

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 438 767**

51 Int. Cl.:

C11C 1/08 (2006.01)

C11C 1/10 (2006.01)

C11C 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2007 E 07849381 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 2099888**

54 Título: **Reconstitución de triglicéridos para su utilización como combustible en motores diésel**

30 Prioridad:

28.11.2007 EP 07121773

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

20.01.2014

73 Titular/es:

**A&A F.LLI PARODI SPA (100.0%)
Via Valverde 96/98R
16014 Campomorone (GE), IT**

72 Inventor/es:

**PARODI, AUGUSTO y
MARINI, LEANDRO**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 438 767 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

Reconstitución de triglicéridos para su utilización como combustible en motores diésel

5

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a un procedimiento para la reconstitución de triglicéridos, idénticos químicamente a su forma natural, a partir de residuos producido por el refinado de aceites vegetales y glicerina generados durante la fabricación de biodiésel. En particular, el proceso es más útil en la recuperación de las oleínas derivadas de refinación para la producción de electricidad.

Estado de la técnica

15 Teniendo en cuenta el creciente interés en los biocombustibles, en un futuro cercano, existe el riesgo de que el suministro de aceites vegetales no sea capaz de satisfacer la creciente demanda.

20 De acuerdo con la normativa de la Comunidad Europea, la producción de biodiesel debería aumentar más que proporcionalmente con respecto a la introducción de combustibles no renovables en el mercado. La ley actual establece que el porcentaje de biocombustibles u otros combustibles renovables con fines de transporte debe ser del 1% en diciembre de 2005 (objetivo nunca alcanzado), 2,5 % para el 31 de diciembre de 2008, el 5,75% para el 31 de diciembre de 2010 y 20% en 2020.

25 En paralelo, hay un fuerte aumento de la demanda de aceite vegetal como una de las más interesantes fuentes renovables para la producción de electricidad y calor de acuerdo con las disposiciones normativas de la Comunidad Europea (2001/77/CE Directiva relativa a la promoción de la electricidad generada a partir de fuentes de energía renovables).

30 Hasta hoy, sólo en Italia, de un total de 64 plantas de biomasa (equivalente a una potencia de 1.481 MW) calificado por la GRTN (gestor de la red nacional) durante el año 2006, 23 funcionaron con biocombustible líquido (equivalente a una potencia de 160 MW).

35 El interés por los biocombustibles líquidos es un desarrollo reciente pero en la actualidad está creciendo más rápido que el interés en otros biocombustibles debido a su simplicidad en términos de logística y gestión de la fuente de energía renovable con respecto a los residuos sólidos o biomasa.

40 El único límite al crecimiento de estas plantas, por lo menos a nivel nacional, está representado por la dificultad en la localización de la materia prima. La creciente producción de biodiesel determina una producción creciente de glicerina (1, 2, 3 - propanotriol). Este último es el co- producto de mayor impacto económico sobre el petróleo y la industria química moderna. El glicerol se obtiene a partir de craqueo hidrolítico, bajo presión, de los triglicéridos (producción de ácidos grasos), a partir de transesterificación de triglicéridos a ésteres metílicos (biodiesel) y de saponificación de glicéridos con álcalis (producción de jabón).

45 Después de la introducción del biodiesel como combustible alternativo para motores y para la calefacción, se ha registrado un gran aumento en la producción relacionada y por lo tanto, la disponibilidad de la glicerina (aproximadamente 1,5 millones de toneladas por año). Aunque el crecimiento en el mercado de los biocombustibles es constante e imparable, lo mismo no puede decirse de la glicerina. El consumo de glicerol se ha mantenido estable y, en opinión de los expertos, no aumentará a menos que salidas alternativas al mercado no sean encontradas en el futuro. Por lo tanto, la atención debe centrarse en la forma de utilizar un producto como la glicerina procedente de aceites vegetales usados en la producción de biodiesel.

