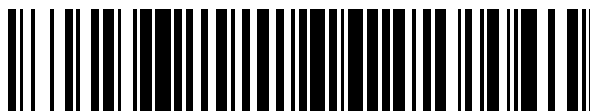


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 905**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/56** (2006.01)

**C11C 3/10** (2006.01)

**C07C 69/24** (2006.01)

**C07C 69/52** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2007** **E 07701102 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013** **EP 1981836**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos y uso de agentes para facilitar tal purificación**

30 Prioridad:

**12.01.2006 SE 0600050**

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

**18.11.2013**

73 Titular/es:

**ALFA LAVAL CORPORATE AB (100.0%)**  
**P.O. Box 73**  
**22100 Lund, SE**

72 Inventor/es:

**FRYKERÅS, DAVID y**  
**WARNQVIST, JAN**

74 Agente/Representante:

ES 2 429 905 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos y uso de agentes para facilitar tal purificación.

5 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere al uso de determinados agentes para facilitar la purificación de una disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos. La presente invención también se refiere a un procedimiento para la purificación de los ésteres alquílicos de ácidos grasos adecuados para su uso como biodiésel.

Antecedentes de la técnica

- 10 Se sabe que los ésteres alquílicos de ácidos grasos (ésteres monoalquílicos de ácidos grasos tales como ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos) derivados de aceites vegetales o grasas animales se usan como biodiésel. Los procedimientos conocidos para producir tales ésteres alquílicos de ácidos grasos comprenden transesterificación de los triglicéridos incluidos en aceites vegetales o grasas animales en presencia de un alcohol y un catalizador. Se conoce ampliamente en la técnica el uso de catalizadores tales como catalizadores ácidos o más comúnmente catalizadores de metales alcalinos, por ejemplo hidróxido de sodio y potasio o un alcóxido metálico tal como metóxido de sodio o potasio. De hecho, un alcóxido metálico es un compuesto formado por la reacción de un alcohol con un metal alcalino. En resumen, la reacción de transesterificación puede describirse en general tal como sigue:



- 20 Entre los aceites vegetales o las grasas animales que pueden usarse están aceite de coco, aceite de palma, aceite de semillas, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza y sebo. Alcoholes adecuados que pueden usarse son alcoholes arílicos tales como metanol, etanol, propanol y butanol. Debido a su bajo coste, polaridad y cadena corta, normalmente se usa metanol en la producción de biodiésel. Debido a su alta actividad, habitualmente se usa un catalizador alcalino tal como hidróxido de potasio a escala industrial.

- 25 Un procedimiento ampliamente conocido para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos comprende calentar, por ejemplo, un aceite vegetal hasta una temperatura de normalmente entre 30°C y 110°C. El procedimiento comprende además añadir un alcohol y un catalizador al aceite calentado. La reacción dará como resultado dos fases, una que incluye glicerol producido y la otra que incluye éster alquílico de ácidos grasos producido. Además, el procedimiento comprende eliminar la fase de glicerol producido de la fase de éster alquílico de ácidos grasos producido.

- 30 Los ésteres alquílicos de ácidos grasos producidos según procedimientos conocidos tal como los descritos anteriormente normalmente comprenden niveles demasiados altos de impurezas para cumplir con las normas reguladoras sobre ésteres alquílicos de ácidos grasos, por ejemplo la norma europea EN-14214 para ésteres metílicos de ácidos grasos, que limita especialmente las impurezas que se originan de los metales K, Na, Mg y Ca. Por consiguiente, hay una necesidad de purificación de los ésteres alquílicos de ácidos grasos producidos. Los procedimientos conocidos para la purificación incluyen etapas de neutralización y lavado con agua, que eliminarán por lavado las impurezas y producirán éster alquílico de ácidos grasos que cumple con las normas reguladoras y por tanto puede usarse como biodiésel. Tras cada etapa de lavado, el agua puede separarse de los ésteres alquílicos de ácidos grasos mediante cualquier método conocido en la técnica tal como esperar que la mezcla se asiente en dos fases y después de esto drenar la fase acuosa, o mediante centrifugación de la mezcla. La cantidad total de agua usada puede oscilar normalmente entre el 20 y el 100% de agua del volumen producido de ésteres alquílicos de ácidos grasos. Tras completarse la purificación, deben eliminarse las trazas de agua comprendidas en los ésteres alquílicos de ácidos grasos, por ejemplo, recalentando los ésteres alquílicos de ácidos grasos. Además, el agua normalmente contiene impurezas que a su vez son necesarias eliminar, por ejemplo filtrando el agua y/o haciendo pasar el agua a través de un medio de intercambio iónico. Entonces el agua puede reutilizarse o simplemente tratarse como agua residual.

- 45 Un inconveniente con los procedimientos conocidos para la purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos usando agua es que es difícil reducir la cantidad de impurezas metálicas, por ejemplo impurezas de calcio y magnesio, hasta niveles que cumplan con las normas reguladoras sobre ésteres alquílicos de ácidos grasos, incluso cuando se usa una gran cantidad de agua para la purificación. Otro inconveniente con los procedimientos conocidos de purificación de los ésteres alquílicos de ácidos grasos que usan agua es que la fabricación de biodiésel, por ejemplo, requiere un alto consumo de energía y consume mucho tiempo y es costoso, puesto que el procedimiento, por ejemplo, requiere una gran cantidad de agua para la purificación, que a su vez es necesario purificar.

