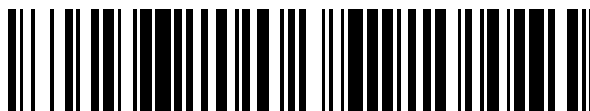


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 788**

51 Int. Cl.:

**C11C 3/02** (2006.01)

**C11C 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2012 E 12715357 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 2697348**

54 Título: **Un proceso para la esterificación autocatalítica de ácidos grasos**

30 Prioridad:

**14.04.2011 SE 1100281**

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

**20.01.2016**

73 Titular/es:

**ALFA LAVAL CORPORATE AB (100.0%)  
P.O. Box 73  
221 00 Lund, SE**

72 Inventor/es:

**JONSSON, SUSANNE y  
SARUP, BENT**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 556 788 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

Un proceso para la esterificación autocatalítica de ácidos grasos

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para el aislamiento de micronutrientes y biodiesel de un aceite rico en ácidos grasos libres.

### Antecedentes de la invención

- 10 La mayoría de los aceites comestibles se someten una operación de refinado en la que la última etapa del procesamiento es la desodorización, donde se produce un subproducto o destilado con ácidos grasos libres, es decir FFA (por las siglas en inglés *Free Fatty Acids*). Además de los FFA, el destilado también contiene componentes valiosos, tales como tocoferoles y tocotrienoles, es decir, vitamina E y antioxidantes, otros compuestos son esteroides y escualeno, estos compuestos se mencionan como un grupo a menudo conocido como micronutrientes.

- 15 Una tendencia actual en la industria de los aceites comestibles es usar determinadas enzimas. Una enzima adecuada es la fosfolipasa A que permite extraer los componentes que contienen fósforo, del aceite comestible crudo y reducirlos a una concentración muy baja, es decir, a niveles ppm. Sin embargo, un efecto secundario de este proceso aumentará la producción de FFA, cuyo aumento diluirá aún más los micronutrientes en los destilados de desodorización.

- 20 En los últimos años, algunas refinerías han incluido en sus secciones de desodorización una zona de condensación a alta temperatura en las conocidas como depuradoras dobles. Las depuradoras dobles se divulgan, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 6.750.359. Dichas depuradoras podrían usarse para extraer una corriente del proceso enriquecida en micronutrientes. Sin embargo, el uso de una disposición de depuradora doble puede dar lugar a una pérdida significativa de micronutrientes en la corriente superior rica en FFA. Una limitación significativa de dicho enfoque es que la eficacia de la separación está vinculada a las condiciones de operación del desodorizador, donde la función principal es producir un aceite comestible mediante arrastre por vapor al vacío.

- 25 Se conoce la esterificación de ácidos grasos con metanol para producir ésteres metílicos de ácidos grasos, y, la mayoría de las veces se utiliza en la industria en múltiples etapas usando, como catalizador, un ácido fuerte, tal como el ácido sulfúrico. Una desventaja de cualquier esterificación con metanol es la limitación de la conversión en el equilibrio, solventada sólo mediante la extracción del agua producida en la reacción, pero que de esta manera también extrae simultáneamente el metanol, que tiene que recuperarse.

- 30 Al usar glicerol en lugar de metanol para la esterificación, los FFA se transforman en glicéridos en lugar de en ésteres metílicos. La esterificación con glicerol de los FFA se ha descrito usando diferentes tipos de catalizadores, tales como ZnO o ZnCl<sub>2</sub>, o catalizadores enzimáticos, o catalizadores en fase sólida. El uso de un catalizador supondrá costes de capital y de producción, así como la incorporación de corrientes de efluentes, inaceptables para la producción comercial a gran escala. El cinc, por ejemplo, se considera un tóxico ambiental para los organismos acuáticos. La esterificación enzimática con glicerol se divulga en el documento WO 2008/125574. El documento WO 2008/ 007231 describe un proceso para la producción de biodiesel a partir de triglicéridos de ácidos grasos mediante la esterificación con glicerol.

- 35 Los procesos para purificar micronutrientes pueden implicar una serie de etapas de procesamiento, tales como destilación al vacío, esterificaciones, transesterificaciones, saponificación, destilación de corto recorrido, por ejemplo, como se divulga en la patente de Estados Unidos 7.368.583. Lo habitual para dicho proceso es que se prefiere más tener, como corriente de alimentación para los procesos, una corriente concentrada de micronutrientes para reducir el tamaño de la planta de purificación, aumentar el rendimiento de micronutrientes, pero también para disminuir el coste del transporte que lleva la corriente de alimentación a la instalación de purificación.

- 40 Un problema con los métodos de destilación al vacío para la concentración de concentrados de tocoferol de acuerdo con los métodos conocidos, es la pérdida significativa de tocoferoles y esteroides con el destilado rico en FFA producido. Una de las razones de la pérdida de tocoferoles cuando se extraen los ácidos grasos libres de los tocoferoles, es que sus presiones de vapor son similares. Asimismo, el almacenamiento y posterior refinado de los tocoferoles requiere precauciones especiales debido a que los tocoferoles se oxidan fácilmente.

- 45 Por consiguiente, existe una clara necesidad de un proceso más específico que permita que los micronutrientes se refinen a un mayor grado.

- 50 **Objetivos de la invención**

- 55 Por consiguiente, la presente invención proporciona soluciones a los problemas mencionados anteriormente. Los siguientes objetivos de la invención son:

60

65

- transformar aceites ricos en micronutrientes en ésteres metílicos y, de esta manera, facilitar la separación de los micronutrientes de la corriente principal,
  - combinar la producción de una corriente de micronutriente más valiosa mediante la producción simultánea de biodiesel a partir de los ésteres metílicos.
- 5
- usar materias primas grasas con alto contenido de ácidos grasos libres para la producción de acilglicéridos mediante esterificación usando glicerol sin la utilización de un catalizador añadido externamente.
  - proporcionar un proceso de esterificación que pueda admitir una amplia gama de materias primas con contenidos diversos de ácidos grasos libres.
- 10
- eliminar el agua en la alimentación usada para la producción de ésteres metílicos que, en caso contrario, requiere instalaciones de secado de metanol.