50 Otro aspecto a tener en cuenta es la creciente producción de aceites ácidos (oleínas), cuyo destino real se desconoce, a partir de la refinación de aceites vegetales. Las oleínas están representadas por una mezcla de ácidos grasos (ácido oleico, ácido palmítico, ácido linoleico, etc.) y vegetales derivados de la refinación química (pastas jabonosas) y refinación física (desacidificación con "stripping") de aceites vegetales. La producción de oleínas depende del aceite vegetal y de su acidez. En particular, las oleínas se componen no sólo de ácidos grasos sino también de fracciones de tri-, di- y monoglicéridos, a través de los cuales el aceite pierde un extra de acidez 25 % en peso, en promedio, en relación con el valor original. Por ejemplo, en condiciones óptimas, un aceite con 2 % de acidez pierde 2,5-3 % en oleínas. El documento GB978085 se refiere a la conversión de ácidos grasos de aceite de resina en un aceite de triglicéridos comestibles, mientras que la patente de EE.UU. 5,169,670 describe un aceite para freír de baja saturación hecha por esterificación de glicerina con una fracción insaturada de grasa animal.

Divulgación de la invención

65 El objeto de la presente invención es la producción de un método conveniente y simple para la reconstitución de triglicéridos de oleínas y glicerina, a partir de fuentes vegetales renovables fácilmente localizables y en constante

aumento, en términos de suministro, lo que garantiza un buen rendimiento y al mismo tiempo limita la producción de subproductos perjudiciales para el operador y el medio ambiente. Por consiguiente, la presente invención describe un proceso para la producción de triglicéridos a partir de subproductos de refinado químico y físico de aceites vegetales y/o animales, aceites y ácidos grasos ya no utilizables para productoras de aceites refinados, ácidos grasos de la destilación y otros procesos, sustancias grasas craqueadas hidrolíticamente y destiladas y ácidos grasos del craqueo de jabones no destilado .

Los aceites vegetales se obtienen generalmente por extracción a partir de semillas, por medio de disolvente o de presión, mientras que las grasas animales se obtienen por extracción en caliente en autoclaves o por medio de disolvente. Normalmente estas sustancias grasas contienen ácidos grasos libres, esteroides, fosfolípidos, agua, sustancias olorosas y otras impurezas. La refinación de las sustancias grasas implica la eliminación completa de todas las impurezas incluyendo los ácidos grasos libres de modo que puedan ser utilizados en la producción de biodiesel, en los alimentos y en la industria en general.

De ahí la intención de desarrollar un proceso de esterificación directa con glicerol de sustancias de ácido graso con número de neutralización (NN) de entre 2 y 300.

Descripción detallada de la presente invención

El objeto de la presente invención se consigue por medio de un proceso de producción de triglicéridos para ser utilizados como combustible en motores diésel, obteniendo los triglicéridos a partir de:

- productos derivados del refinado químico y físico de aceites vegetales y/o animales,
- aceites y ácidos grasos ya no utilizables para la producción de aceites refinados,
- ácidos grasos provenientes de destilación y otros procesos,
- sustancias grasas hidrolíticamente craqueadas
- ácidos grasos destilados y no destilados del craqueo de jabones,

en el que el proceso consiste en la esterificación directa con glicerol de sustancias de ácidos grasos que tienen una neutralización número (NN) de entre 2 y 300, que comprende las siguientes fases:

- (a) reacción de la sustancia grasa inicial con una cantidad de glicerol de entre 0,7 y 20 veces la cantidad estequiométrica necesaria calculada a partir del número de neutralización de la sustancia grasa utilizada, para obtener éster glicérico con nn entre 0 y 30;
- (b) un proceso de refinado para la eliminación de jabones de sodio y potasio, proceso de refinado que comprende las siguientes fases sucesivas:

- eliminar el éster obtenido con el vapor de agua;
- adición de un ácido mineral fuerte al aceite así obtenido;
- tratamiento del aceite con carbonatos orgánicos;
- filtrado del aceite.

De acuerdo con el método de la presente invención, una sustancia de ácidos grasos procedentes de desacidificación química y/o física o una combinación de los dos, o de la destilación de las sustancias grasas derivadas de la desacidificación química o física o una combinación de los anteriores 2 componentes en cualquier porcentaje, o de la refinación de la glicerina, en la que una fracción de ácido debido a los jabones craqueados y una parte neutral que comprende ésteres de metilo, mono-, di - , y tri -glicéridos con nn entre coexisten 2 y 300, se coloca en un reactor, cuantificado en peso y, con la adición de glicerol en una cantidad de entre 0,7 y 20 veces la cantidad estequiométrica necesaria calculada a partir del número de neutralización de la sustancia grasa utilizada, se hace reaccionar para obtener un éster glicérico con nn entre 0 y 30. La esterificación se llevó a cabo con el desarrollo de agua y posterior condensación; la concentración del catalizador usada es entre 0 y 5 % en peso del total de las sustancias utilizadas.