50 En el documento JP 2004/307608 se usa cloruro de polialuminio para la purificación de una disolución de éster alquílico de ácidos grasos a partir de glicerina. Sin embargo, este procedimiento requiere una cantidad eficaz de agua del 10% al 60% en peso o más con respecto a la disolución orgánica.

El documento WO 99/44977 muestra un procedimiento para eliminar contaminantes de azufre y jabón de ésteres de ácido carboxílico. El procedimiento comprende poner en contacto el éster carboxílico con una base acuosa, tal como hidróxido de potasio o sodio acuoso a una temperatura de desde aproximadamente 225°F hasta aproximadamente 280°F. Entonces se elimina el agua y se purifica el éster bruto seco agitándolo junto con un absorbente tal como gel de sílice o hidrogel de sílice, y después de esto se separa el absorbente del éster purificado.

En el documento WO 2005/037969 A2 se muestra un método para la purificación de biodiésel que usa menos del 5% de agua en peso. La disolución de éster de ácidos grasos se purifica de impurezas añadiendo un agente adsorbente, tal como silicato de magnesio, a la disolución.

#### Resumen de la invención

En vista de los aspectos mencionados anteriormente de los procedimientos conocidos, un objeto de la presente invención es proporcionar un uso de determinados agentes así como un procedimiento para la purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos, que eliminan total o parcialmente los inconvenientes de las técnicas conocidas y que permiten una producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos que es fácil manejar dando como resultado ésteres alquílicos de ácidos grasos de alta calidad adecuados para su uso como biodiésel.

La invención se define mediante las reivindicaciones independientes. Las realizaciones resultan evidentes a partir de las reivindicaciones dependientes y a partir de la siguiente descripción y ejemplos.

Según un primer aspecto, se proporciona un uso de un agente floculante y secuestrante como agente que facilita la purificación de una disolución orgánica que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica es igual o inferior al 5% en peso, siendo el pH en la disolución orgánica de 9 a 12, y en el que el agente floculante y secuestrante se selecciona del grupo que consiste en coagulantes de polialuminio.

Por "agente floculante y secuestrante" quiere decirse un reactivo, habitualmente un polielectrolito, añadido a una suspensión para unir partículas finas para formar flóculos. Además, el término incluye un agente que puede formar varios enlaces a un ion metálico, tal como calcio y magnesio. Además, el término también se refiere a un agente que forma una fase acuosa dentro de una disolución orgánica, fase que también atrae los iones.

Por "disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos" se entiende una fase que comprende principalmente dichos ésteres alquílicos de ácidos grasos, pero también pequeñas cantidades de impurezas tales como los reactivos y productos del procedimiento de transesterificación de triglicéridos, por ejemplo jabón, e iones y sales de metales.

El uso de un agente floculante y secuestrante facilita la eliminación de impurezas tales como impurezas de calcio, magnesio, potasio y sodio. Además, el tratamiento con este agente floculante y secuestrante no afectará al índice de acidez del producto, por ejemplo medido como ácidos grasos libres y como otra acidez, cuando se añade y se elimina de manera apropiada. El índice de acidez de los ésteres metílicos de ácidos grasos libres, por ejemplo, según la norma EN 14214 se limita a 0,5 mg de KOH/kg de aceite (para una discusión adicional véase a continuación).

El uso de coagulantes de polialuminio facilita en gran medida un procedimiento en el que deben eliminarse impurezas, tales como impurezas de calcio, magnesio, potasio y sodio, incluso del entorno no polar de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos.

En una realización, el agente floculante y secuestrante es hidroxiclورو de polialuminio.

El hidroxiclورو de polialuminio facilita en gran medida la eliminación de impurezas en el entorno no polar de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos, atrayendo iones metálicos tales como iones calcio y magnesio. Además, el hidroxiclورو de polialuminio también forma una fase acuosa dentro de la disolución orgánica, fase que también atrae iones tales como iones sodio y potasio. Además, los iones clورو ayudan en la eliminación de iones tales como sodio y potasio.

En una realización, la disolución orgánica es esencialmente anhidra.

El término "esencialmente anhidro" debe entenderse en el contexto de que no está presente una cantidad eficaz de agua libre en la disolución orgánica. Una cantidad eficaz es la cantidad que es suficiente para lograr una reducción notable en las impurezas según los procedimientos de purificación conocidos que usan agua para eliminar por lavado impurezas sin adición del agente floculante y secuestrante. Las cantidades de agua de las que se conoce que son eficaces en tales procedimientos superan el 10% (en peso), normalmente alrededor del 10 al 60% (en peso) con respecto a la disolución orgánica. En su definición estricta, el término significa que no es necesaria agua libre para la purificación y por tanto no se añade a la disolución orgánica durante un procedimiento de purificación que usa el agente floculante y secuestrante. Esto significa que la única agua presente en cualquier momento durante el procedimiento de purificación es el agua que permanece del tratamiento anterior tal como un procedimiento de transesterificación, y adiciones de compuestos durante la purificación. La adición de un agente floculante y secuestrante se

suma al contenido en agua, adición que depende de la cantidad de agente añadida. En alguna medida, pequeñas cantidades de agua, por ejemplo menos de 1000 ppm en peso, ayudarán en la creación de una fase dentro de la disolución orgánica, fase que atrae iones tales como iones sodio y potasio. Pero, usar cantidades demasiado altas de agua junto con el agente floculante y secuestrante podría afectar a la purificación de la disolución orgánica de manera negativa, es decir el agente floculante y secuestrante no facilitará la eliminación de impurezas.