Estos y más objetivos de la invención resultarán obvios a partir de la descripción y de los ejemplos que se indican a continuación.

## 15 Resumen de la invención

La presente invención proporciona una solución al problema de la pérdida de tocoferoles y esteroides con el destilado rico en FFA mediante el nuevo proceso para el aislamiento de micronutrientes y biodiesel. De acuerdo con el nuevo proceso, es posible proporcionar un enriquecimiento de los micronutrientes del destilado de desodorización. La presente invención se refiere a un proceso para el aislamiento de micronutrientes del destilado de desodorización que comprende ácidos grasos libres. El proceso comprende las siguientes etapas:

- 25
- (i) tratamiento del destilado de desodorización en una etapa de esterificación con glicerol, cuya etapa de esterificación se autocataliza, produciendo una materia prima de acilglicéridos, y descargando el exceso de glicerol y de agua producida;
  - (ii) transferencia de la materia prima de acilglicéridos que tiene un contenido acuoso menor de 1500 ppm y un contenido de ácidos grasos libres menor del 3 % en peso de la etapa de esterificación (i) a una etapa de transesterificación y tratamiento de la materia prima de acilglicéridos con metanol para producir un producto biodiesel crudo; y
  - (iii) refinado del producto biodiesel crudo en una etapa de destilación, y separación del producto biodiesel crudo en tres fracciones 1) ésteres metílicos de ácidos grasos, 2) producto rico en micronutrientes que comprende tocoferol, y 3) hidrocarburos ligeros.
- 30

## 35 Descripción detallada de la invención

El proceso para el aislamiento de los micronutrientes y el biodiesel de una corriente rica en FFA de la invención comprende las etapas mencionadas anteriormente, es decir

- 40
- etapa de esterificación (i);
  - etapa de transesterificación (ii); y
  - etapa de destilación (iii).

La etapa de esterificación (i) comprende la esterificación del destilado de desodorización. La esterificación se lleva a cabo con glicerol produciendo una materia prima de acilglicéridos. El proceso también comprende la descarga del agua producida mediante un sistema de vacío. Afortunadamente, se encontró que optimizando las condiciones de la reacción de esterificación en un tiempo de permanencia viable, los ácidos grasos podrían convertirse hasta un nivel suficientemente bajo sin añadir un catalizador o sin añadir una enzima, y por lo tanto depender de la capacidad autocatalítica intrínseca de los ácidos grasos. Todo lo mencionado como % en peso es porcentaje en peso.

50 La etapa de transesterificación (ii) comprende transferir la combinación de materias primas secas a una etapa de transesterificación, y tratar la materia prima con metanol. De acuerdo con una alternativa puede usarse un catalizador alcalino para tratar la materia prima para producir un biodiesel crudo.

55 La etapa de destilación (iii) comprende refinar el producto biodiesel crudo mediante destilación y separar el producto biodiesel crudo en tres fracciones.

60 Antes de que el destilado de desodorización entre en la etapa de esterificación (i) el destilado de desodorización puede desgasificarse al vacío en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 mbar de acuerdo con una alternativa del proceso. De acuerdo con otra alternativa, el destilado de desodorización puede desgasificarse a vacío en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 mbar.

65 De acuerdo con otra alternativa, el destilado de desodorización puede precalentarse antes de entrar en la etapa de esterificación (i). El precalentamiento puede ser a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 °C. De acuerdo con otra alternativa, el proceso puede comprender que el destilado de desodorización pueda precalentarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60 a aproximadamente

70 °C antes de entrar en la etapa de esterificación.

- De acuerdo con el proceso de la invención, la esterificación en la etapa de esterificación (i) la relación entre masa inicial de destilado de desodorización y glicerol fue inferior a 5:4. De acuerdo con otra alternativa, la relación entre masa inicial y glicerol en la etapa de esterificación (i) puede estar en un intervalo de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 5:4. De acuerdo con otra alternativa, la relación entre masa inicial de destilado de desodorización y glicerol puede estar en un intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 4:3. De acuerdo con una alternativa adicional, la relación entre masa inicial de destilado de desodorización y glicerol puede estar en un intervalo de aproximadamente 10:3 a aproximadamente 10:7.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, el destilado de desodorización en la etapa de esterificación (i) puede tener un contenido inicial de ácidos grasos libres en un intervalo de aproximadamente por encima del 10 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso de ácidos grasos libres.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de esterificación (i) puede comprender proporcionar un producto esterificado que tenga un contenido inferior al 3 % de peso de FFA. Adecuadamente, un valor ideal para los FFA de acuerdo con una alternativa para la etapa de transesterificación sería tener un valor ideal inferior al 1,5 % en peso. De acuerdo con otra alternativa un valor para los FFA de la etapa de esterificación con glicerol sería adecuado en el intervalo de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,2 % en peso de FFA. Adecuadamente, el aceite pretratado tendrá un contenido máximo de ácidos grasos libres de 0,8 % en peso. De acuerdo con una alternativa adicional, el valor ideal puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,8 % en peso de FFA. Adecuadamente la pérdida de tocoferoles a lo largo de la línea de esterificación no superará el 1 % en peso de los tocoferoles en el aceite/grasa cruda para la línea de esterificación.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de esterificación (i) puede llevarse a cabo al vacío en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 500 mbar. De acuerdo con otra alternativa de la invención la esterificación puede llevarse a cabo al vacío en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 300 mbar. De acuerdo con una alternativa adicional de la invención la esterificación puede llevarse a cabo al vacío en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 130 mbar.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de esterificación (i) también puede comprender la reducción de la presión durante el tiempo de esterificación final. De acuerdo con otra alternativa, la reducción de la presión en la etapa de esterificación (i) puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 20 mbar. De acuerdo con una alternativa adicional la reducción de la presión en la etapa de esterificación (i) puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 30 mbar. De acuerdo con una alternativa adicional la reducción de la presión en la etapa de esterificación (i) puede estar en el intervalo de aproximadamente 80 a aproximadamente 50 mbar.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de esterificación (i) también puede comprender la reducción de la presión, que puede llevarse a cabo durante los 60 minutos finales de la esterificación. De acuerdo con otra alternativa la reducción de la presión puede llevarse a cabo durante los 40 min finales. De acuerdo con una alternativa adicional, la reducción de la presión puede llevarse a cabo durante los 20 minutos finales de la etapa de esterificación (i).
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de esterificación (i) puede llevarse a cabo a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 200 °C. De acuerdo con otra alternativa de la invención, la esterificación puede llevarse a cabo a temperaturas en un intervalo de aproximadamente 180 a aproximadamente 200 °C.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de esterificación (i) puede comprender la adición de aceites pretratados a la combinación de materias primas de acilglicéridos.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la etapa de esterificación (i) de la invención, la materia prima de acilglicéridos puede tener un contenido acuoso inferior a 500 ppm cuando se transfiere a la etapa de transesterificación. De acuerdo con otra alternativa, la materia prima de acilglicéridos puede tener un contenido acuoso inferior a 400 ppm cuando se transfiere a la etapa de transesterificación. De acuerdo con otra alternativa, la materia prima de acilglicéridos puede tener un contenido acuoso inferior a 300 ppm cuando se transfiere a la etapa de transesterificación.
- De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de transesterificación (ii) puede comprender la adición de un catalizador alcalino para producir un producto biodiesel crudo.
- El proceso de acuerdo con la invención puede comprender que la etapa de transesterificación (ii) comprenda la liberación de glicerol. El glicerol liberado puede pretratarse y usarse en la etapa de esterificación (i). El pretratamiento puede comprender la evaporación y la neutralización del metanol, si se ha usado un catalizador alcalino, seguido de la separación de la sal formada.