Un ácido fuerte se añade al producto para eliminar la presencia, incluso mínima, de jabones de sodio y de potasio de otro modo no separable por medio de filtrado .

Tabla A: tratamiento con ácidos fuertes

| Jabones (NGD C8) (ppm) | H ₂ SO ₄ al 96% (%) | acidez inicial NGD C10 (mg de KOH/g) | Acidez final NGD C10 (mg de KOH/g) |
|--|---|--------------------------------------|------------------------------------|
| 10000 | 0,16 teórico 0,2 real | 0,4 | 2,85 (a) |
| 5000 | 0,08 teórico 0,1 real | 0,4 | 1,62 (b) |
| (a) 2,85 = 2,4 (AC orgánica) + 0,45 (AC inorgánico) (b) 1,62 = 1,4 (AC orgánica) + 0,22 (AC inorgánico) | | | |

5 El sistema libera ácido graso pero salifica a sulfatos de sodio y potasio los dos metaloides pudiendo posteriormente ser retenidos por el filtrado.

Los carbonatos utilizados posteriormente se añaden en forma de polvo con el fin de evitar el riesgo, aunque mínimo, de que Na, K y Ca use se mezclen y formen nuevos jabones.

10

Tabla B: tratamiento con álcali libre

| acidez inicial (NGD C10) | Acidez Mineral (NGD C11) | De Na ₂ CO ₃ (%) | K ₂ CO ₃ (%) | CaCO ₃ (%) | acidez final (NGD C10) | acidez mineral final (NGD C11) |
|--------------------------|--------------------------|--|------------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------|
| 2,85 | 0,45 | 0,04 | 0,055 | 0,040 | 2,4 | // |
| 1,62 | 0,22 | 0,021 | 0,027 | 0,02 | 1,4 | // |
| | | | | | | |

15 Los catalizadores pueden ser ácidos o básicos, sólidos o líquidos, tales como estaño y sus sales, cinc y sus sales, titanio y sus sales y ésteres o ácido sulfúrico, p-toluenosulfónico, fosfórico o metanosulfúrico, también soportados en resinas, zeolita y similares. Con el presente procedimiento también es posible trabajar sin ningún tipo de catalizadores.

20 Las ventajas de la presente invención son que el proceso proporciona una esterificación de la acidez presente en las sustancias grasas por medio de glicerina con la exclusión de alcohol metílico, etanol, propanol, butanol y otros alcoholes y polialcoholes; que no requiere la purificación de la sustancia grasa original; que las oleínas son un producto renovable estrictamente vegetal como la glicerina; que el presente método permite la eliminación de los productos volátiles por medio de eliminación por vapor y también la eliminación de cenizas y las sustancias orgánicas en suspensión.

25

Tabla C: Filtrado

| Ceniza inicial NGD C9 (%) | Jabones iniciales NGD C8 (ppm) | Cenizas totales después filtrado de NGD C9 (%) | Sulfuro después filtrado de ISO 20846 (ppm) | Jabones después de la filtración NGD C8 (ppm) |
|---------------------------|--------------------------------|--|---|---|
| 1,3 | 20 | 0,01 | 1 | // |
| 0.79 | 15 | 0.015 | 2 | // |

30

Ejemplos de realización de la invención

35 Ejemplo 1

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

40

/ g . La temperatura se lleva a 200°C y el reactor se mantiene al vacío; vapor seco saturado se inyecta a través de una boquilla situada en la parte inferior.

5 De esta manera el aceite se elimina y las fracciones volátiles tales como agua, sustancias olorosas y otros productos volátiles se retiran. La operación termina con la desaparición del condensado tras el intercambiador.

El aceite así reconstituido se enfría a una temperatura de entre 20 y 100°C y se añade ácido mineral fuerte en cantidades de entre 0,001 y 1% y las concentraciones entre 1 y 100%.

10 Se añaden carbonatos tales como $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ al aceite con el fin de salificar cualquier exceso de acidez mineral; se coloca entonces al vacío con la adición de una fracción de tierra silícea sintética o adyuvantes de filtrado y se filtra con filtros continuos y/o discontinuos para obtener un contenido de cenizas inferior a 0,01 % de los residuos de la masa, de carbono por debajo del 0,1 de la masa y un contenido de agua de hasta 200 ppm.

