

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 371**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/24** (2006.01)

**C11C 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2007 E 07824259 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.05.2013 EP 2081675**

54 Título: **Síntesis de biodiesel**

30 Prioridad:

**20.10.2006 GB 0620925**

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

**15.10.2013**

73 Titular/es:

**RENEWABLE HOLDINGS LIMITED (100.0%)  
60/62 Old London Road  
Kingston Upon Thames Surrey KT2 6QZ, GB**

72 Inventor/es:

**DAVIES, OWEN MATTHEW y  
JACKSON, RICHARD DAVID**

74 Agente/Representante:

**LAZCANO GAINZA, Jesús**

**ES 2 425 371 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

## Síntesis de biodiesel

- 5 La presente invención se refiere a un método y un aparato para la síntesis de biodiesel y una nave que comprende un aparato para la síntesis de biodiesel.
- 10 El biodiesel se fabrica por transesterificación de aceites/grasas de origen animal o vegetal. Tales aceites y grasas comprenden ésteres de triglicéridos que contienen unidades de ácido graso de cadena larga. En la síntesis de biodiesel, tales triglicéridos son transesterificados con alcoholes de cadena corta, típicamente metanol, y en ocasiones se ha usado etanol entre otros alcoholes. La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador ácido o básico y, en general, los catalizadores básicos son más rápidos, el hidróxido de sodio o hidróxido de potasio son los más comunes. Típicamente, el hidróxido de sodio o hidróxido de potasio con un nivel de agua relativamente bajo (particularmente en forma de polvo o gránulo) se mezcla con el alcohol, por ejemplo metanol, y luego se mezclan con el
- 15 aceite.
- 20 Para la producción comercial de biodiesel, se prefiere alcanzar un grado relativamente alto de conversión del éster glicérido en biodiesel (preferentemente de 96.5% o superior) dentro de un período de tiempo razonable. En el pasado, se encontró que el tiempo requerido para alcanzar un alto nivel de conversión es comparativamente largo.
- 25 Un problema que ha sido encontrado es que el metanol básico y el aceite no se mezclan muy bien, debido a sus diferentes densidades y debido a la naturaleza coalescente de sus fases respectivas.
- 30 Los enfoques convencionales para mejorar la cinética global han incluido el aumento de la temperatura, y la aplicación de un alto grado de cizallamiento por agitación.
- 35 Por ejemplo, en el pasado, la reacción de transesterificación se llevó a cabo en reactores por carga provistos de agitadores. Aunque se han obtenido resultados razonables con tales reactores, para el procesamiento industrial a gran escala, se prefiere un sistema continuo, en lugar de un proceso discontinuo.
- 40 Un reactor tubular es un diseño adecuado de reactor continuo para la fabricación de biodiesel.
- 45 En los reactores tubulares se han usado varios dispositivos para proporcionar un alto cizallamiento, pero muchos de ellos (por ejemplo, chorros, mezcladores mecánicos, flujo oscilante) requieren niveles de entrada de alta energía, que son costosos de mantener o implican un equipamiento relativamente sensible. En muchos casos, aún no se alcanzan los altos grados de conversión en un período de tiempo práctico.
- 50 La WO99/26913 da a conocer un método para la producción de éster metílico de ácido graso en el que se usa un mezclador estático que crea una turbulencia alta o potente. A través del mezclador estático hay una caída sustancial de presión. Esto requiere presiones muy altas para operar, lo que es antieconómico.
- 55 La EP0041204 detalla un proceso para la producción continua de monoglicéridos de ácidos grasos usando un reactor tubular que comprende elementos de mezclado estático. La presente invención tiene por objeto superar los problemas de la técnica anterior.
- 60 Los inventores se han dado cuenta de que la reacción de transesterificación en sí misma es bastante rápida (es decir, que tiene una elevada constante de velocidad) y que el tiempo requerido para alcanzar el nivel deseado de terminación no está limitado por la propia constante de velocidad, ni simplemente por factores estéricos (área de superficie de reacción de las gotas), sino por factores de transferencia de masa y factores estequiométricos.
- 65 Los factores de transferencia de masa se pueden explicar considerando una gota de metanol básico rodeada de triglicéridos a una temperatura, por ejemplo, de alrededor de 60 °C. La reacción en la superficie de las gotas se llevaría a cabo muy rápidamente creando una capa de éster metílico (biodiesel) y glicerina, mono y di glicéridos. Esto resultaría en un mar de triglicéridos que rodea al éster metílico (capa exterior), glicerina, mono y di glicéridos (capa media) y la gota de metanol básico (núcleo central). Para que la reacción continúe, el éster metílico tendrá que difundirse en los triglicéridos circundantes y la glicerina tendría que ser diluida continuamente por el metanol básico desde adentro del núcleo en reducción de la gota. En consecuencia, la reacción se vuelve limitada por la velocidad de difusión de los reactivos y productos de reacción, a pesar de que los mono y di glicéridos poseen una naturaleza surfactante. Esta limitación se hace aún más evidente dentro de aproximadamente el último cuarto de la reacción, después de que por ejemplo el 75% del éster ha sido creado, cuando el porcentaje de glicerina en las cercanías de las gotas concentradas de metanol básico reduce excesivamente la velocidad de reacción, por lo que hace que el cuarto final de la reacción tarde más que los tres cuartos anteriores en un factor significativo. El metanol es altamente soluble en glicerol. Este efecto ha sido superado en la técnica anterior mediante la eliminación de glicerina en esta etapa, a través de un proceso de separación. A medida que la glicerina removida ocupa el volumen del metanol básico original adicionado, se requiere un segundo proceso de inyección y mezclado de metanol básico para completar la reacción, después de lo cual se

requiere otra etapa de remoción de glicerina. Además, después de la inyección inicial de metanol y antes de la primera etapa de remoción de glicerina, está presente una proporción significativa de mono y di glicéridos, incrementando la propensión para el éster metílico a disolverse en la glicerina y ser removido. Este biodiesel, si no se extrae por otro proceso, reduce de forma significativa el rendimiento global del proceso.

5

Por consiguiente, hay un problema de que un proceso de remoción de glicerina de dos etapas crea un retraso significativo, complejidad e ineficiencia en el proceso.

