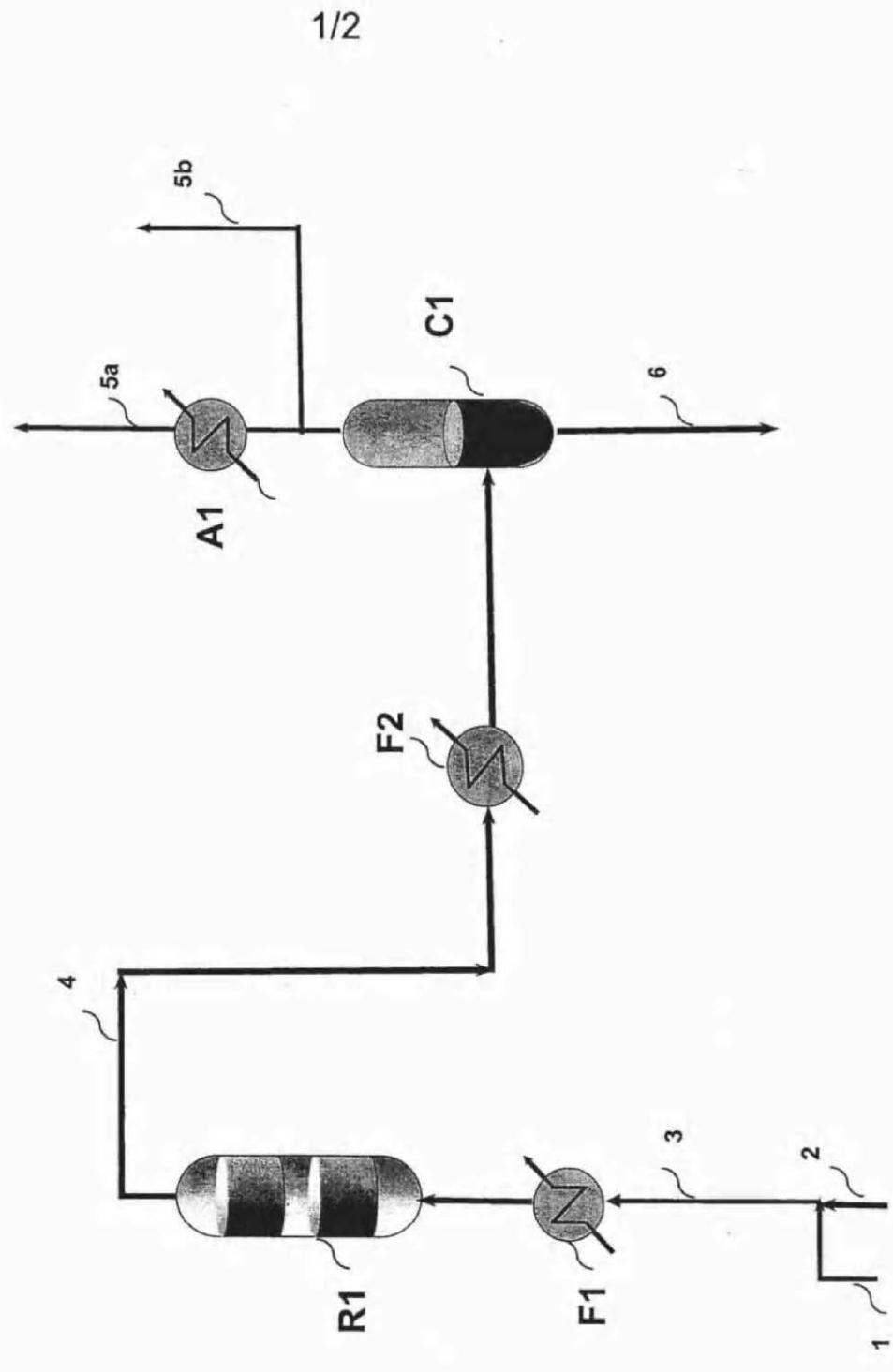
10 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que la cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor se utiliza para precalentar la fase éster aguas arriba de la entrada del segundo reactor, previamente a la introducción de metanol.