No obstante, en una realización preferida el contenido máximo en agua de la disolución orgánica puede ser de hasta el 5% (p/p). En una realización más preferida, el contenido máximo en agua de la disolución orgánica puede ser de hasta el 4,5, el 4,0, el 3,5, el 3,0, el 2,5, el 2,0, el 1,5, el 1,0, el 0,5, el 0,43 o el 0,10% (p/p). En una realización más preferida, el contenido en agua es de 100 a 1000 ppm (p/p), e incluso más preferiblemente 500 ppm. Cada una de estas realizaciones permitirá pequeñas cantidades siempre que el contenido total en agua esté bastante por debajo de una cantidad eficaz de agua tal como se mencionó anteriormente, y que la purificación no se vea afectada de manera negativa.

Según un segundo aspecto, se proporciona un procedimiento para la purificación de una disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos adecuados para su uso como biodiésel, que comprende:

- añadir un agente floculante y secuestrante, que se selecciona del grupo que consiste en coagulantes de polialuminio, a la disolución orgánica para facilitar la purificación, cuando el pH en la disolución orgánica es de 9 a 12, y

- eliminar una parte de la disolución orgánica, parte que comprende el agente floculante y secuestrante e impurezas.

Un procedimiento de ese tipo para la purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos hace posible reducir la cantidad de impurezas metálicas, por ejemplo impurezas de calcio y magnesio, hasta niveles que cumplen con las normas reguladoras sobre ésteres alquílicos de ácidos grasos.

En una realización del procedimiento, la eliminación de la parte de la disolución orgánica comprende una etapa de centrifugación de la disolución orgánica para eliminar el agente floculante y secuestrante junto con las impurezas, que son sólidas, polares y/o tienen densidades diferentes a las de los ésteres alquílicos de ácidos grasos.

Un procedimiento de ese tipo permitirá menos consumo de energía y consume menos tiempo y es menos costoso, en comparación con los procedimientos conocidos que usan agua para purificar la disolución orgánica. Además, la eficiencia del procedimiento es fácil de controlar y el procedimiento demandará muy poca monitorización. Además, el procedimiento puede lograr un sistema con bajo contenido en agua durante todo el procedimiento. Un procedimiento de ese tipo no requiere agua para purificación, que a su vez es necesario purificar. Además, el procedimiento produce una alta cantidad de ésteres alquílicos de ácidos grasos purificados que son adecuados para su uso como biodiésel. Un procedimiento de ese tipo también permitirá la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos sin la necesidad de una neutralización separada con, por ejemplo, una disolución acética. Dentro de la norma europea (véase anteriormente) hay un requisito para la limitación del índice de acidez, que incluye ácidos tanto minerales como grasos libres en el biodiésel. El valor máximo es de 0,5 expresado como mg de KOH/g de biodiésel. No hay ningún requisito para el valor de pH en el biodiésel, pero se asume la necesidad de neutralizar para crear sales metálicas como subproducto de la neutralización. Como ejemplo, cuando se producen ésteres metílicos de ácidos grasos usando metanol y álcali, la disolución orgánica puede contener niveles más bien altos de álcali, lo que a su vez conduce a un pH de hasta aproximadamente 11. En procedimientos conocidos, debe añadirse una disolución acética al material.

En una realización del procedimiento, la centrifugación se realiza a baja presión con el fin de eliminar el agua de la disolución orgánica.

En una realización del procedimiento, esencialmente no se añade agua a la disolución orgánica durante el procedimiento para eliminar impurezas.

La expresión "esencialmente no se añade agua" debe entenderse en el contexto del término "esencialmente anhidro" tal como se comentó anteriormente, es decir el procedimiento comprende que la purificación se realice en ausencia de una cantidad eficaz de agua libre.

Según una realización, el contenido en agua de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos durante todo el procedimiento puede ser de hasta el 5% (p/p). En una realización más preferida, el contenido máximo en agua de la disolución orgánica durante todo el procedimiento puede ser de hasta el 4,5, el 4,0, el 3,5, el 3,0, el 2,5, el 2,0, el 1,5, el 1,0, el 0,5, el 0,43 o el 0,10% (p/p). En una realización más preferida, el contenido en agua es de 100 a 1000 ppm (p/p), e incluso más preferiblemente de 500 ppm. Cada una de estas realizaciones permitirá pequeñas cantidades de agua siempre que el contenido total en agua esté bastante por debajo de una cantidad eficaz de agua tal como se mencionó anteriormente, y que la purificación no se vea afectada de manera negativa.

En una realización del procedimiento, las impurezas comprenden glicerol, jabón, ácido graso libre y/o impurezas metálicas.

El procedimiento para la purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos hace posible reducir la cantidad de tales impurezas.

En una realización del procedimiento, las impurezas metálicas se originan de metales que comprenden calcio, magnesio, potasio y/o sodio.

- 5 El procedimiento para la purificación de ésteres alquílicos de ácidos grasos hace especialmente posible reducir la cantidad de tales impurezas metálicas, e incluso reducir las cantidades de las impurezas metálicas en el producto final que va a usarse como biodiésel, para cumplir con las normas reguladoras.

En una realización, el agente floculante y secuestrante es hidroxiclورو de polialuminio.

- 10 Los procedimientos y el uso según los diferentes aspectos de la invención se describirán ahora en más detalle con referencia a realizaciones y ejemplos.