10

En otra parte en la técnica anterior, se prevé una única inyección de metanol, el cual, si se proporciona en proporciones suficientes puede completar la reacción hasta más allá del 96.5% de conversión del éster en un solo paso. En general, los parámetros del proceso que conducen a tales altos niveles de conversión no se explican y no son ampliamente entendidos. Además, algunos procesos de la técnica anterior alcanzan el resultado deseado mediante el uso de un exceso muy alto de metanol, tal como uno-a-uno por volumen, lo cual requiere posteriormente una recuperación del metanol por destilación extremadamente costosa. Los inventores se han dado cuenta que para reducir al mínimo los pasos del proceso, optimizar el uso de metanol y la recuperación en relación con toda la economía del proceso y maximizar la eficiencia del catalizador, reduciendo así la carga en las etapas de remoción de catalizador en el flujo inferior, es necesario mantener un cierto nivel de turbulencia dentro del reactor por al menos el 30 % de la longitud del reactor (si es uniforme en el área de la sección transversal). Esta etapa final de mezclado supera los problemas de transferencia de masa creados y exacerbados por la generación de la glicerina inherentemente inerte y acorta la fase final de la conversión a segundos en lugar de minutos u horas

15

20

25

Al considerar factores estequiométricos, la posición del equilibrio entre el éster glicérido y el éster de alcohol de cadena corta (el biodiesel) se determina por la cantidad relativa de aceite y del alcohol de cadena corta. En una reacción continua en un reactor tubular, diferentes etapas en el reactor tubular representan diferentes etapas en el avance de la reacción. Las etapas posteriores tienen menores cantidades de alcohol de cadena corta y de aceite. Los inventores se han dado cuenta de que si el volumen de reacción de la última parte de la reacción se mezcla por flujo de retorno con el volumen de reacción de una parte inicial de la reacción (la parte del flujo superior del reactor tubular), los reactivos se pueden diluir con los productos de reacción (glicerol y éster del alcohol de cadena corta) que puede afectar negativamente la posición del equilibrio y la velocidad a la que se alcanza.

30

Además, si hay un alto nivel de mezclado de reactivos de diferentes etapas en el proceso, existe el riesgo de que alguna parte del volumen de reacción pasará efectivamente a través del reactor antes de que haya tenido tiempo para reaccionar completamente, de nuevo, afectando negativamente el grado total de transformación del aceite hasta éster metílico.

35

La presente invención, en particular, tiene por objeto proporcionar un procedimiento continuo para la reacción de aceite natural con un alcohol de cadena corta en presencia de un catalizador alcalino en el cual se puede obtener un alto grado de conversión en un tiempo razonable.

40

La presente invención se basa en la comprensión de la cinética de reacción descrita anteriormente la cual ha sido descubierta por los inventores. En particular, la presente invención se propuso lograr un régimen óptimo de mezclado el cual mejora la transferencia de masa de los reactivos sin introducir los problemas de retroceso de mezclado descritos anteriormente. Además, se desea evitar el uso de una caída de presión excesivamente alta a través del reactor. Los inventores se han dado cuenta de que el grado de mezclado normal a la dirección de flujo debe ser mayor que el grado de mezclado paralelo a la dirección del flujo. Del mismo modo, los presentes inventores descubrieron que el tiempo empleado por los elementos del fluido para pasar a través del reactor debe estar dentro de un cierto intervalo del tiempo de permanencia.

45

50

La presente invención proporciona un método como el definido por las reivindicaciones.

La presente invención proporciona además un aparato como el definido por las reivindicaciones.

Las características preferidas y opcionales de la presente invención serán descritas a continuación.

55

#### Reactivos

Los aceites naturales usados en la presente invención pueden comprender grasas, aceites o mezclas de los mismos obtenidos a partir de fuentes naturales tales como fuentes de origen animal o vegetal

60

Tales grasas y aceites comprenden ésteres de triglicéridos que tienen al menos una unidad carboxilato de cadena relativamente larga (por ejemplo, que tiene de 12 a 22 átomos de carbono). Tales materiales son muy bien conocidos por una persona experta en la técnica.

65

Los aceites naturales pueden haber sido tratados por cualquier proceso de pre-tratamiento adecuado, por ejemplo, desgomado y remoción o conversión de los componentes que puedan interferir con el proceso de transesterificación, por ejemplo, ácidos grasos libres.

El catalizador alcalino comprende preferentemente hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, o metóxido de sodio o de potasio. El catalizador alcalino puede ser suministrado en forma de polvo o gránulo.

5 Las cantidades relativas de los reactivos puede estar en cualquier nivel adecuado. Preferentemente, la relación en masa de alcohol de cadena corta a aceite natural está en el intervalo 1:3 a 1:10, más preferentemente 1:3 a 1:6, con mayor preferencia en el intervalo 1:4 a 1:5.

10 La relación en masa de catalizador alcalino a aceite natural está adecuadamente en el intervalo de 0.001:1 a 0.02:1, preferentemente 0.003:1 a 0.006:1.

Preferentemente, el catalizador alcalino y el metanol se mezclan antes de ser mezclados con el aceite natural.

15 Se puede obtener una mezcla pre-preparada de catalizador alcalino y el alcohol, por ejemplo, preparada en otro sitio.

Los suministros para los reactivos pueden comprender cualquier suministro adecuado, por ejemplo, ellos pueden comprender bombas. Ellos pueden comprender medios de almacenamiento tales como tanques. El suministro para el catalizador alcalino y el suministro para el metanol pueden comprender el mismo suministro. Preferentemente, el aceite natural, el metanol y el catalizador alcalino se mezclan en el flujo superior del reactor tubular.

20 Preferentemente, el flujo mezclado de aceite natural, metanol y catalizador alcalino es turbulento cuando entra en el reactor tubular.

25 La turbulencia puede ser generada por la inyección de un flujo de metanol, opcionalmente con el catalizador alcalino disuelto en el mismo, en un flujo de aceite natural, preferentemente en un ángulo (preferentemente un ángulo recto) a la dirección del flujo del aceite natural.

30 Se pueden proporcionar medios para calentar el aceite natural antes de que se mezcle con el catalizador alcalino y el metanol.

La temperatura en el reactor tubular se eleva preferentemente por encima de la temperatura ambiente. Preferentemente, es en el intervalo de 40-130°C.

#### Reactor tubular-diseño y condiciones

35 El reactor tubular puede comprender cualquier diseño adecuado del reactor. Se debe tener un extremo de entrada y un extremo de salida, siendo la dirección de flujo definida desde el extremo de entrada al extremo de salida.

40 El reactor puede tener cualquier configuración interna adecuada. Preferentemente, esta es sustancialmente de lados paralelos, aunque la sección transversal de flujo puede variar a través de la longitud del reactor tubular. Se pueden proporcionar medios para calentar o enfriar el reactor tubular.

45 El reactor tubular puede tener un diámetro en el intervalo de 2-200 mm. En diámetros muy pequeños del reactor, el flujo tiende a ser laminar, a menos que se usen velocidades de flujo muy altas, las cuales pueden requerir alta presión y entradas de alta energía.