15 Ejemplo 2

Se colocan 1000 g de sustancia de ácidos grasos procedentes de la refinación de aceite de girasol con la acidez de 120 mg KOH / g, 66 g de glicerol y 4,26 g de 2 - etilhexiltitanato en un reactor de SS316, se agita y se calienta. La reacción comienza en 130°C y termina en 230°C en 8 horas. La presión absoluta hasta la sexta hora es de 1 bar, en las últimas 2 horas de la presión absoluta es de un residual 5-10 mbar, y la acidez final del triglicérido es de 0,5 mg de KOH / g.

25 La temperatura se lleva a 200°C y el reactor se mantiene al vacío; se inyecta vapor seco saturado a través de una boquilla situada en la parte inferior.

De esta manera el aceite se elimina y las fracciones volátiles tales como agua, sustancias olorosas y otros productos volátiles se retiran. La operación termina con la desaparición del condensado después del intercambiador .

30 El aceite así reconstituida se enfría a una temperatura de entre 20 y 100°C y se añade ácido mineral fuerte en cantidades de entre 0,001 y 1% y las concentraciones entre 1 y 100%.

35 Se añaden carbonatos tales como $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ al aceite con el fin de salificar cualquier exceso de acidez mineral; se coloca entonces en un vacío con la adición de una fracción de tierra silícea sintético o adyuvantes de filtrado y se filtró con filtros continuas y/o discontinuas para obtener un contenido de cenizas inferior a 0,01% de los residuos de la masa, de carbono por debajo 0,1 de la masa y un contenido de agua de hasta 200 ppm.

Ejemplo 3

40 Se colocan 1000 g de sustancia de ácidos grasos procedentes de la refinación de aceite de almendras con una acidez de 120 mg KOH / g, 66 g de glicerol y 4,26 g de 2 - etilhexiltitanato en un reactor de SS316 agitó y se calentó. La reacción comienza en 130°C y termina en 230°C en 8 horas. La presión absoluta hasta la sexta hora es de 1 bar , en las últimas 2 horas de la presión absoluta es residual 5-10 mbar, y la acidez final del triglicérido es de 0,5 mg de KOH / g.

45 La temperatura se lleva a 200°C y el reactor se mantiene al vacío; se inyecta vapor de seco saturado a través de una boquilla situada en la parte inferior.

De esta manera el aceite se elimina y las fracciones volátiles tales como agua, sustancias olorosas y otros productos volátiles se retiran. La operación termina con la desaparición del condensado después del intercambiador.

50 El aceite así reconstituido se enfría a una temperatura de entre 20 y 100°C y se añade un ácido mineral fuerte en cantidades de entre 0,001 y 1% y las concentraciones entre 1 y 100%.

55 Se añaden carbonatos tales como $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ al aceite con el fin de salificar cualquier exceso de acidez mineral; se pone entonces al vacío con la adición de una fracción de tierra silícea sintética o adyuvantes de filtrado y se filtra con filtros continuos y/o discontinuos para obtener un contenido de ceniza inferior a 0,01% de los residuos de la masa, de carbono por debajo de 0,1 de la masa y un contenido de agua de hasta 200 ppm.

60 Ejemplo 4

65 Se colocan 1000 g de sustancia de ácido graso procedente de la refinación de glicerol a partir de biodiesel con la acidez de 40 mg de KOH / g, 30 g de glicerol y 1,03 g de cloruro de estaño en un reactor SS316, se agita y se calienta. La reacción comienza en 130°C y termina en 230°C en 8 horas a presión absoluta. La presión absoluta hasta la sexta hora es de 1 bar, en las últimas 2 horas la presión absoluta es de un residual 1-5 mbar y la acidez final del triglicérido es de 0,1 mg KOH / g.

ES 2 438 767 T3

La temperatura se lleva a 200°C y el reactor se mantiene al vacío; se inyecta vapor de seco saturado a través de una boquilla situada en la parte inferior.

5 De esta manera el aceite se elimina y las fracciones volátiles tales como agua, sustancias olorosas y otros productos volátiles se retiran. La operación termina con la desaparición del condensado post-intercambio.

El aceite así reconstituido se enfría a una temperatura de entre 20 y 100°C y se añade un ácido mineral fuerte en cantidades de entre 0,001 y 1 % y concentraciones de entre 1 y 100%.