De acuerdo con una alternativa del proceso de la invención, la etapa de destilación (iii) puede llevarse a cabo a una temperatura en un intervalo de temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 280 °C. De acuerdo con otra alternativa, la etapa de destilación (iii) puede llevarse a cabo a una temperatura en un intervalo de temperatura de aproximadamente 200 a aproximadamente 270 °C. De acuerdo con una alternativa adicional, la etapa de destilación (iii) puede llevarse a cabo a una temperatura en un intervalo de temperatura de aproximadamente 220 a aproximadamente 270 °C. De acuerdo con una alternativa de la invención, el proceso puede comprender que la destilación en la etapa de destilación pueda llevarse a cabo a una presión de succión en un intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 7 mbar en un sistema de vacío. De acuerdo con otra alternativa, el proceso puede comprender que la etapa de destilación (iii) se lleve a cabo a una presión de succión en un intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4 mbar en un sistema de vacío. De acuerdo con una alternativa adicional, el proceso puede comprender que la etapa de destilación (iii) se lleve a cabo a una presión de succión en un intervalo de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3 mbar en un sistema de vacío.

De acuerdo con una alternativa de la invención, el proceso puede comprender que la destilación en la etapa de destilación pueda llevarse a cabo a una temperatura en un intervalo de temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 280 °C, y a una presión de succión en un intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 7 mbar. De acuerdo con otra alternativa, la etapa de destilación puede llevarse a cabo a una temperatura en un intervalo de temperatura de aproximadamente 220 a aproximadamente 260 °C y a una presión de succión de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3 mbar, en un sistema de vacío.

La presente invención comprende una forma de convertir los FFA a acilglicéridos antes de la transesterificación a biodiesel. Mediante el uso de glicerol en lugar de metanol para la esterificación en la etapa de esterificación (i) se permite la extracción de agua sin una extracción significativa del alcohol debido a la gran disparidad de la presión de vapor entre el agua y el glicerol. De esta forma, puede solventarse la limitación de la conversión impuesta por la termodinámica. Asimismo, el producto final de la etapa de esterificación (i) puede considerarse como seco y, por lo tanto, la posterior transesterificación con metanol a ésteres metílicos puede ser posible sin ningún pretratamiento. Adicionalmente, el metanol recuperado de la transesterificación, puede recuperarse y reutilizarse sin ningún proceso de secado. Una ventaja del método de la invención que comprende la esterificación con glicerol en combinación con la transesterificación con metanol y la destilación, es el uso de glicerol para esterificar ácidos grasos y permitir la extracción de agua sin extraer el alcohol, como sería el caso si se usara metanol como se practica en la esterificación convencional en la fabricación de biodiesel. Se requiere la extracción de agua para lograr niveles altos de conversión de ácidos grasos, ya que puede obtenerse una conversión en el equilibrio mayor a unos niveles de actividad de agua menores. Al mismo tiempo, el alcohol, es decir, el glicerol, es un reactante necesario, y una concentración alta promueve tanto la velocidad de reacción, como una conversión alta en el equilibrio.

Sorprendentemente, se ha encontrado que optimizándolas condiciones de reacción durante un tiempo de permanencia viable, los ácidos grasos podrían convertirse hasta un nivel suficientemente bajo sin la adición de un catalizador, y por lo tanto depender de la capacidad autocatalítica intrínseca de los ácidos grasos.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la esterificación con glicerol, y el uso de este proceso de esterificación con glicerol para proporcionar un beneficio económico sorprendentemente alto para la producción de micronutrientes.

Para evitar esto, es ventajoso convertir los ácidos grasos a sus correspondientes ésteres metílicos, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por las siglas en inglés *Fatty Acid Methyl Esters*) que tienen una presión de vapor significativamente mayor que la de sus correspondientes ácidos grasos. Esto facilita su separación mediante destilación al vacío, lo que significa que el rendimiento de tocoferoles y de otros micronutrientes valiosos puede maximizarse mientras se usa una temperatura relativamente baja a los niveles de vacío que se establecen económicamente.