50 El reactor tubular puede ser construido como un tubo de una sola longitud o un tubo con una pluralidad de tramos de tubería conectados entre sí. Este puede tener una configuración sustancialmente lineal o puede ser curvado. Puede comprender curvas o giros. Se puede proporcionar una pluralidad de secciones de tubo rectas conectadas por codos en U, para proporcionar una estructura compacta. El reactor tubular puede comprender una pluralidad de secciones de tubería sustancialmente rectas conectadas por cabezales. Las secciones de tubería en línea recta pueden estar contenidas dentro de una sola estructura, por ejemplo una estructura de aislamiento o un recipiente para contener fluido caliente para calentar el reactor tubular.

55 En la presente invención, sustancialmente todo el aceite se convierte en un éster de alcohol de cadena corta en una sola pasada a través del reactor tubular.

60 Cuando el reactor tubular pasa a través de un intercambiador de calor, este puede ser el mismo intercambiador de calor que se usa inicialmente para calentar el aceite antes de que el aceite sea suministrado en el reactor tubular.

La longitud total del reactor tubular debe ser suficiente para alcanzar el grado deseado de conversión del aceite natural a triglicéridos. La longitud es adecuada en el intervalo de 30 a 100 metros, preferentemente de 40 a 100 metros, dependiendo del intervalo de la capacidad necesaria. Preferentemente, la capacidad de producción está en el intervalo de 50-200 toneladas por día.

5 Los reactivos fluyen a través del reactor en una dirección en el sentido de que el flujo no es un flujo oscilante. Es decir, no se toman medidas para activamente causar que el flujo cambie de dirección. La dirección del flujo referida en la presente es la dirección del volumen de flujo. En el aparato de la invención, una bomba o bombas se pueden proporcionar para conducir el flujo a través del reactor, las bombas son normalmente operadas en una dirección.

10 Los agentes reaccionantes se suministran preferentemente a través del reactor a una velocidad del volumen de flujo lineal la cual es mayor que 0.25 m/s, y preferentemente menor que 100m/s. La velocidad debe ser suficiente para que el flujo sea turbulento o ya sea en la transición de flujo turbulento/laminar.

La persona experta en la técnica sería capaz de determinar si el flujo dentro del reactor tubular es laminar, turbulento o en la transición de flujo turbulento / laminar.

15 Los reactivos están preferentemente bajo un exceso de presión de 0.5 bares manométricos, más preferentemente en el intervalo de 1-30 bar manométricos. Las presiones en el intervalo de 20-25 bar se pueden usar para maximizar la flexibilidad del material de suministro y que cualquier carga de presión de repuesto después de la etapa del reactor tubular puede ser reciclado.

20 Preferentemente, la caída de presión a través del reactor tubular desde el extremo de entrada de flujo al extremo de salida de flujo está en el intervalo de 0.1 bar a 10 bar, con mayor preferencia 0.5 bar a 8 bar, y más preferentemente en el intervalo 3-7 bar.

#### Control del mezclado

25 Como se señaló anteriormente, la presente invención proporciona un método y un aparato en el cual el mezclado es controlado de manera que la transferencia de masa se mejora sin introducir el retro mezclado no deseado.

El control del mezclado será descrito en términos de cuatro parámetros:

- 30
1. Tiempo necesario para que los elementos del fluido pasen a través del reactor en comparación con el tiempo medio de permanencia (además llamado distribución del tiempo de permanencia);
  2. Mantenimiento de las condiciones cercanas al flujo del pistón;
  3. Número de Reynolds y entrada de energía;
  4. Diseño de elementos de mezclado en el reactor tubular.

35 1. Tiempo necesario para que los elementos del fluido pasen a través del reactor

40 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, el tiempo necesario para que el 90% de los elementos del fluido pase a través del reactor esta dentro del 20% del tiempo medio de permanencia del reactivo en el reactor.

45 Preferentemente, el tiempo necesario para que el 90% de los elementos del fluido pase a través del reactor está dentro del 15%, preferentemente dentro del 10% del tiempo medio de permanencia del reactivo en el reactor. Una persona experimentada será consciente como parte de su conocimiento general común de cómo determinar el tiempo medio de permanencia y la distribución del tiempo necesario para que los elementos del fluido pasen a través del reactor. Sin embargo, puede ser usado el siguiente método de medición de este parámetro.

50 Se proporcionan dos dispositivos de medición de la conductividad eléctrica. Uno se proporciona en un tubo justo antes de la entrada al reactor tubular. El segundo se proporciona en un tubo conectado desde la salida del reactor tubular. Para medir la distribución del tiempo de permanencia, se estableció un flujo estable de los reactivos en el reactor tubular.

El reactor tubular está provisto de medios de inyección para inyectar un volumen de prueba en el flujo a través del reactor tubular.

55 Un volumen de prueba comprende reactivos los cuales han sido bien mezclados, por ejemplo, pasándolos a través de una sección de tubería separada que comprende al menos un elemento mezclador estático, se inyecta dentro de un período 0.05-2 segundos.

60 La cantidad del volumen de prueba es tal que el volumen de prueba se extiende a través de toda la anchura del reactor tubular normal a la dirección del volumen de flujo. Después de un tiempo  $t = 0$ , el volumen de prueba pasa la primera sonda de conductividad. Después de un período  $t = r$ , el volumen de prueba pasa la segunda sonda de conductividad. El tiempo  $r$  se define como el tiempo de permanencia.

65 A medida que el volumen de prueba pasa la primera sonda de conductividad, se obtiene la variación de la conductividad con el tiempo, para obtener un pico, se registra la forma del cual es registrado. A medida que el volumen de prueba

5 pasa la segunda sonda de conductividad, se mide la variación de la conductividad con el tiempo, para obtener un segundo pico, la forma del segundo pico se registra. La forma del primer pico se resta usando un proceso matemático adecuado a partir de la forma del segundo pico. Como resultado, se obtiene una forma de pico que representa la dispersión del tiempo de permanencia. La distribución del tiempo de permanencia en una cierta porción del pico puede ser medida entonces.

10 El método de la sustracción matemática se conoce generalmente como deconvolución y se usa principalmente para separar los picos en los datos espectrales de superposición. En la presente invención, este proceso se puede usar para remover la dispersión (anchura) de un pico a partir de otro mediante una simple transformada de Fourier (por ejemplo, el sistema de Fourier proporcionado por Excel™).

Mantenimiento de las condiciones cercanas al flujo del pistón

15 La presente invención usa preferentemente las condiciones que se aproximan al flujo del pistón en el reactor tubular, las cuales pueden ser llamadas condiciones 'cercanas al flujo del pistón'. Esto se denomina a continuación como 'mantenimiento del flujo del pistón'. Preferentemente, el mantenimiento del pistón de flujo es de 80% o más.

Como se usa en la presente 'mantenimiento del flujo del pistón' se define mediante la siguiente prueba.