10 Se añaden carbonatos tales como $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ al aceite con el fin de salificar cualquier exceso de acidez mineral; se pone entonces al vacío con la adición de una fracción de tierra silícea sintética o adyuvantes de filtrado y se filtra con filtros continuos y/o discontinuos para obtener un contenido de ceniza inferior a 0,01% de los residuos de la masa, de carbono por debajo 0,1 de la masa y un contenido de agua de hasta 200 ppm.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de triglicéridos para uso como combustible en motores diésel, obteniendo los triglicéridos a partir de:

5

- sub-productos derivados del refinado químico y físico de aceites vegetales y/o animales,
- aceites y ácidos grasos ya no utilizables para la producción de aceites refinados,
- 10 - ácidos grasos provenientes de destilación y otros procesos,
- sustancias grasas hidrolíticamente craqueadas
- 15 - ácidos grasos destilados y no destilados del craqueo de jabones,

en el que el proceso consiste en la esterificación directa con glicerol de sustancias de ácidos grasos que tienen una neutralización número (NN) de entre 2 y 300, que comprende las siguientes fases:

20

(a) reacción de la sustancia grasa inicial con una cantidad de glicerol de entre 0,7 y 20 veces la cantidad estequiométrica necesaria calculada a partir del número de neutralización de la sustancia grasa utilizada, para obtener éster glicérico con nn entre 0 y 30;

(b) un proceso de refinado para la eliminación de jabones de sodio y potasio, proceso de refinado que comprende las siguientes fases sucesivas:

25

- eliminar el éster obtenido con el vapor de agua;
- adición de un ácido mineral fuerte al aceite así obtenido;
- 30 - tratamiento del aceite con carbonatos orgánicos;
- filtrado del aceite.

2. Proceso como se reivindica en la reivindicación 1,

35

en el que la concentración del catalizador usado es de entre 0 y 5% en peso del total de las sustancias utilizadas.

3. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

40

donde las sustancias de ácidos grasos originales se derivan de una desadificación química y/o física o una combinación de las dos, o de la destilación de las sustancias grasas derivadas de desadificación química y/o física, o de una combinación de los 2 componentes anteriores en cualquier porcentaje, o de la refinación de glicerina en la que una fracción de ácido debida al craqueo del jabón y una parte neutral que comprende ésteres de metilo, mono-, di -y tri -glicéridos, o aceites y ácidos grasos que ya no se puedan utilizar para producir aceites refinados, co - existen.

45

4. Proceso como el que se reivindica en la reivindicación 3, en el que dichos ácidos grasos son sustancias oleínicas.

5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

50

en el que los catalizadores utilizados pueden ser ácidos o básicos, sólidos o líquidos, tales como el estaño y sus sales, el cinc y sus sales, el titanio y sus sales y ésteres o ácido sulfúrico, p - toluenosulfónico, metanosulfúrico o fosfórico.

6. Proceso como el reivindicado en la reivindicación 5,

55

en el que los catalizadores están soportados en una resina, una zeolita o sustrato similar.

7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

60

en el que las sustancias de ácidos grasos a ser tratados tienen una acidez inicial de entre 2 y 300 mg de KOH / g, mientras que en el final de la reacción la acidez está entre 0,1 y 0,5 mg de KOH / g.

8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

en el que la reacción comienza a una temperatura de entre 110 y 150°C y termina a una temperatura de entre 210 y 250°C en 8 horas, y en el que la presión absoluta a la sexta hora es de 1 bar, mientras que en las últimas 2 horas la presión absoluta es un residual 5-10 mbar.

65

9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores,

en el que la temperatura se lleva a 200°C y el reactor se mantiene al vacío.

5 10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la eliminación del éster así obtenido permite la eliminación de las fracciones volátiles tales como el agua, sustancias olorosas y otros productos volátiles.

10 11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la fase de refinación se añade ácido mineral fuerte en una cantidad entre 0,001 y 1% y concentraciones de entre 1 y 100% después de la refrigeración del aceite a una temperatura entre 20 y 100°C.

12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que los carbonatos añadidos al aceite en la fase de refinación se eligen de entre Na_2CO_3 , K_2CO_3 o CaCO_3 en estado sólido.

15 13. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que en la fase final de filtrado se añade una fracción de tierra silíceo sintética u otro adyuvante de filtrado para el aceite; se filtra luego con un filtro continuo y/o discontinuo para obtener un contenido de ceniza inferior a 0,01% de la masa, de residuos de carbono por debajo de 0,1 de la masa y un contenido de agua de hasta 200 ppm.