#### Descripción detallada de la invención y realizaciones

- 15 La invención se refiere al uso de un agente floculante y secuestrante como agente que facilita la purificación de una disolución orgánica que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos, en particular ésteres monoalquílicos de ácidos grasos largos que son adecuados para su uso como biodiésel. En un aspecto, la invención también se refiere a un procedimiento para la purificación de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos. El procedimiento hace uso de un agente floculante y secuestrante para facilitar la purificación, y eliminar una parte de la disolución orgánica, parte que comprende el agente floculante y secuestrante e impurezas.

- 20 La disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos que va a purificarse es un producto de aceites vegetales o grasas animales. En una realización, los aceites o grasas usados son grasas o aceites recién refinados, lo que significa que los aceites o grasas nunca se han usado. En otra realización, los aceites y grasas usados son grasas y aceites brutos reutilizados tales como aceites que se han usado como aceites para freír. Ejemplos de aceites vegetales recién refinados o reutilizados, son aceite de coco, aceite de palma, aceite de oliva, aceite de girasol, aceite de soja y aceite de colza.

- 25 La disolución orgánica para la purificación puede producirse según procedimientos conocidos en la técnica. Ejemplos de tales procedimientos son aquéllos que comprenden o bien catalizadores ácidos o básicos. Ejemplos de tales catalizadores son los hidróxidos de sodio y potasio, alcóxidos de sodio y potasio así como ácidos acéticos y sulfúricos anhidros. En un procedimiento de ésteres alquílicos de ácidos grasos, tales como ésteres metílicos de ácidos grasos, es deseable lograr un sistema con bajo contenido en agua durante todo el procedimiento. Un sistema de ese tipo inhabilitará la producción de agua de procedimiento, aumentará el rendimiento producido de ésteres alquílicos de ácidos grasos, y disminuirá la producción de subproductos tales como jabones. El producto final que va a usarse como biodiésel debe contener preferiblemente menos de 500 ppm de agua. Por consiguiente, es deseable usar catalizadores que no producen, o que producen cantidades muy pequeñas de agua durante la preparación o adición de los mismos. Un ejemplo de un catalizador en este contexto es el metóxido de sodio o potasio, que a su vez puede formarse mediante la reacción de metanol con sodio o potasio. Un ejemplo de un procedimiento para producir ésteres metílicos de ácido graso comprende calentar un aceite vegetal hasta una temperatura de normalmente entre 30°C y 110°C, dependiendo del aceite usado, por ejemplo de 80 a 90°C cuando se usa aceite de cocina usado, 50°C cuando se usa aceite de colza y ligeramente inferior cuando se usan aceites más insaturados. El procedimiento comprende además añadir metanol y metóxido de potasio o sodio al aceite calentado. Las cantidades de metóxido de potasio o sodio y metanol añadidas dependen de, por ejemplo, la cantidad de ácido graso libre presente en el aceite y el peso molecular promedio del aceite, cada uno de los cuales puede decidirse tal como conocen los expertos en la técnica. El metanol se añade habitualmente en exceso. La reacción dará como resultado dos fases, una que incluye glicerol producido y la otra que incluye ésteres metílicos de ácidos grasos producidos. Además, el procedimiento comprende eliminar la fase de glicerol producido, que constituye normalmente de manera aproximada del 15 al 20% (p/p) de las dos fases, de la fase de éster metílico producido, por ejemplo mediante gravedad o centrifugación en dos fases. Además, el metanol se elimina mediante evaporación con la ayuda de subpresión o con una temperatura por encima del punto de ebullición del metanol. Este procedimiento producirá una disolución orgánica que comprende hasta el 99% (p/p) de ésteres metílicos de ácidos grasos, disolución orgánica que es necesario purificar según la invención.

- 50 Volviendo ahora a un aspecto de la invención, en el que el agente floculante y secuestrante se usa para ayudar en la separación de impurezas de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos, se encontró sorprendentemente que el uso de un agente floculante y secuestrante es útil en los entornos casi no polares de la disolución orgánica para atraer iones metálicos de diversos tipos. Además, se encontró que el agente floculante y secuestrante ayuda en la separación de impurezas distintas de iones metálicos de la disolución orgánica, tales como ácidos grasos libres, jabón y glicerol, que son polares en comparación con la disolución orgánica. Tales agentes floculantes y secuestrantes son coagulantes de polialuminio. Los coagulantes de polialuminio tienen una estructura polimérica, y se sabe que son solubles en agua. La longitud de la cadena polimerizada, el peso molecular y el número de cargas iónicas se determinan mediante el grado de polimerización. Tras la hidrólisis, se forman diversas especies mono y poliméricas. Estos agentes secuestrantes altamente polimerizados incluyen, por ejemplo: cloruro de polialuminio,

hidroxicloruro de aluminio e hidroxicloruro de polialuminio; comercializados como, por ejemplo, Ekoflock 54 y Swe-flock 10. Las ventajas de usar coagulantes de polialuminio son, por ejemplo, que son baratos, no carcinogénicos y que también atraerán los iones sodio y potasio en una disolución de cloruro.

5 El agente floculante y secuestrante junto con las impurezas puede separarse y eliminarse de la disolución orgánica mediante métodos tales como centrifugación y filtración o sólo por gravedad dejando que la mezcla se asiente en dos fases, o mediante cualquier otro medio mecánico que conozcan los expertos en la técnica. En una realización preferida, las impurezas se separan y se eliminan mediante al menos una etapa de centrifugación.