20 El mantenimiento del flujo del pistón se mide entre dos puntos definidos. Preferentemente los puntos definidos están sustancialmente cerca del extremo de entrada y cerca del extremo de salida del reactor tubular. Pueden estar ubicados afuera del reactor tubular.

25 El reactor tubular está provisto de dispositivos de medición de la conductividad eléctrica en los puntos definidos. La longitud entre los medidores de conductividad esta preferentemente al menos en el intervalo de 100 a 110% de la longitud del reactor tubular.

30 Para medir el mantenimiento del flujo del pistón, se establece por primera vez preferentemente un flujo estable de los reactivos dentro del reactor tubular.

35 En el momento definido como  $t = 0$ , una dosis medida de una solución molar de una sal (cloruro de sodio) se inyecta en el flujo. La cantidad de solución salina inyectada es preferentemente tal que es suficiente para definir una lámina de espesor relativamente estrecho (preferentemente de aproximadamente 1 cm), que se extiende preferentemente en la dirección normal a la dirección del flujo a través de todo el ancho del reactor tubular.

La anchura de la lámina de la solución de sal en el primer punto definido se mide por medición de la conductividad de salida desde el primer medidor de conductividad. Se mide la anchura total a la mitad del máximo del pico de conductividad.

40 La anchura de la lámina en el segundo punto definido a continuación, se mide además por la medición de la conductividad del segundo medidor de conductividad. Se mide la anchura total a la mitad del máximo del pico de conductividad.

45 El mantenimiento del flujo del pistón se define como la relación de la primera medición de la anchura de la lámina a la segunda medición de la anchura de la lámina.

Preferentemente, el mantenimiento del flujo del pistón es mayor que el 80%, más preferentemente mayor que 85% y más preferentemente mayor que el 90%.

50 Si el mantenimiento del flujo del pistón es mayor que 80%, el entremezclado de los productos de reacción de una parte del reactor tubular con reactivos de una etapa del flujo superior (comúnmente conocido como retro-mezclado) se mantiene a un nivel suficientemente bajo para permitir que la reacción de transesterificación proceda rápidamente a un alto nivel de conversión. Preferentemente, el nivel de conversión supera el 95%, con mayor preferencia es mayor que el 96.5%. El nivel de conversión se puede medir por la determinación de la cantidad de aceite natural que queda al final de la reacción como un porcentaje del aceite natural suministrado en, Q% y que representa la conversión como 100-Q%. Los inventores identificaron que, para optimizar el uso de la energía de mezclado, el calor, el catalizador, y el equipo, se requiere la reducción máxima en el retro mezclado para que se mantengan las relaciones estequiométricas tanto como sea posible.

60 Número de Reynolds y energía de entrada

Otra medida del mezclado aplicada en la presente invención es para especificar el número de Reynolds y la entrada de energía.

65 El número de Reynolds dado por la expresión:

$$Re = \rho V d / \mu.$$

- 5 Donde  $\rho$  = densidad media de los materiales (que se puede determinar por una persona experta en la técnica usando su conocimiento general común).  
 $V$  = velocidad media.  
 $d$  = diámetro hidráulico. Este se puede calcular por una persona experta en la técnica de una manera conocida a partir de su conocimiento general común
- 10  $\mu$  = viscosidad efectiva, que puede ser calculada por una persona experta en la técnica de acuerdo con su conocimiento general común, aproximando la mezcla de reactivos como una sola fase.
- Preferentemente, el número de Reynolds en la presente invención está en el intervalo de 200 a 10000, más preferentemente 500-6000.
- 15 La entrada de energía de mezclado se puede calcular multiplicando la caída de presión a través del reactor tubular por la relación del volumen de flujo. El grado de mezclado puede ser representado por la potencia por unidad de peso de los reactivos. Con la presente invención, la potencia por unidad de peso excede preferentemente de 0.5 W/kg, con mayor preferencia está en el intervalo de 1 W/kg a 10 W/kg, con mayor preferencia más de 3 W/kg y preferentemente menos de 8 W/kg.
- 20 Diseño del mezclador
- Se encontró que la presente invención permite un alto nivel de conversión (en un exceso del 95%) que debe alcanzarse en un período de tiempo el cual es menor a cinco minutos, preferentemente menor de dos minutos y con aceite de buena calidad, en menos de un minuto.
- 25 Se encontró que se puede usar un número de métodos y estructuras para asegurar que los reactivos pasen a lo largo del reactor tubular en condiciones transitorias o turbulentas de modo que los reactivos se mezclen en una dirección normal a la dirección del flujo de manera que el tiempo necesario para que el 90% de los elementos del fluido pase a través del reactor esté dentro del 20% del tiempo medio de permanencia del reactivo en el reactor.
- 30 Tales construcciones y métodos se pueden aplicar además para lograr el mantenimiento deseado del flujo del pistón flujo y la distribución del tiempo de permanencia.
- 35 En la presente invención los elementos de mezclado estático están presentes en el reactor tubular. Los elementos de mezclado estático están presentes dentro de secciones seleccionadas de la tubería requeridas para desarrollar operaciones de mezclado específicas necesarias durante la reacción.
- 40 Los elementos de mezclado estático son de un diseño el cual proporciona un elevado nivel de desviación del camino del flujo del fluido en una dirección normal al reactor tubular más que en la dirección paralela a la dirección del flujo a través del reactor tubular. Ellos se mezclan especialmente de manera radial a través del tubo.
- 45 Un diseño adecuado de un elemento de mezclador estático puede ser obtenido de Sultzer o Chemineer, y se seleccionan por su efecto sobre la distribución del tiempo de permanencia (dispersión) como una función de la longitud y de la unidad de longitud de costos capitales.
- Se encontró que algunos diseños de mezclador estático son menos dispersivos a elevados números de Reynolds. Con el objetivo de determinar un diseño adecuado del mezclador estático, se mide la variación de la distribución del tiempo de residencia versus la caída de presión (adecuadamente medida por la prueba descrita anteriormente). La caída de presión puede entonces ser multiplicada por la relación de flujo para obtener la entrada de energía de mezclado. En consecuencia, para una entrada de energía de mezclado dada, el diseño óptimo del mezclador puede ser seleccionado el cual proporcione una mínima dispersión.
- 50 Los elementos del mezclador estático están presentes en al menos una parte de la longitud del reactor tubular. Los elementos del mezclador estático están presentes en al menos el primer 20% de la longitud, mas preferentemente en al menos el primer 30% de la longitud. Los elementos del mezclador estático están presentes en al menos el último 30% de la longitud del reactor tubular.
- 55 Existe una porción del reactor tubular en la cual no hay elementos del mezclador. Esta porción es al menos un 20% y mas preferentemente al menos un 30% de la longitud del reactor. La porción del reactor tubular la cual no tiene elementos del mezclador se desplaza desde los extremos del mismo.
- 60

Preferentemente, el 30-40% de los mezcladores, por longitud, están en la primera parte del reactor tubular y 60-70% por longitud de los mezcladores estáticos están en la parte final del reactor tubular.