15 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que dicha cantidad de energía procedente de la condensación del metanol a la salida del primer y/o del segundo reactor se utiliza para precalentar directamente el flujo constituido por la mezcla de la fase éster y de metanol que entra en el segundo reactor de transesterificación.

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción de transesterificación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 140 y 230°C, una presión comprendida entre 2 y 7 MPa y una velocidad volúmica horaria comprendida entre 0,5 y 1,5 h<sup>-1</sup>.

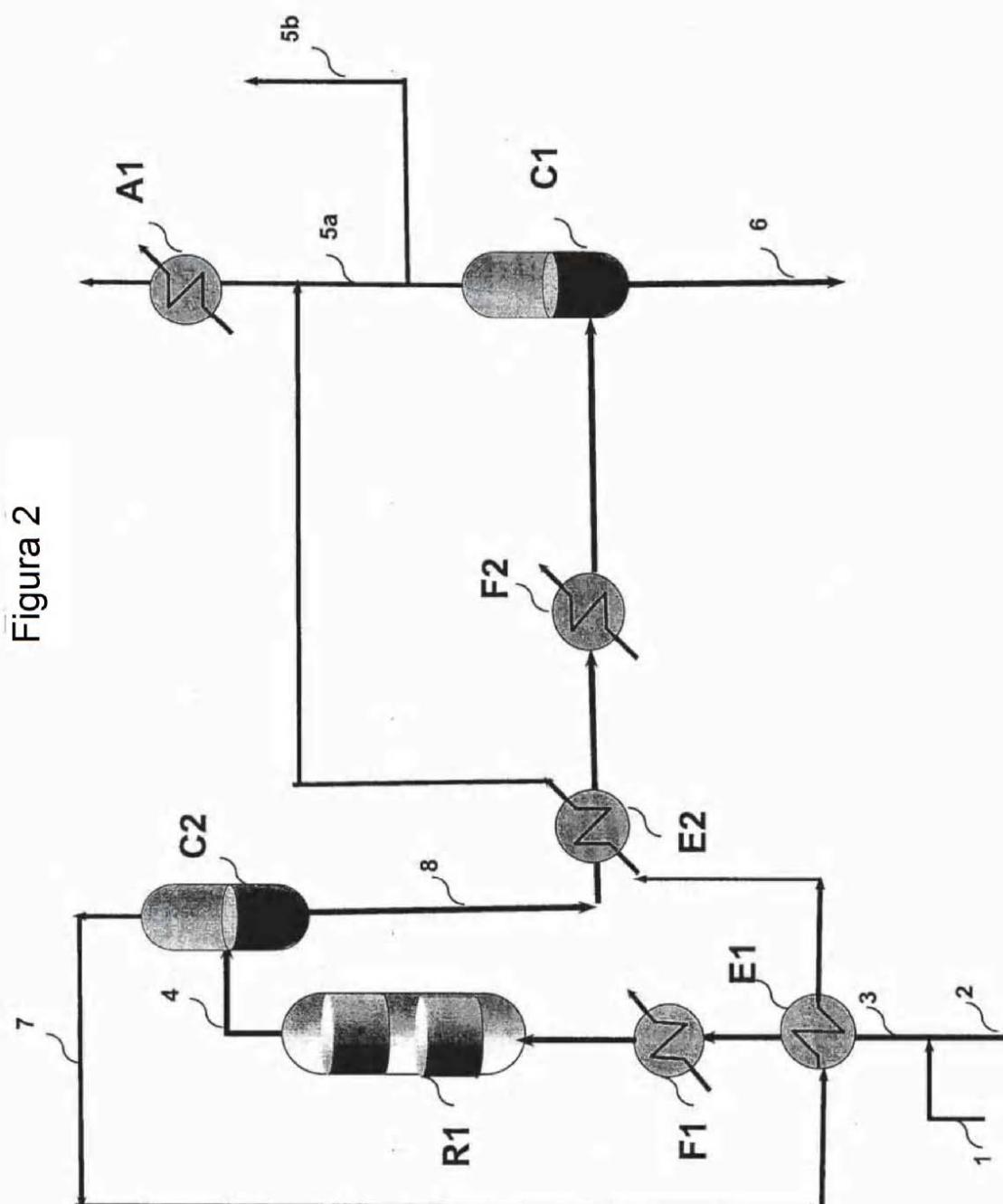
**Esquema actual**

Figura 1



2/2

Figura 2





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201131626

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 10.10.2011

(32) Fecha de prioridad: 21-10-2010

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(5) Int. Cl.: C07C67/03 (2006.01)  
C11C3/00 (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	BOURNAY L. et al "New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants", Catalysis Today 106 (2005) 190-192, puntos 2.1 y 2.3		1-14
A	US 2008051592 A1 (SARTEC CORP) 28.02.2008, párrafos [0007], [0023], [0025], [0026], [0072]-[0074]		1-14
A	US 2004034244 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE) 19.02.2004, párrafos [0019], [0022], [0033]-[0041]		1-14
A	US 2009277077 A1 (GLEASON RODNEY J; WORRELL ALBERT S) 12.11.2009, fig. 1, párrafos [0003]-[0021]		1-14

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 28.11.2012	Examinador I. González Balseyro	Página 1/4
--	------------------------------------	---------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C11C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODO, CWPI, TXTUS, TXTEP1, TXTGB1, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.11.2012

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-14 Reivindicaciones	SI NO
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-14 Reivindicaciones	SI NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	BOURNAY L. et al "New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants", Catalysis Today 106 (2005) 190-192, puntos 2.1 y 2.3	2005
D02	US 2008051592 A1 (SARTEC CORP)	28.02.2008