10 En una realización, se usa hidroxicloruro de polialuminio como agente floculante y secuestrante, que se conoce como agente secuestrante satisfactorio en agua para iones metálicos, tales como calcio y magnesio. Se encontró que el agente secuestrante hidroxicloruro de polialuminio es útil en el entorno no polar de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos, atrayendo iones metálicos tales como iones calcio y magnesio. Además, el hidroxi-cloruro de polialuminio también forma una fase acuosa dentro de la disolución orgánica, fase que también atrae io-  
15 nes tales como iones sodio y potasio. Por consiguiente, incluso si menos del 100% de los iones tales como iones calcio y magnesio se secuestran por el agente floculante y secuestrante, un nivel suficiente de los iones restantes podrá entrar en la fase acuosa. Debe observarse que las trazas de "contenido en agua" aumentan en la disolución orgánica tras la adición de hidroxicloruro de polialuminio que mediante su adición libera hasta 1000 ppm (p/p) de agua a la disolución orgánica, dependiendo de la cantidad de hidroxicloruro de polialuminio añadido.

20 En una realización, el agente floculante y secuestrante se añade cuando el pH en la disolución orgánica es de 9 a 12. Preferiblemente, el pH es de 10-11. Por consiguiente, el agente floculante y secuestrante se añade preferible-mente poco después de completarse el procedimiento de transesterificación y de que se hayan eliminado el metanol y glicerol, puesto que el pH es alto, aproximadamente de 10,3 a 10,5, y que el pH disminuirá en el tiempo.

25 En una realización preferida, la disolución orgánica es esencialmente anhidra cuando se añade el agente floculante y secuestrante, lo que significa que no está presente una cantidad eficaz de agua libre en la disolución orgánica. Una cantidad eficaz es la cantidad que es suficiente para lograr una reducción notable en las impurezas según los procedimientos de purificación conocidos que usan agua para eliminar por lavado impurezas sin adición del agente floculante y secuestrante. Las cantidades de agua de las que se conoce que son eficaces en tales procedimientos superan el 10% (en peso), normalmente de manera aproximada del 10 al 60% (en peso) con respecto a la disolución orgánica. En su definición estricta, el término significa que no es necesaria agua libre para la purificación y por tanto  
30 no se añade a la disolución orgánica durante un procedimiento de purificación que usa el agente floculante y secues-trante. Esto significa que la única agua presente en cualquier momento durante tal procedimiento de purificación es el agua que permanece del tratamiento anterior tal como un procedimiento de transesterificación, y adiciones de compuestos durante la purificación. La adición de un agente floculante y secuestrante se suma al contenido en agua, adición que depende de la cantidad añadida de agente. En cierta medida, pequeñas cantidades de agua, por ejem-  
35 plo menos de 1000 ppm en peso, ayudarán en la creación de una fase dentro de la disolución orgánica, fase que atrae iones tales como iones sodio y potasio. Pero, usar cantidades demasiado altas de agua junto con el agente floculante y secuestrante podría afectar a la purificación de la disolución orgánica de manera negativa, es decir el agente floculante y secuestrante no facilitará la eliminación de impurezas tal como se ejemplificará mediante los ejemplos comparativos 7 a 10.

40 No obstante, en una realización el contenido máximo en agua de la disolución orgánica puede ser de hasta el 5% (p/p). En una realización más preferida el contenido máximo en agua de la disolución orgánica puede ser de hasta el 4,5, el 4,0, el 3,5, el 3,0, el 2,5, el 2,0, el 1,5, el 1,0, el 0,5, el 0,43 o el 0,10% (p/p). En una realización más preferida, el contenido en agua es aproximadamente de 100 a 1000 ppm (p/p), e incluso de manera más preferible aproxima-damente de 500 ppm. Cada una de estas realizaciones permitirá cantidades pequeñas de agua siempre que el con-tenido total en agua esté bastante por debajo de una cantidad eficaz de agua tal como se mencionó anteriormente, y  
45 que la purificación no se vea afectada de manera negativa. La concentración de agua del producto final que va a usarse como biodiésel debe cumplir con las normas reguladoras, y ser igual o inferior a 500 ppm (p/p).

Según un aspecto de la invención, se proporciona el procedimiento para la purificación de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos. El procedimiento comprende una etapa de añadir un agente floculante y secues-trante a la disolución orgánica para facilitar la purificación. Además, el procedimiento comprende una etapa de elimi-  
50 nar una parte de la disolución orgánica, parte que comprende el agente floculante y secuestrante e impurezas.

En una realización del procedimiento, la etapa de eliminar una parte de la disolución orgánica comprende una etapa de centrifugación para reducir la cantidad de impurezas y agente floculante y secuestrante en la disolución orgánica. Un ejemplo de una centrifuga es una centrifuga con un recipiente cerrado, por ejemplo el modelo FM600 de Mann-Hummel, que se acciona por y se hace funcionar bajo flujo continuo del medio que va a separarse. La entrada de la  
55 centrifuga puede conectarse a un recipiente/tanque de mezclado y una bomba, y la salida para la disolución purifi-cada también puede conectarse a su vez a dicho recipiente/tanque.