5 Se encontró que, en la primera etapa de la reacción, donde existe una gran cantidad de aceite natural sin reaccionar, es beneficioso un elevado grado de mezclado para obtener una elevada velocidad de reacción. En la sección media del proceso una porción sustancial del aceite natural se convierte a mono- y diglicéridos. Se ha encontrado que estos poseen propiedades surfactantes. Esto puede mejorar el mezclado de los reactivos en la parte media de la reacción. En la parte final de la reacción una proporción sustancial del aceite natural se convierte a ésteres de metilo y se ha encontrado que un mezclado adicional es beneficioso.

10 Preferentemente, sobre el 95%, más preferentemente sobre el 96.5% por peso del aceite natural es convertido en un paso simple a través del reactor tubular. Preferentemente, no hay un reactor de trans-esterificación adicional. Preferentemente, el tiempo de permanencia del reactante en el reactor tubular es de menos de cinco minutos, más preferentemente menor de 2.5 minutos, más preferentemente menor de dos minutos, y en algunos casos, algunas decenas de segundos.

#### Proceso de producción de biodiesel

20 El método y aparato de la presente invención preferentemente forman parte de un proceso para la producción de Biodiesel a partir de un cultivo para combustible. Tal proceso comprende típicamente las siguientes etapas:

25 a) El cultivo para combustible, típicamente en forma de semillas o frutos secos, (pero además puede ser sebo derivado de animales) es recibido. Opcionalmente, ellos se tratan mediante lavado, limpieza, clasificación, remoción de cuerpos extraños, etc.

b) se trituran las semillas o frutos secos. Esto puede llevarse a cabo en uno o más pasos en aparatos conocidos para las personas expertas en la técnica. El aceite natural se obtiene de las semillas o frutos secos triturados, por ejemplo, por presión.

30 c) Tratamiento con hexano. La persona experta en la técnica será consciente de las técnicas adecuadas para el tratamiento con hexano. Adecuadamente, el hexano se recicla.

d) Desgomado. Este es el proceso mediante el cual normalmente se eliminan fosfolípidos obtenidos a partir del material de la cáscara de las semillas o frutos secos. Típicamente, el aceite se calienta a una temperatura de reacción que está adecuadamente en el intervalo de 80-150°C, con mayor preferencia alrededor de 90-120°C. Se hace reaccionar a continuación con ácido fosfórico el cual polimeriza los fosfolípidos para formar sólidos que después se separan por gravedad. El aceite tratado se retira de la parte superior del tanque de separación. Los fosfolípidos polimerizados separados se remueven de la parte inferior del tanque y eliminados. Estos pueden ser quemados. El calor liberado por la combustión puede ser usado para calentar el proceso.

35 f) Esterificación de ácidos grasos libres. El aceite natural contiene típicamente una cierta cantidad de ácidos grasos libres no esterificados. Si este está presente durante la etapa de síntesis de biodiesel, este tiende a formar jabón con el catalizador alcalino lo cual introduce una impureza y afecta la reacción en la síntesis de biodiesel. Los ácidos grasos libres se convierten típicamente por esterificación con un alcohol de cadena corta para producir biodiesel. La esterificación puede llevarse a cabo con un alcohol de C1-C4, lineal o ramificado, más preferentemente metanol o etanol. Este proceso se lleva a cabo típicamente a una temperatura en el intervalo de 100-153°C, adecuadamente de aproximadamente 120-140°C.

45 Típicamente, se adicionará el ácido graso de cadena corta en un exceso sustancial con el fin de conducir esta reacción al completamiento. El exceso de alcohol de cadena corta se puede eliminar por evaporación. El alcohol de cadena corta condensado puede ser devuelto a una etapa anterior del proceso.

50 g) síntesis de biodiesel por transesterificación, de acuerdo con la invención  
h) separación. La separación se puede conseguir por cualquier medio convencional, por ejemplo, mediante separación por gravedad, por centrifugación o por ciclón, con o sin sistemas de coalescencia o dispositivos internos tales como vertederos, o dispositivos externos, tales como embalses (cámaras inferiores adicionales diseñadas para concentrar material de la fase pesada antes de la remoción).

55 Cualquiera o todos los dispositivos de separación de flujo descendente se pueden presurizar y operar a la misma presión del flujo descendente en el extremo del reactor tubular. Esto permitirá que la separación se produzca antes de que la presión del reactor restante se reduzca a niveles de operación del flujo descendente, a través de válvulas de caída de presión, en las fases ligera y pesada. La ventaja de esa disposición es que el exceso de energía que queda dentro del reactor (como presión) no se disipa a través de una válvula de caída de presión multifase. En consecuencia, se evita el mezclado del biodiesel, metanol y mezcla de glicerina por el proceso de caída de presión. Esto permite que se produzca la separación más rápida y eficientemente con un equipamiento de menor costo capital.

60 La glicerina separada del biodiesel se puede eliminar por cualquier medio adecuado, por ejemplo, puede ser quemada para proporcionar calor para los procesos descritos anteriormente.