D03	US 2004034244 A1 (INST FRANCAIS DU PETROLE)	19.02.2004

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento de producción de ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina mediante transesterificación de un aceite y metanol en presencia de un catalizador sólido heterogéneo, donde se lleva a cabo una etapa de expansión y separación del metanol en dos fases que permite aprovechar el calor latente de condensación del metanol para precalentar la alimentación al reactor.

El documento D01 divulga un proceso de transesterificación de triglicéridos y metanol, y su conversión en ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerina con un catalizador heterogéneo de óxido de zinc y alúmina donde el exceso de metanol de la reacción se elimina por vaporización y luego se recircula al proceso con el metanol fresco. Dicho proceso se lleva a cabo en dos etapas de reacción para favorecer el equilibrio y conversión de la misma. (Ver puntos 2.1 y 2.3).

El documento D02 divulga un proceso de producción de alquiléster a partir de lípidos (grasa animales o vegetales) y un alcohol utilizando un catalizador heterogéneo. En dicho proceso las alimentaciones se precalientan con el producto de salida del reactor. (Ver párrafos [0007], [0023], [0025], [0026], [0072]-[0074]).

El documento D03 divulga un proceso de obtención de ésteres alquílicos y glicerina de alta pureza mediante transesterificación de aceites vegetales o animales con un mono alcohol, utilizando un catalizador heterogéneo. En dicho proceso el metanol en exceso se separa mediante vaporización en varias etapas, el cual es posteriormente condensado y recirculado al proceso. (Ver párrafos [0019], [0022], [0033]-[0041]).

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un proceso de obtención de ésteres metílicos de ácidos grasos mediante transesterificación de aceite y metanol en presencia de un catalizador heterogéneo, donde se utilice el calor latente de condensación del metanol en exceso vaporizado, para precalentar la alimentación al reactor tal y como se define en la reivindicación 1 de la solicitud.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-14 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.