Se observa que puede usarse cualquier centrifuga adecuada tal como conozcan los expertos en la técnica. Durante la centrifugación, de la disolución orgánica se separan y se eliminan compuestos que son sólidos, polares y/o tienen densidades diferentes a las de los ésteres alquílicos de ácidos grasos, tal como el agente floculante y secuestrante e

impurezas. La cantidad total de impurezas puede constituir aproximadamente del 1 al 5% (p/p) de la disolución orgánica. Ejemplos de tales compuestos son impurezas tales como sales e iones de metales, ácidos grasos libres, glicerol y jabón. En una realización, usando una centrífuga de recipiente (por ejemplo el modelo FM600 de Mann-Hummel), una parte que comprende ácidos grasos libres, glicerol y jabón junto con el agente floculante y secuestrante crea una fase en el recipiente, fase que es polar en comparación con la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos y que se drena tras la centrifugación. Los iones metálicos también se ubican en esta parte y por tanto se eliminan simultáneamente. En una realización de trabajo, la centrifugación se realiza usando la centrífuga de recipiente de modelo FM600 (Mann-Hummel) a aproximadamente 4200 rpm durante seis horas bajo flujo de recirculación continuo. En una realización, la centrifugación se realiza a baja presión, por ejemplo -0,9 bares. Se mostró que la baja presión proporciona, por ejemplo, una reducción del contenido en agua, siendo el contenido final en agua en la disolución orgánica inferior a 500 ppm. La cantidad de impurezas, por ejemplo, puede reducirse desde aproximadamente el 5% al 1% (p/p) de la disolución orgánica. Normalmente, la parte drenada de la centrífuga constituye aproximadamente el 1,1% (p/p) en comparación con el peso del lote inicial. El uso de un agente floculante y secuestrante tal como hidroxiclورو de polialuminio en combinación con la separación mediante centrifugación reduce en gran medida la cantidad de impurezas en la disolución orgánica. La cantidad de agente floculante y secuestrante añadido depende de los niveles iniciales de impurezas. Pueden añadirse niveles saturados, e incluso en exceso, según se calcule a partir de la cantidad inicial de impurezas, siendo el cálculo evidente para los expertos en la técnica. La cantidad típica está por encima del 0,5% (p/p), en particular del 0,5 al 2,5% (p/p), de la disolución orgánica que va a purificarse.

La disolución orgánica purificada debe cumplir con las normas reguladoras, por ejemplo la norma europea EN-14214. En esta norma se expresan las siguientes limitaciones: 5 mg/kg para potasio más sodio y 5 mg/kg para calcio y magnesio. Ejemplos de valores antes de la purificación y después de la purificación usando un procedimiento que comprende tanto la centrifugación como la adición de hidroxiclورو de polialuminio son, tal como se muestra en la parte experimental, para calcio más magnesio de 11 a 14 y de 0,3 a 2,2, respectivamente, y para sodio y potasio de 440 a 100 y de 3,9 a 4,1, respectivamente.

Tal como se comentó anteriormente, una realización del procedimiento comprende que esencialmente no se añada agua durante el procedimiento. Tal como resultará evidente a partir de la parte experimental, el agua puede incluso afectar a la purificación de manera negativa.

En una realización, la adición del agente floculante y secuestrante a la disolución orgánica se realiza antes de que se produzca cualquier centrifugación. La adición va seguida por al menos una etapa de centrifugación para eliminar las impurezas junto con el agente floculante y secuestrante. Este método no requiere o requiere muy poca supervisión por el operario, pudiendo realizarse la purificación con sólo una etapa de eliminación de impurezas.

En otra realización, se somete la disolución orgánica a al menos una etapa de centrifugación antes de que se produzca cualquier adición del agente floculante y secuestrante y etapas adicionales de eliminación de impurezas. La ventaja con este método es permitir que se eliminen previamente impurezas, en particular jabón y glicerol en forma casi pura, antes de añadir el agente floculante y secuestrante, y después de esto etapas de centrifugación.

Según un aspecto adicional de la invención, se proporciona un procedimiento para producir una disolución orgánica que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos, en particular ésteres monoalquílicos de ácidos grasos largos que son adecuados para su uso como biodiésel. El procedimiento comprende producir la disolución orgánica que va a purificarse tal como se comentó anteriormente, y purificar esta disolución orgánica según los aspectos de la invención con respecto a la purificación.

### Ejemplos

La invención se ilustrará ahora adicionalmente a través de la enumeración no limitativa de experimentos realizados de acuerdo con la misma. En estos experimentos, se sometieron a prueba los aspectos de purificación con o sin adición de un agente floculante y secuestrante así como diferentes concentraciones del mismo.

### Ejemplos 1 a 6

#### Procedimientos experimentales

Cada uno de los experimentos de los ejemplos 1 a 6 se basó en un lote de disolución orgánica de ésteres metílicos de ácidos grasos producidos usando una realización del procedimiento descrito anteriormente para la transesterificación, usándose metóxido de sodio o potasio como catalizador así como metanol como alcohol. El catalizador añadido fue para metilato de potasio el 0,64% en peso de la disolución orgánica, y para metilato de sodio el 0,45% en peso. Se añadió metanol en un exceso estequiométrico del 50% en peso. Tras completarse la transesterificación, se drenó la fase de glicerol y se eliminó el exceso de metanol a baja presión (-0,9 bares) para dejar un lote restante de la disolución orgánica para la purificación. El tamaño del lote para cada experimento fue de aproximadamente 3000 kg.

Condiciones experimentales para la purificación

Para todos los experimentos, se realizó la centrifugación usando una centrífuga de recipiente (modelo FM600 de Mann-Hummel) a 4.200 rpm durante seis horas a 55°C a baja presión (-0,9 bares).

5 Se usó hidroxiclورو de polialuminio (n.º de cat. 1327-41-9, Eka Nobel) como agente floculante y secuestrante. La cantidad añadida fue de desde el 0 hasta el 2,25% en peso de la disolución orgánica.

Se añadió hidroxiclورو de polialuminio siguiendo el procedimiento de transesterificación y tras haber eliminado el glicerol y el exceso de metanol, cuando el pH aún es alto, se determinó que el pH era aproximadamente de 10,3 a 10,5.