- 5 Preferentemente, el aparato de la presente invención comprende parte de una planta que comprende al menos uno de los aparatos para el desgomado del aceite natural y un aparato para la esterificación de ácidos grasos libres, preferentemente ambos.
- Es preferible un calentador para calentar el aceite natural que se suministra al aparato de desgomado o al aparato para la esterificación de ácidos grasos libres.
- 10 Cuando están presentes tanto un aparato de desgomado y un aparato para la esterificación de ácidos grasos libres, el aceite natural se hace pasar primero preferentemente a través del aparato de desgomado.
- 15 Preferentemente, hay un medio de suministro, por ejemplo, una tubería, desde el aparato de desgomado hasta el aparato de síntesis de biodiesel de la presente invención o del aparato de desgomado hasta el aparato para la esterificación de ácidos grasos libres o desde el aparato para la esterificación de libre ácido graso al aparato de síntesis de biodiesel de la presente invención. Preferentemente, no hay ninguna etapa de enfriamiento intermedio en la cual la temperatura se reduce hasta cerca de la temperatura ambiente. De esta manera, la energía térmica entregada al aceite natural al comienzo del proceso puede ser retenida, reduciendo la energía térmica requerida para ser puesta en el aparato.
- 20 Debe ser notado que, cuando el ácido graso libre es eliminado después de la etapa de esterificación de ácidos grasos libres, el aceite natural se puede enfriar debido a la remoción del calor latente de vaporización del alcohol de cadena corta. Sin embargo, esto no está diseñado como una etapa de enfriamiento. Además, la temperatura del aceite natural no se reduce por este paso a la temperatura ambiente.
- 25 Cuando el alcohol de cadena corta se remueve por vaporización, el alcohol de cadena corta puede condensarse por separado y el calor latente de vaporización usado para calentar el aceite natural. Preferentemente, este se usa para calentar el aceite natural a partir de la temperatura ambiente. Se encontró que la transferencia de calor es más eficiente cuando la diferencia de temperatura entre el fluido caliente y el fluido frío es mayor.
- 30 Un calentamiento adicional puede ser necesario para la calentar del aceite natural que se enfrió por la remoción del alcohol de cadena corta libre, hasta la temperatura requerida en el aparato de síntesis de biodiesel.
- Un intercambiador de calor puede ser proporcionado para transferir calor desde el biodiesel que se preparó en el aparato de síntesis de biodiesel hasta el aceite natural que se suministra en el.
- 35 El alcohol de cadena corta que se condensa puede ser reutilizado en la etapa de esterificación de ácidos grasos libres.
- La presente invención será descrita en más detalle a modo de ejemplo solamente con referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:
- 40 La Figura 1 es una ilustración esquemática de un aparato para llevar a cabo el proceso de la presente invención. La Figura 2 es un plano esquemático de una planta para la síntesis de biodiesel a partir de una materia prima.
- 45 El aparato de la Figura 1 comprende un reactor tubular 10.
- Un aceite natural se suministra a través del tubo 20 desde una fuente (no mostrada) después de haber sido calentado opcionalmente.
- 50 El aceite se puede calentar hasta cualquier temperatura adecuada, por ejemplo, estar en exceso de 40°C, con mayor preferencia en exceso de 40°C y mas preferentemente en el intervalo de 45-130°C.
- El catalizador alcalino se suministra desde un tanque 30 y se mezcla en un mezclador 40 con el alcohol de cadena corta a partir de un tanque 50.
- 55 En una modalidad alternativa, el alcohol de cadena corta y el catalizador alcalino se pueden suministrar ya mezclados. El mezclador 40 comprende además una bomba para el suministro de la mezcla de alcohol de cadena corta y el catalizador alcalino bajo presión a través de un tubo 50 en el tubo 20. El tubo 50 termina en boquillas de chorro 51 dirigidas en general normal a la dirección del flujo a través de la tubo 20. Esto genera turbulencia en el tubo 20. La mezcla turbulenta de aceite natural, alcohol de cadena corta y el catalizador alcalino se suministra en el reactor tubular
- 60 10.
- Por lo menos en la primera parte, el reactor tubular 10 comprende elementos de mezclado 11 que son de una configuración tal que causan el mezclado en una dirección normal a la dirección del flujo (indicado por la flecha A) a través del reactor tubular 10 con preferencia al mezclado en una dirección paralela a la dirección del flujo A.

El reactor tubular 10 tiene un extremo de entrada 12 y un extremo de salida 13. En o muy cerca de los extremos de entrada y de salida 12 y 13, se proporcionan los medidores de conductividad 14 y 15, respectivamente.

5 Se proporcionan medios de dosificación 60 para medir el flujo del pistón y la distribución de tiempo de permanencia en el reactor tubular 10 entre los extremos de entrada y de salida 12 y 13.

En el extremo de salida 13, los productos de reacción que comprenden el biodiesel, glicerol y pequeñas cantidades de componentes sin reaccionar se suministran a un tratamiento adicional (no mostrado).

10

Un controlador 70 se proporciona para controlar y monitorear los resultados de los medidores de conductividad 14 y 15.

El dispositivo de dosificación 60 puede ser usado para inyectar en el flujo en la tubo 20 una cantidad de uno molar de cloruro sódico en una cantidad tal para formar una lámina de al menos un centímetro de ancho en la dirección normal a la dirección del flujo A.

15

Los dispositivos de conductividad 14 y 15 se pueden además usar en conjunto con el controlador 70 para medir el flujo del pistón y la distribución del tiempo de permanencia a través de la longitud del reactor por el método descrito anteriormente.

20

La Figura 2 es una vista esquemática de una planta completa para la síntesis de biodiesel a partir de materiales tales como frutos secos o semillas. Los frutos secos o semillas inicialmente se trituran y se prensan en una trituradora 101. Diseños adecuados de la trituradora o prensa se conocen por las personas expertas en la técnica. El material de semilla triturado y prensado es rechazado en 102 y se puede disponer, por ejemplo, para la quema para generar calor o como materia prima para los animales. La extracción con hexano se puede usar para mejorar aún más la recolección de aceite a partir de las semillas. Parcialmente tratado aceite natural crudo se suministra al intercambiador de calor 105. El intercambiador de calor 105 eleva la temperatura del aceite natural crudo parcialmente tratado a aproximadamente 100°C y este se suministra a una planta de desgomado.

25

Los diseños apropiados de un extractor con hexano serán conocidos por la persona experta en la técnica. Los diseños adecuados de planta de desgomado son conocidos por la persona experta en la técnica. En la planta de desgomado 106, el ácido fosfórico, almacenado en un tanque 107 se dosifica al aceite natural crudo calentado y parcialmente tratado para polimerizar los fosfolípidos los cuales son precipitados y se colectan en 108 para su disposición. El aceite natural con tratamiento secundario se recoge entonces en la parte superior del recipiente y se suministra a un segundo intercambiador de calor 109, donde la temperatura se eleva a 130°C. El aceite natural crudo con tratamiento secundario calentado se suministra a un recipiente de reacción 110. Además se suministra al recipiente de reacción metanol, almacenado en un recipiente 111 y un catalizador ácido mineral, almacenado en el recipiente 112. El ácido mineral cataliza la esterificación de ácidos grasos libres en el aceite natural crudo secundario para generar ésteres metílicos de los ácidos grasos (es decir, biodiesel) de manera que se elimina cualquier ácido graso libre.

30

35

El aceite natural crudo tratado final obtenido se suministra a un separador 113. Un exceso de metanol se usa en el reactor 110 para conducir la reacción de esterificación a un alto grado de completamiento. El metanol se elimina en el separador 113 como vapor.

40

El vapor es transferido por una línea 114 y condensado, el calor se usa en el intercambiador de calor 105 como se muestra esquemáticamente en la Figura 2. Se pueden usar otros arreglos para transferir el calor de condensación del metanol. Sin embargo, es beneficioso que el intercambio de calor para remoción del calor del metanol vaporizado se consiga poniendo en contacto este con el aceite natural crudo que está a temperatura ambiente. Debido a que estos tienen una gran diferencia de temperatura, el intercambio de calor es rápido y eficiente.