Los procesos de biodiesel tienen problemas con el tratamiento de los aceites con un contenido de FFA superior al 8 % en peso. Por lo tanto, para los aceites con un contenido en el intervalo de aproximadamente 8 a 100 % en peso de FFA puede ser necesario tener un pretratamiento de los aceites para reducir los FFA y convertirlos en glicéridos, que posteriormente pueden convertirse en biodiesel en el proceso de transesterificación.

Sin embargo, una ventaja adicional sería que el rigor del procesamiento durante la esterificación con glicerol es relativamente bajo, es decir, máximo a 200 °C, lo que podría reducir la formación de subproductos indeseables, tales como acroleína y diglicerol.

Mediante la transformación de los FFA a sus ésteres metílicos se facilita la separación de la corriente de producto rica en micronutrientes mediante una destilación al vacío relativamente moderada y económicamente viable.

Mediante la extracción de los micronutrientes de la corriente de producto generada a partir de la transesterificación se proporciona tanto la ventaja de formar un producto de alto valor, rico en micronutrientes, como también se proporciona una corriente de ésteres metílicos de ácidos grasos de alta pureza, que de otro modo tendría un contenido demasiado alto de "insaponificables" para cumplir con las normas para el biodiesel tales como la

EN14214.

5 El producto enriquecido en tocoferol de este proceso tiene una alta calidad y un alto valor y un valor aún mayor que el producto biodiesel. Por lo tanto, el nuevo proceso beneficia la producción de dos productos que podrían usarse en diferentes aplicaciones.

A continuación, la presente invención se describe mediante la ayuda de figuras y ejemplos, que tienen el propósito de explicar la invención y no deben limitar el alcance de la invención.

## 10 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra el proceso total de acuerdo con la invención.

La Figura 2 muestra la etapa de esterificación con glicerol de acuerdo con la invención.

La Figura 3 muestra un diagrama que es un resultado de los ensayos en el Ejemplo 5.

15

## Descripción detallada de los dibujos

En la Figura 1 se muestra un proceso para el aislamiento de biodiesel y micronutrientes. De acuerdo con la Figura 1, los ácidos grasos libres (FFA) en un destilado de desodorización 1 reaccionan con glicerol reciclado en una etapa de esterificación con glicerol (i). Los ácidos grasos libres se convierten por el glicerol a una materia prima de acilglicéridos. El agua 4 se forma como subproducto de la reacción de esterificación en esta etapa, el agua se lleva fuera del sistema en la etapa (i). La corriente de salida de la etapa de esterificación con glicerol puede ser adecuada como materia prima de acilglicéridos para una etapa de transesterificación (ii) sin ningún aceite pretratado adicional. De acuerdo con otra alternativa, la corriente de salida de la etapa de esterificación con glicerol (i) podría combinarse con una corriente de aceite pretratado 2 para formar una combinación de materias primas junto con la materia prima de acilglicéridos, que es adecuada para una etapa de transesterificación (ii). La corriente de materia prima se trata con metanol 3 y, opcionalmente, con un catalizador alcalino en la etapa de transesterificación para producir un producto biodiesel crudo. El glicerol liberado puede, si se pretrata, usarse en la etapa de esterificación (i). El pretratamiento comprende la evaporación y la neutralización del metanol, si se ha usado un catalizador alcalino, seguida de la separación de la sal formada. El producto biodiesel crudo de la etapa de transesterificación se refina después en una etapa de destilación (iii), es decir, en una torre de destilación al vacío. En la etapa de destilación, la fracción de biodiesel crudo se separa mediante destilación en una corriente de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), es decir biodiesel 10, una corriente de producto rico en micronutrientes 9, y una corriente de hidrocarburos ligeros 8. La infiltración o entradas de aire 5 a la etapa de destilación darán una corriente de no condensables 7 que va a un sistema de vacío para su procesamiento adicional. Un ejemplo del balance de masa total para el proceso de acuerdo con esta realización se resume en la Tabla 1.

20

25

30

35

Tabla 1

Nº Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Flujo kg/h	3687,5	3687,5	688,4	128,1	10,0	494,3	43,2	64,0	1600,0	5743,8
TAG	2,0000	95,5975	0,0000	0,0000	0,0000	0,0325	0,0000	0,0000	2,3582	0,0000
DAG	6,0000	2,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0069	0,0000	0,0000	0,5043	0,0000
MAG	4,0000	0,9500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0166	0,0000	0,0000	1,2009	0,0000
FFA	55,0000	0,6000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0432	0,0000	0,0000	2,1562	0,2721
TOCOFEROLES	13,5000	0,0500	0,0000	0,0000	0,0000	0,4286	0,0000	0,0000	31,0969	0,0000
ESTEROLES	12,5000	0,8000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4207	0,0000	0,0000	30,5231	0,0000
ESCUALENO	2,0000	0,0025	0,0000	0,0000	0,0000	0,0633	0,0000	0,0000	4,5957	0,0000
HC LIGEROS	3,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0094	75,0453	99,6060	0,0000	0,2505
GLICEROL	0,0000	0,0000	0,0000	0,0084	0,0000	96,1263	0,0000	0,0007	0,0003	0,0196
AGUA	0,0000	0,0000	0,1000	99,9916	0,0000	0,1689	0,0044	0,0001	0,0000	0,0000
AIRE	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	100,0000	0,0000	23,1664	0,0001	0,0000	0,0000
ÉSTERES METÁLICOS	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5253	0,0000	0,3751	27,5644	99,4578
METANOL	0,0000	0,0000	99,9000	0,0000	0,0000	2,1583	1,7839	0,0179	0,0000	0,0000

La Figura 2 muestra la etapa de esterificación con glicerol. En la etapa de esterificación con glicerol se combinan una materia prima rica en FFA y glicerol para formar una combinación de materias primas. Después, la combinación de materias primas se economiza para utilizar el calor sensible de los efluentes procedentes del reactor de esterificación con glicerol. En un calentador final, la combinación de materias primas se llevó a las temperaturas de reacción. De acuerdo con una alternativa, las temperaturas de reacción pueden ser menores al comienzo de la reacción y mayores al final. De esta forma, se minimizan tanto el deterioro de los micronutrientes como la coevaporación del glicerol.