Análisis del contenido en metal

10 Se determinaron los niveles de metal para Mg, Ca, Na y K con análisis de ICP (plasma de acoplamiento inductivo con argón) usando un instrumento de Spectro GmbH. Se realizaron los análisis basándose en los métodos convencionales descritos por las normas: ASTM D 4951-96, ASTM 5708-95a, ASTM 5185-95, DIN 51390-4, DIN 51391-3 y DIN 51790-6, por lo cual se usaron las líneas espectrales 183,801/393,366, 285,213, 589,592 y 766,490 nm para determinar las concentraciones de contenido en metal para Ca, Mg, Na y K, respectivamente, determinación de concentraciones que resulta evidente para el experto en la técnica.

Análisis del contenido en agua

Se analizó el contenido en agua volumétricamente usando hidruro de calcio ( $\text{CaH}_2$ ). El hidruro reacciona con el agua que forma una presión de gas, que se midió mediante un calibre especial para ese fin (el medidor de calibre en el denominado kit de prueba de agua Mobil, n.º 429950 producido por Signum/ExxonMobil).

20 Resultados: Ejemplos 1 a 5

**Tabla 1**

| Número de ejemplo | Origen de la disolución orgánica de ésteres metílicos de ácidos grasos | Contenido inicial en Ca+Mg/Na+K (mg/kg) | Hidroxiclورو de polialuminio p/p) | Contenido final en Ca+Mg/Na+K (mg/kg) |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| 1                 | Aceite de colza                                                        | 14,3/122                                | 0,5                               | 7,5/8,7                               |
| 2                 | Aceite de cocina usado                                                 | 1,9/441                                 | 2,25                              | 0,3/5,0                               |
| 3                 | Aceite de cocina usado                                                 | 2,2/441                                 | 0                                 | 2,2/29,1                              |
| 4                 | Aceite de cocina refinado                                              | 0,5/27                                  | 0,64                              | 1,1/4,1                               |
| 5                 | Aceite de colza                                                        | 6/25                                    | 0,7                               | 1,7/8,3                               |

25 A partir de los datos mostrados en la tabla 1, resulta evidente que los metales calcio más magnesio y potasio más sodio pueden ascender a aproximadamente 20 y 100 - 450 mg/kg, respectivamente, tras la producción de la disolución orgánica que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos antes de cualquier purificación. Tras tratar el material con hidroxiclورو de polialuminio seguido por centrifugación los niveles de metales se redujeron en gran medida.

30 En el ejemplo 3, se obtuvieron los resultados mediante una etapa de centrifugación, pero sin adición de ningún agente floculante y secuestrante. Los resultados muestran que los niveles de metal se reducen en cierta medida, pero no hasta los niveles obtenidos usando la combinación de purificación de centrifugación y adición de un agente floculante y secuestrante.

Para el ejemplo 5, debe observarse que se obtuvieron los resultados usando una centrífuga con un funcionamiento ligeramente incorrecto.

Resultados: Ejemplo 6

35 En un experimento se analizó el contenido en agua de la disolución orgánica. El contenido en agua era máximo justo antes de la centrifugación y se determinó que era del 0,43% (p/p). Tras la centrifugación durante dos horas, el contenido en agua era del 0,23% (p/p) y tras completarse la centrifugación se determinó que el contenido en agua era

del 0,12% (p/p). Se mostró que el motivo para la cantidad de agua relativamente alta tras completarse la centrifugación era resultado de una centrífuga con un funcionamiento incorrecto. En otros experimentos se ha determinado que el contenido final en agua es inferior a 1000 ppm (p/p), y en producto final es inferior a 500 ppm (datos no mostrados).

## 5 Ejemplos comparativos 7 a 10

### Procedimientos experimentales

Cada uno de los experimentos de los ejemplos 7 a 10 se basó en un lote de disolución orgánica de ésteres metílicos de ácidos grasos producida tal como se mencionó anteriormente en los ejemplos 1 a 6. Para cada experimento, se usó aceite de colza como material de partida. La cantidad de biodiésel usada para la purificación en cada experimento fue de 100 g por experimento. Se realizó la purificación de la disolución orgánica producida de manera similar a la descrita en los ejemplos 1 a 6, con la excepción de que la etapa de eliminación de la parte que comprende las impurezas no se realizó mediante centrifugación. En su lugar, se lavó la disolución orgánica con agua. El lavado comprendía mezclar el agua con la disolución orgánica, y eliminar el agua de la disolución orgánica. Se realizaron tres etapas de lavado, en las que se añadió y se eliminó en cada etapa un 20% (p/p) de agua. Este procedimiento se asemeja a métodos en la técnica en los que se usa agua para lavar la disolución orgánica. Una diferencia en comparación con los métodos conocidos fue que se mezcló un agente floculante y secuestrante en la disolución orgánica antes de que se produjera cualquier lavado con agua. Se realizó la etapa de mezclar agente floculante y secuestrante antes de las etapas de lavado. Tras el lavado con agua, se eliminaron las trazas de agua restantes dejando la disolución orgánica en un baño de agua a 50°C hasta que el contenido en agua estaba por debajo de 500 ppm.