45

50

El aceite natural se enfría típicamente por la vaporización del metanol a alrededor de 50-60°C y necesita ser calentado de nuevo en un tercer intercambiador de calor 114, donde se calienta a una temperatura de 130°C. El aceite calentado se suministra a continuación a un reactor tubular 115 el cual es como se muestra en la Figura 1. Además, se muestran esquemáticamente el suministro del catalizador alcalino 116 y del metanol 117 de la Figura 1. Otros detalles del reactor tubular son como se muestra en la Figura 1 y no se describen en la presente.

55

Se obtiene una mezcla de biodiesel y glicerina en el reactor tubular 115 que se suministra entonces a un separador 116 donde la glicerina y el catalizador alcalino usado se separan y son rechazados hacia 117 para la eliminación, incineración (quemado) o reutilización según sea apropiado. Por último, se obtiene un biodiesel de alta calidad en 118.

60

Ejemplo (no de acuerdo a la invención)

Un flujo de aceite de girasol calentado a 80°C se suministra a un reactor tubular de 6 mm de diámetro a una velocidad de 30 litros/hora bajo una presión de manómetro de 4 bar.

## ES 2 425 371 T3

El reactor tubular está aislado pero no se calienta por separado. Este es de una longitud de 15 m. Elementos del mezclador Kenics™ KMX se colocan en el reactor y se llenan al 60% de la longitud del tubo.

- 5 Un suministro de KOH y metanol a temperatura ambiente se prepara y se suministra a presión en el flujo de aceite a través de boquillas que se extienden en ángulos rectos a la dirección del flujo del aceite para generar turbulencia.

La relación en masa de la velocidad de flujo del aceite de girasol a metanol es de 4:1.

- 10 El KOH se mezcla inicialmente con el metanol en una relación en peso de 24.5 g de KOH sólido a 1 litro de metanol seco.

El tiempo de retención de la mezcla de reacción es de 90 segundos.

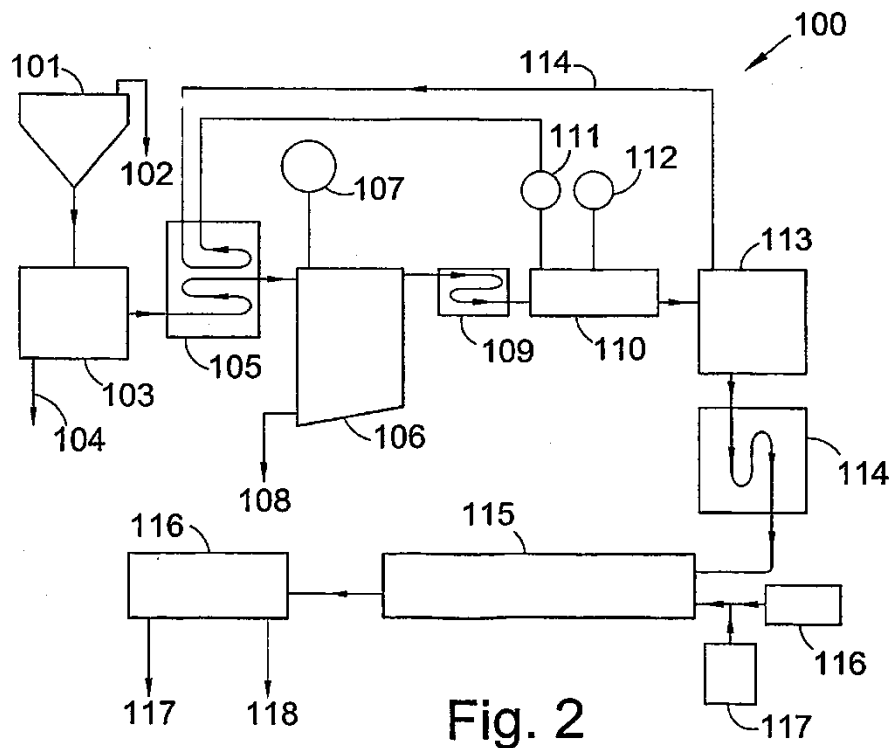
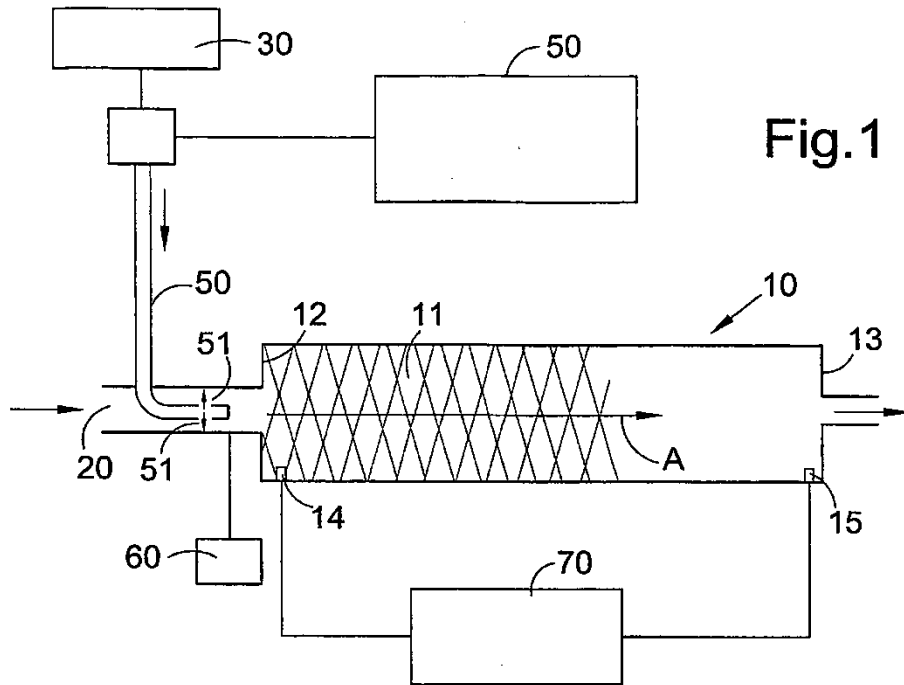
- 15 El mantenimiento del flujo del pistón tal como se mide por el método descrito anteriormente supera 90%.

El tiempo necesario para que el 90% de los elementos del fluido pase a través del reactor es menor que el 20% del tiempo medio de permanencia del reactivo en el reactor, determinado por el proceso descrito anteriormente.