Mediante la esterificación con glicerol, que podría ser reversible, los FFA reaccionan con glicerol y forman una mezcla de agua y de tri-, di- y monoacilglicéridos. Estos glicéridos suelen abreviarse como TAG, DAG, MAG. El producto de la etapa de esterificación con glicerol (i), es decir, la combinación de materias primas de acilglicéridos, se transfiere adecuadamente como materia prima a la etapa de transesterificación (ii) posterior. La reacción de esterificación se lleva a cabo adecuadamente al vacío. El vacío permite que el agua y otros volátiles, tales como la infiltración o entradas de aire, que de otra manera podrían deteriorar los micronutrientes, escapen del entorno de la reacción y, por lo tanto, mejora la conversión en el equilibrio alcanzable mediante la extracción de un producto. En la corriente de vapor del reactor habrá algo de glicerol coevaporado. De acuerdo con una realización de la invención, se puede incluir una fase de condensación para condensar preferentemente el glicerol, y recuperar este glicerol en lugar de que el glicerol escape al sistema de vacío para terminar en los efluentes de la planta.

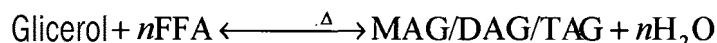
La reacción transcurre en ausencia de un catalizador externo, es decir, como una reacción autocatalítica donde la acidez de Brønsted de los ácidos grasos actúa como catalizador.

Tras economizar con la alimentación entrante, los efluentes del reactor entran en una fase de separación líquido-líquido, separando el aceite producido de la fase de glicerol. Opcionalmente, parte del glicerol puede reciclarse en la fase de esterificación con glicerol, por ejemplo, si esto pudiera aumentar la reutilización de un catalizador preferentemente soluble en la fase de glicerol.

El proceso de esterificación con glicerol comprende que la materia prima precalentada, homogenizada, que tiene una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 °C, entre en la planta a través de un tanque de alimentación o desde el depósito. El aceite de alimentación se bombea a un caudal deseado mediante una bomba de alimentación a través de un filtro de malla. El glicerol se inyecta a una velocidad controlada mediante una o dos bombas. La mezcla se pone profundamente en contacto con el aceite en un mezclador o una batidora. Después, la mezcla se calienta a una temperatura alrededor de aproximadamente 160 °C en uno o dos economizadores antes de pulverizarse a través de boquillas atomizadoras en al menos un reactor.

En los reactores, la mezcla se hace circular mediante bombas a lo largo de los intercambiadores de calor, donde la mezcla puede calentarse con aceite térmico a la temperatura de reacción en el intervalo de 140 a aproximadamente 200 °C. De acuerdo con una alternativa, la mezcla puede calentarse en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 200 °C. De acuerdo con otra alternativa, la mezcla puede calentarse en el intervalo de aproximadamente 160 a aproximadamente 200 °C.

Durante la reacción, los FFA se convierten en glicéridos:



La conversión de los ácidos grasos libres (FFA) a monoglicéridos (MAG), diglicéridos (DAG) y triglicéridos (TAG) se lleva a cabo usando glicerol en presencia de calor y dando como resultado la producción de agua (H<sub>2</sub>O). El agua producida se succiona mediante de sistemas de vacío. Los sistemas de vacío comprenden un condensador, un separador de vapor/líquido, una bomba de vacío y una bomba de agua residual. Los reactores para la conversión podrían llevarse a cabo en un reactor de tanque equipado con agitadores para acelerar el proceso de esterificación mediante el aumento del número de gotas de líquido y, de esta manera, aumentar el área de contacto de los reactivos, pero también son posibles otros tipos de reactores tales como reactores de placa y reactores tubulares. La reacción podría ser por lotes, pero también es posible una reacción continua. En el caso de una reacción continua, la reacción se lleva a cabo después en un reactor de placa o en un reactor tubular.

Después de un tiempo de reacción predefinido, el lote o la materia prima pueden bombearse desde el reactor a un tanque cisterna. Desde el tanque cisterna, una bomba puede transferir la materia prima a través de los economizadores, donde el aceite reaccionado se enfría mientras se calienta el aceite de alimentación. La materia prima enfriada puede transferirse a un tanque de sedimentación.

La fase superior de la materia prima, que contiene el aceite esterificado, puede transferirse mediante una bomba a un tanque de almacenamiento.

El exceso de glicerol puede descargarse desde el fondo del tanque de sedimentación y transferirse mediante una bomba al tanque de almacenamiento de glicerol. El tanque de sedimentación puede equiparse con unos sensores



de separación de fases para permitir las adecuadas extracciones de volumen de las diferentes fases del tanque. El glicerol descargado puede reutilizarse en el proceso de esterificación (i).

### Ejemplos

5 Para los ejemplos dados a continuación, se usaron 1200 g de los destilados de aceite existentes en cada experimento. Los destilados comprendían del 1 al 6 % en peso de tocoferoles. El glicerol, que procedía de una planta de biodiesel que usa metanol y metilato de sodio para la transesterificación de aceite de colza, era un neutralizado y separado de los FFA y de las sales precipitadas formadas. La especificación del glicerol era del 92 %  
10 en peso de glicerol, del 3 % en peso de agua, del 4 % en peso de ésteres metílicos (biodiesel) y del 1 % en peso de FFA.