## 20 Resultados: Ejemplos 7 a 10

**Tabla 2**

| N.º de ejemplo                       | 7   | 8    | 9   | 10   |
|--------------------------------------|-----|------|-----|------|
| Cantidad de Al(OH)Cl añadida (% p/p) | 0   | 0,5  | 0,7 | 1,0  |
| Cantidad de Na + K residual (mg/kg)  | 9,9 | 14,2 | 7,6 | 13,2 |
| Cantidad de Ca + Mg residual (mg/kg) | 4,2 | 3,5  | 4,2 | 3,8  |
| Cantidad de Cl residual (mg/kg)      | <1  | <1   | <1  | <1   |

A partir de los datos mostrados en la tabla 2, resulta evidente que el agua del lavado (3 x 20% p/p) sin centrifugación junto con el agente floculante y secuestrante no funcionará de manera apropiada en la reducción de las impurezas metálicas, incluso en comparación con el lavado con agua sin ninguna adición de agente floculante y secuestrante. Sólo los valores para calcio más magnesio son de niveles aprobados. El motivo para los niveles relativamente altos de impurezas metálicas podría deberse a las propiedades de escasa solubilidad en agua de los complejos formados por el agente floculante y secuestrante. Además, tal como se observa a partir de la baja concentración de cloruro restante del producto final, el mecanismo de usar agua de lavado pudo no permitir que el potasio más sodio formasen cloruros junto con el agente floculante y secuestrante. En su lugar, los iones cloruro parecen migrar preferiblemente al agua y de ese modo se lavan sin los metales y el agente floculante y secuestrante. La concentración de iones cloruro antes de la purificación y tras haberse añadido agente floculante y secuestrante pueden ser de hasta 11 mg/kg.

Estos resultados también indican que la adición de agua con el agente floculante y secuestrante podría afectar a la purificación de la disolución orgánica de manera negativa, es decir el agente floculante y secuestrante no facilitará la eliminación de impurezas, incluso cuando el procedimiento de purificación comprende una etapa de centrifugación.

## Ejemplos 11 y 12

### Procedimientos experimentales

Cada uno de los experimentos de los ejemplos 11 y 12 se basó en un lote de disolución orgánica de ésteres metílicos de ácidos grasos producidos, purificados y analizados tal como se mencionó anteriormente en los ejemplos 1 a

6, con las excepciones de una cantidad ligeramente diferente de catalizador añadido y que el tamaño del lote fue aproximadamente de 3000 kg en el ejemplo 11 y aproximadamente de 16000 kg en el ejemplo 12. En el ejemplo 11, el catalizador era metilato de potasio en una cantidad de aproximadamente el 0,78% en peso de la disolución orgánica. En el ejemplo 12, el catalizador era metilato de sodio en una cantidad de aproximadamente el 0,51% en peso de disolución orgánica.

Resultados: Ejemplos 11 y 12

**Tabla 3**

| Número de ejemplo | Origen de la disolución orgánica de ésteres metílicos de ácidos grasos | Hidroxiclورو de polialuminio p/p (%) | Contenido final en Na+K (mg/kg) | Contenido final en Ca+Mg (mg/kg) |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 11                | Aceite de colza                                                        | 0,6                                  | 1,5                             | <0,5                             |
| 12                | Aceite de girasol                                                      | 0,5                                  | 4,4                             | 0,4                              |

A partir de los datos mostrados en la tabla 3, resulta evidente que tratando la disolución orgánica de ésteres metílicos de ácidos grasos con hidroxiclورو de polialuminio seguido por centrifugación los niveles de metal se redujeron en gran medida, incluso en el caso del aceite de girasol como origen de la disolución orgánica.

# REIVINDICACIONES

1.           Uso de un agente floculante y secuestrante como agente que facilita la purificación de una disolución orgánica que comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica es igual o inferior al 5% en peso, en el que el pH en la disolución orgánica es de 9 a 12, y en el que el agente floculante y secuestrante se selecciona del grupo que consiste en coagulantes de polialuminio.
2.           Uso según la reivindicación 1, en el que el agente floculante y secuestrante es hidroxiclورو de polialuminio.
3.           Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica es igual o inferior al 4,5% (p/p).
4.           Uso según la reivindicación 3, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica es de 100 a 1000 ppm (p/p).
5.           Uso según la reivindicación 3, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica es de 500 ppm (p/p).
6.           Procedimiento para la purificación de una disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos adecuados para su uso como biodiésel, que comprende:
  - añadir un agente floculante y secuestrante, que se selecciona del grupo que consiste en coagulantes de polialuminio, a la disolución orgánica para facilitar la purificación, cuando el pH en la disolución orgánica es de 9 a 12, y
  - eliminar una parte de la disolución orgánica, parte que comprende el agente floculante y secuestrante e impurezas,
7.           Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la eliminación de la parte de la disolución orgánica comprende una etapa de centrifugación de la disolución orgánica para eliminar el agente floculante y secuestrante junto con las impurezas, que son sólidas, polares y/o tienen densidades diferentes a las de los ésteres alquílicos de ácidos grasos.
8.           Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la centrifugación se realiza a baja presión con el fin de eliminar el agua de la disolución orgánica.
9.           Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica de ésteres alquílicos de ácidos grasos durante todo el procedimiento es igual o inferior al 4,5% (p/p).
10.          Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica es de 100 a 1000 ppm.
11.          Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el contenido en agua de la disolución orgánica es de 500 ppm.
12.          Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que las impurezas comprenden glicerol, jabón, ácido graso libre y/o impurezas metálicas.
13.          Procedimiento según la reivindicación 12, en el que las impurezas metálicas se originan de metales que comprenden calcio, magnesio, potasio y/o sodio.
14.          Procedimiento según la reivindicación 13, en el que el agente floculante y secuestrante es hidroxiclورو de polialuminio.