- 20 Se obtiene más de un 96.5% de conversión a éster metílico (biodiesel).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la síntesis de biodiesel por reacción de un aceite natural con metanol en presencia de un catalizador alcalino, en el que una mezcla de aceite natural, metanol y el catalizador alcalino se suministra en una dirección a lo largo de un reactor tubular que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida a una velocidad suficiente de manera que el flujo es transitorio o turbulento, en donde la mezcla de aceite natural, metanol y catalizador alcalino es turbulenta cuando esta entra en el reactor tubular y en donde la turbulencia es generada por inyección de un flujo de metanol, opcionalmente con el catalizador alcalino disuelto en este, en el flujo del aceite natural a un ángulo a la dirección del flujo del aceite natural, en donde el reactor tubular tiene un diámetro en el intervalo de 6-200 mm y una longitud en el intervalo de 30 a 100 metros, y el reactor tubular incluye elementos de mezclado estático que están presentes para al menos el primer 20 % de la longitud del reactor tubular y para al menos el último 30 % de la longitud del reactor tubular, y en donde una porción del reactor tubular que comprende al menos el 20 % de la longitud del reactor tubular y es desplazado desde los extremos del mismo no tiene elementos de mezclado, tal que en la primera y última longitudes del reactor tubular los reactivos son mezclados en una dirección normal a la dirección del flujo de modo que los reactivos se mezclan en una dirección normal a la dirección del flujo en un grado mayor que en una dirección paralela a la dirección de flujo y de tal manera que el tiempo necesario para que el 90% de los elementos de fluido pasen a través del reactor esté dentro del 20% del tiempo medio de permanencia del reactivo en el reactor.
2. El método de la reivindicación 1, en donde los reactivos están bajo una presión en exceso de 0.5 bar manométricos, más preferentemente en el intervalo de 1-30 bar manométricos.
3. El método de cualquier reivindicación precedente, en donde la caída de presión a través del reactor tubular desde la entrada del flujo hasta la salida del flujo está en el intervalo 0.1 bar - 10 bar, más preferentemente 0.5 bar - 8 bar, y con mayor preferencia en el intervalo 3-7 bar.
4. El método de cualquier reivindicación precedente en donde la potencia por unidad de peso excede 0.5 W/kg, estando preferentemente en el intervalo 1 W/kg a 10W/kg, y más preferentemente en el intervalo 3 W/kg a 8 W/kg.
5. Un aparato para la síntesis de biodiesel por reacción de un aceite natural con metanol en presencia de un catalizador alcalino, que comprende un reactor tubular que tiene un extremo de entrada y un extremo de salida, y que tiene un diámetro en el intervalo de 6-200mm y una longitud en el intervalo de 30 a 100 metros, un suministro de aceite natural, un suministro de metanol y un suministro de catalizador alcalino, el suministro es arreglado para suministrar una mezcla de aceite natural, metanol y el catalizador alcalino en una dirección a lo largo del reactor tubular a una velocidad suficiente de manera que el flujo sea transicional o turbulento, se proporciona un generador de turbulencia, dicho generador de turbulencia comprende medios de inyección para inyectar un flujo de metanol, opcionalmente con el catalizador alcalino disuelto en el mismo, en el flujo del aceite natural, dichos medios de inyección incluyen boquillas de chorro construidas y colocadas para inyectar el flujo de metanol a un ángulo con la dirección del flujo del aceite natural, de manera que la mezcla de aceite natural, metanol y catalizador alcalino sea turbulenta cuando esta entra al reactor tubular, en donde elementos de mezclado estático se proporcionan para al menos el primer 20% de la longitud del reactor tubular y para al menos el último 30% de la longitud del reactor tubular, y ahí hay una porción del reactor tubular que comprende al menos 20% de la longitud del reactor y esta desplazada de los extremos del mismo y no tiene elementos de mezclado, de manera que en la primera y últimas longitudes del reactor tubular los reactivos se mezclan en una dirección normal a la dirección del flujo en un mayor grado que en una dirección paralela a la dirección del flujo y de manera que el tiempo necesario para que el 90% de los elementos del fluido pasen a través del reactor esté dentro del 20% del tiempo medio de permanencia del reactivo en el reactor.
6. El aparato de la reivindicación 5, en donde la longitud del reactor tubular está en el intervalo de 40 a 100 metros.
7. Una planta para la fabricación de biodiesel, que comprende un aparato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, conjuntamente con al menos uno de un aparato para desgomado del aceite natural y un aparato para la esterificación de ácidos grasos libres en el aceite natural.



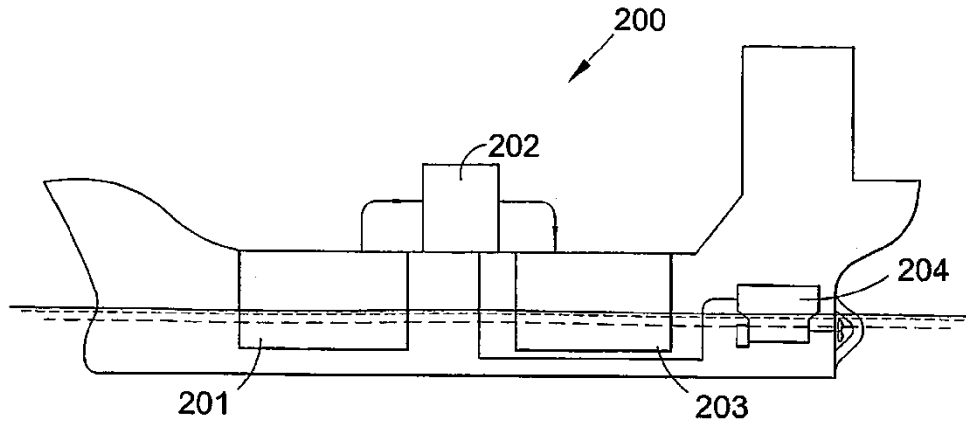


Fig.3

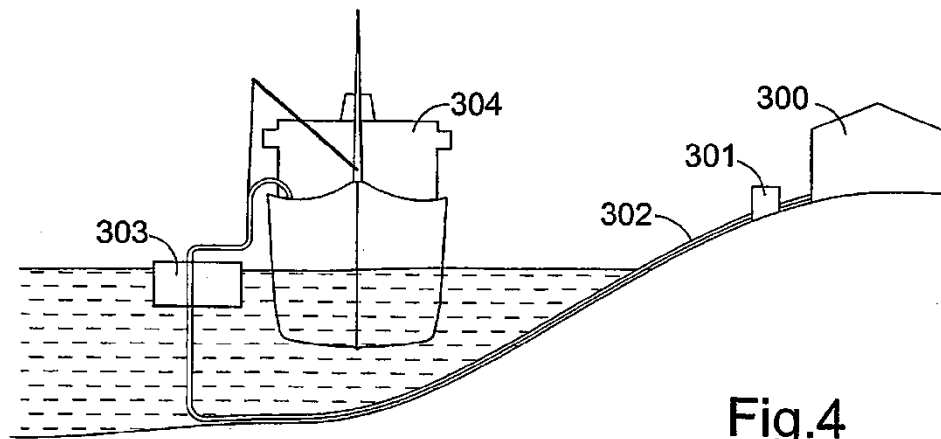


Fig.4