#### Ejemplo 1

15 En este ejemplo se mezclaron tres ensayos con destilados de aceite que contenían el 21, 60 y 87 % en peso de FFA con glicerol en una relación de masa de 2:1. La mezcla se introdujo en un reactor con agitación mantenido a una presión de 100 mbar y a una temperatura de 200 °C. Se extrajeron muestras frecuentemente para las mediciones del valor de acidez. Después de 6 horas de reacción, el contenido de FFA de los aceites con el 20, 60 y 90 % en peso, se había reducido al 1,5, 1,0 y 0,7 % en peso, respectivamente debido a la formación de mono-, di- y triacilglicéridos.  
20

Este ejemplo muestra que la esterificación de los FFA y del glicerol se autocataliza y puede reducir los FFA en los aceites, cubriendo un amplio abanico de concentraciones iniciales de FFA, en un periodo de tiempo razonable.

#### Ejemplo 2

25 En este ejemplo se investigó el efecto de la presión en tres ensayos distintos. Se usó un destilado de ácidos grasos de aceite de palma que contenía el 86 % en peso de FFA y glicerol a una relación de masa de 4:3. La temperatura de reacción fue de 200 °C y la presión durante el tiempo de reacción fue de 400, 200 y 100 mbar. Después de 6 horas, el contenido de FFA era del 4,1, 1,5 y 0,2 % en peso, respectivamente.  
30

Este ejemplo muestra que es posible reducir los FFA finales mediante la reducción de la presión en el recipiente de reacción.

#### Ejemplo 3

35 En este ejemplo se investigó la temperatura en tres ensayos distintos. Se usó el mismo destilado de ácidos grasos de aceite de palma y glicerol que en el ejemplo 2 y la relación de masa fue de 2:1. La presión de reacción se ajustó a 100 mbar y la temperatura de reacción fue isocrática a 160, 180 y 200 °C. Después de 6 horas, el contenido de FFA en cada ensayo era del 19,3, 4,3 y 0,6 % en peso, respectivamente.  
40

Este ejemplo muestra que el aumento de la temperatura genera un contenido de FFA final más bajo.

#### Ejemplo 4

45 En este ejemplo se investigó la relación de masa de aceite:glicerol. Se utilizó el mismo destilado de ácidos grasos de aceite de palma que en el ejemplo 2 y la temperatura y la presión de reacción fue de 200 °C y de 100 mbar, respectivamente. Las relaciones de masa aceite:glicerol fueron de 4:1, 2:1 y 4:3. Después de 6 horas, el contenido de FFA era del 1,7, 0,6 y 0,15 % en peso, respectivamente.  
50

Este ejemplo muestra que una mayor relación de aceite/glicerol favorece la esterificación autocatalítica, generando concentraciones de FFA finales más bajas.

#### Ejemplo 5

55 En este ejemplo se aplicó una rampa de temperatura de 170 a 200 °C durante las 3 primeras horas, tras lo cual la temperatura se mantuvo constante a 200 °C las 3 horas siguientes. La presión fue de 100 mbar. Después de 6 horas, el contenido de FFA era del 1,1 % en peso. Se observó un contenido de FFA del 0,4 % en peso a las 6 h 40 min.  
60

Este ejemplo muestra que programando temperatura inicial se puede alcanzar aproximadamente el mismo valor de acidez final que con la esterificación isotérmica a 200 °C con el mismo período de tiempo, aun cuando la velocidad de esterificación inicial sea más lenta que para la isocrática, véase la Figura 3. El diagrama de la figura 3 muestra una rampa de temperatura de esterificación programada que aumenta de 170 a 200 °C durante 0 a 180 min seguida de una temperatura constante a 200 °C durante 180 a 400 min, comparada con una esterificación isotérmica llevada a cabo a 200 °C.  
65

Ejemplo 6

5 En este ejemplo la presión se redujo de 100 a 50 mbar en los 30 min finales del tiempo de reacción. Se mezcló el destilado de ácidos grasos de aceite de palma del 87 % en peso de FFA y glicerol a una relación de masa de 2:1 a 200 °C. La reducción de la presión redujo el contenido final de FFA aproximadamente en un 50 % en peso, es decir del 0,7 al 0,35 % en peso.

10 Este ejemplo muestra que es posible pulir los FFA finales mediante el arrastre por vapor de las últimas trazas de FFA durante un corto período de tiempo al final de la reacción.

Ejemplo 7

15 En este ejemplo se estudió la esterificación autocatalizada junto con una catalizada con óxido de cinc. La temperatura de reacción fue de 180 °C y el vacío fue de 100 mbar. La relación de masa de aceite:glicerol fue de 10:3 y al experimento catalizado con cinc se le añadió el 0,11 % en peso de ZnO. El cinc y la esterificación autocatalizada redujeron las concentraciones iniciales de FFA al 0,5 % en peso después de 4,5 y 9 horas, respectivamente.

20 Este ejemplo muestra que la esterificación autocatalizada a 180 °C es solo el doble de lenta que la catalizada con óxido de cinc y que tiene el potencial de alcanzar concentraciones bajas aceptables de FFA en un periodo de tiempo razonable.

Ejemplo 8

25 En este ejemplo, se añadió un 2,5 % en peso de tocoferoles a un aceite con glicéridos refinado y desodorizado. El aceite con tocoferol se desgasificó a 10 mbar durante 20 min a 80 °C antes de añadirse el glicerol y 20 min adicionales tras la adición del glicerol, antes del calentamiento a 160, 180 o 200 °C a 100 mbar. No pudo evaluarse el  $\beta$ -tocoferol debido a las concentraciones iniciales muy bajas. Después de 8 horas a 200 °C, no se observaron pérdidas significativas de los  $\alpha$ -,  $\gamma$ - y  $\delta$ -tocoferoles en ninguno de los experimentos.

30 Este ejemplo muestra que los tocoferoles permanecen intactos a las temperaturas estudiadas y al vacío aplicado.

35 Los resultados de los Ejemplos muestran que es posible eliminar el catalizador en la etapa de esterificación (i) y producir acilglicéridos mediante autocatálisis. Los resultados también muestran que es posible reducir los FFA finales mediante la optimización de las condiciones de reacción de la esterificación.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para el aislamiento de micronutrientes de un destilado de desodorización que comprende ácidos grasos libres, comprendiendo el proceso las siguientes etapas:
  - (i) tratamiento del destilado de desodorización en una etapa de esterificación con glicerol, etapa de esterificación que se autocataliza, produciendo una materia prima de acilglicéridos y descargando el exceso de glicerol y de agua producida;
  - (ii) transferencia de la materia prima de acilglicéridos que tiene un contenido acuoso inferior a 1500 ppm y un contenido de ácidos grasos libres inferior al 3 % en peso a una etapa de transesterificación y tratamiento de la materia prima de acilglicéridos con metanol para producir un producto biodiesel crudo; y
  - (iii) refinado del producto biodiesel crudo en una etapa de destilación, y separación del producto biodiesel crudo en tres fracciones 1) ésteres metílicos de ácidos grasos, 2) producto rico en micronutrientes que comprende tocoferol y 3) hidrocarburos ligeros.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el destilado de desodorización se desgasifica al vacío en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 mbar antes de entrar en la etapa de esterificación (i).
3. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el destilado de desodorización se precalienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 90 °C antes de entrar en la etapa de esterificación (i).
4. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 o 3, en el que la relación de masa inicial de destilado de desodorización a glicerol era inferior a 5:4.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el destilado de desodorización en la etapa de esterificación (i) tiene un contenido inicial de ácidos grasos libres en un intervalo de aproximadamente por encima del 10 % en peso a aproximadamente el 100 % en peso de ácidos grasos libres.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de esterificación (i) se lleva a cabo al vacío en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 500 mbar.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de esterificación (i) también comprende la reducción de la presión durante el tiempo de esterificación final.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la reducción de presión en la etapa de esterificación (i) está en el intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 20 mbar.
9. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, en el que la reducción de presión en la etapa de esterificación (i) se lleva a cabo durante los 60 minutos finales de la esterificación.
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la esterificación en la etapa de esterificación (i) se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de aproximadamente 140 a aproximadamente 200 °C.
11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de esterificación (i) comprende añadir aceites pretratados a la materia prima de acilglicéridos.
12. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de transesterificación (ii) comprende la adición de un catalizador alcalino para producir un producto biodiesel crudo.
13. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de transesterificación (ii) comprende la liberación de glicerol, el glicerol liberado se pretrata y se usa en la etapa de esterificación (i).
14. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de destilación (iii) se lleva a cabo a una temperatura en un intervalo de temperatura de aproximadamente 130 a aproximadamente 280 °C.
15. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de destilación (iii) se lleva a cabo a una presión de succión en un intervalo de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 7 mbar en un sistema de vacío.

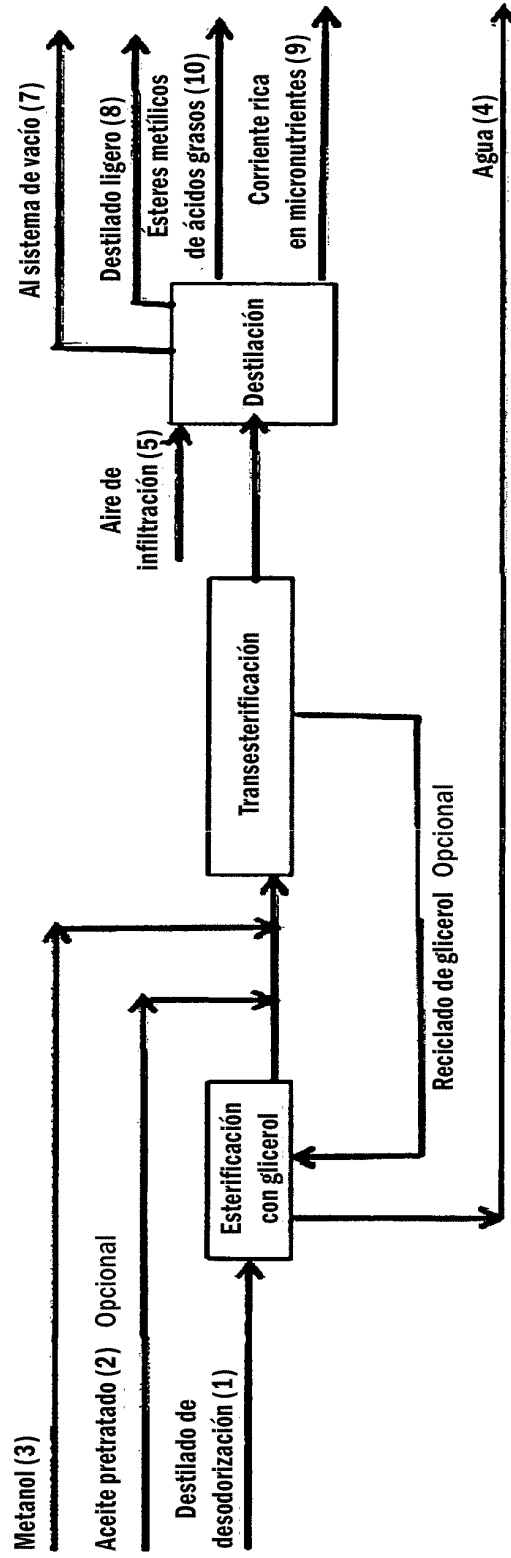


Figura 1

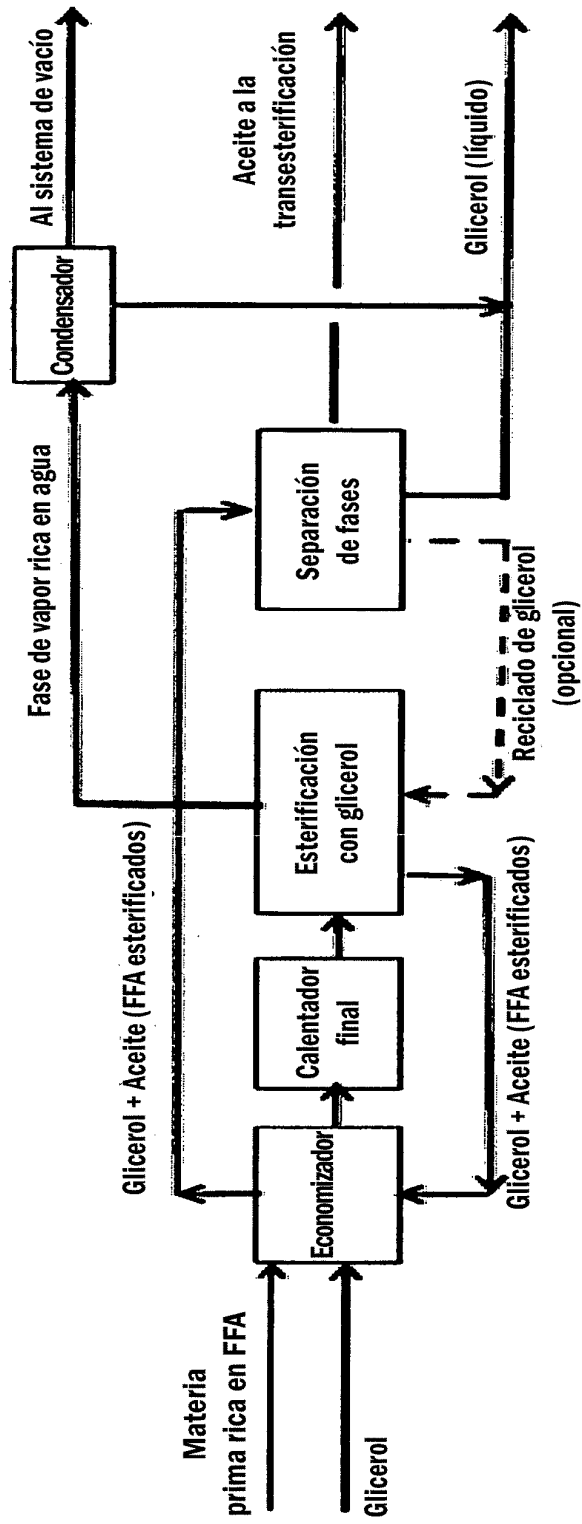


Figura 2

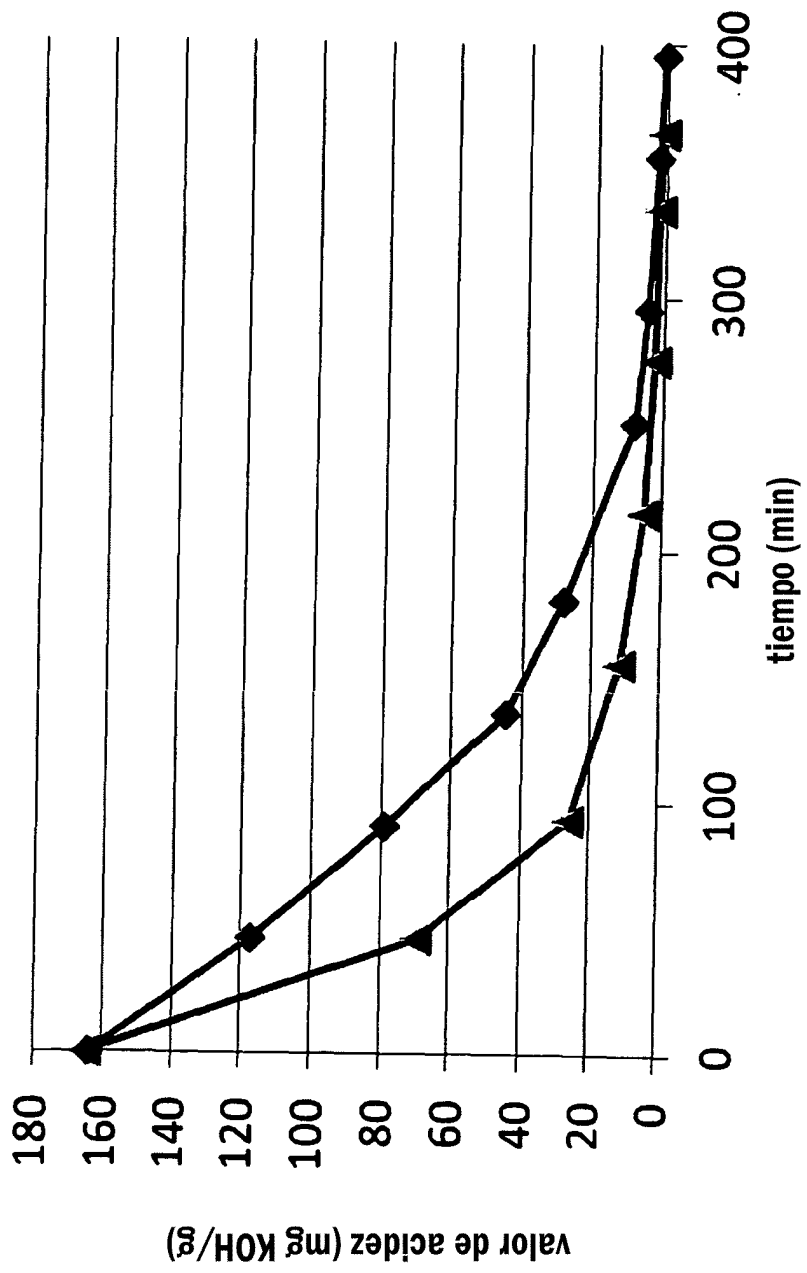


Figura 3