

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 099**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2008 E 08741082 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2257518**

54 Título: **Método para preparar un éster alquílico de ácido graso usando un ácido graso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2016

73 Titular/es:

**SK CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
600 Jeongja 1-dong, Jangan-Gu
Suwon-si, Gyeonggi-do 440-745, KR**

72 Inventor/es:

**CHO, HYUN-JUN;
KIM, BYUNG-HUI;
KIM, SOO-HYUN;
SHIN, YONG-JUN y
CHUN, SHIN-HO**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 575 099 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

Método para preparar un éster alquílico de ácido graso usando un ácido graso.

5 [Campo técnico]

Esta invención se refiere a un método para preparar un éster alquílico de ácido graso usando un ácido graso y, más particularmente, a un método para preparar un éster alquílico de ácido graso para biodiésel haciendo reaccionar un ácido graso, específicamente destilado de ácido graso con alcohol en presencia de un catalizador metálico en lugar de catalizador de ácido convencional o de ácido sólido. El método no requiere el proceso de purificación de glicerina, y presenta una tasa de conversión de ácido graso superior.

10

[Técnica antecedente]

15

El diésel, entre los diversos combustibles derivados de aceites minerales impuros, presenta ventajas tales como buena eficiencia de combustible, bajo coste y baja generación de dióxido de carbono. Por otro lado, existe un problema de que la combustión del diésel produce una gran cantidad de contaminación del aire, especialmente materias particuladas. Para resolver este problema, se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre un combustible alternativo que tenga una propiedad física similar al diésel, y sea económicamente preferible, y también pueda prevenir la contaminación del aire. El biodiésel tiene una propiedad física similar al gasóleo, reduce notablemente la contaminación del aire, y es una fuente de energía que se recicla de forma natural. Generalmente, el biodiésel se produce mediante reacción de transesterificación de aceite vegetal tal como aceite de colza, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palma, etc., grasas animales, aceite de desechos de cocina, y así sucesivamente con alcohol en presencia de catalizador de ácido o catalizador alcalino. En la producción del biodiésel, aproximadamente el 10% en peso de glicerina con respecto a la cantidad total de biodiésel se produce como un subproducto. Recientemente, dado que la construcción de plantas para biodiésel progresa rápidamente y a nivel mundial, se espera una sobreoferta de glicerina.

20

25

Por otro lado, los aceites y las grasas generalmente contienen ácidos grasos libres, que existen en forma mixta con triglicérido de ácido graso. Los ácidos grasos libres se separan como el subproducto en el proceso de refinado de aceites y grasas. Se han conocido varios métodos para preparar un éster alquílico de ácido graso a partir de los ácidos grasos libres separados. Los métodos para esterificación de los ácidos grasos libres se desvelan en la publicación de patente europea No. 127104, la publicación de patente europea No. 184740A y la patente de Estados Unidos No. 4.164.506, y demás. En los métodos, la reacción de esterificación se lleva a cabo calentando la mezcla de ácido graso y triglicérido de ácido graso con metanol a aproximadamente 65°C en presencia de catalizador de ácido sulfúrico o de ácido sulfónico. La publicación de patente europea No. 708813A desvela el método para incrementar el rendimiento del éster alquílico de ácido graso a partir de aceites y grasas. En el método, el ácido graso libre se separa de la fase de glicerina que es el producto de la reacción de transesterificación, y a continuación el ácido graso libre separado se esterifica. En este método, el ácido graso libre se obtiene mediante la neutralización de la fase de glicerina, y el ácido graso libre obtenido se hace reaccionar durante 2 horas a aproximadamente 85°C en presencia de catalizador de ácido sulfúrico fuerte, lo que reduce la cantidad de ácido graso del 50% al 12%. Además, se desvela un método para mejorar la eficiencia de la reacción de esterificación de un ácido graso (publicación de patente coreana no examinada No. 2004-0101446, publicación internacional No. WO 2003/087278), que utiliza un aparato mecánico u ondas supersónicas para provocar una turbulencia dinámica en un reactor. En este método, la esterificación se lleva a cabo haciendo reaccionar el ácido graso y/o el ácido graso contenido en aceites y grasas con alcohol a una presión elevada y una temperatura elevada usando ácido sulfúrico o resina de intercambio iónico como catalizador. Además, la publicación de patente coreana no examinada No. 2004-87625 desvela un método para eliminar un ácido graso libre de aceite de cocina residual, usando un catalizador de ácido sólido. Los métodos mencionados anteriormente usan comúnmente un catalizador de ácido, tal como ácido sulfúrico etc. Si dicho catalizador de ácido no se elimina completamente después de la reacción, la calidad del biodiésel se deteriora. Por lo tanto, deben ser necesarios procesos complicados para neutralizar, filtrar, lavar y limpiar el catalizador de ácido, y hay un defecto de elevado coste para instalaciones de producción debido a la cualidad de resistencia a la corrosión de los reactores. Además, el ciclo de vida del catalizador de ácido sólido generalmente no es tan largo para que el coste para reciclarlo sea demasiado caro. Además, en los métodos convencionales mencionados anteriormente, dado que la esterificación de un ácido graso se lleva a cabo a baja temperatura, el agua producida durante la reacción no es eliminada eficazmente al exterior del sistema de reacción. Por lo tanto, la tasa de conversión de ácido graso en éster alquílico de ácido graso es baja, y las propiedades físicas del éster alquílico de ácido graso obtenido no son adecuadas para biodiésel. Además, la solicitud de patente coreana No. 10-2006-38872 del solicitante de la presente invención desvela un método y un aparato para resolver los defectos mencionados anteriormente, pero el método y el aparato no usan catalizador, y la velocidad de la reacción no es satisfactoria.

30

35

40

45

50

55

El documento WO 2007 / 012097 desvela un método para la producción de ésteres alquílicos de carboxilato

mediante esterificación de ésteres de carboxilato y/o transesterificación de ésteres de carboxilato en presencia de un catalizador metálico líquido, en el que el catalizador metálico líquido es la sal de metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico.

5 El documento de M. Di Sirio et al (Synthesis of biodiesel via homogenous Lewis acid catalyst, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 239 (2005) 111-115) se refiere a la síntesis de biodiésel mediante catálisis con ácido de Lewis homogénea y estudia el uso de sales carboxílicas como producto de partida alternativo.

El documento DE 25 03 195 se refiere a un proceso y un dispositivo para la esterificación continua de ácidos grasos con alcoholes.

[Divulgación]

10 [Problema técnico]

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un método para preparar un éster alquílico de ácido graso adecuado para combustible biodiésel.

15 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un método para preparar un éster alquílico de ácido graso esterificando un ácido graso con alcohol a un intervalo de temperatura elevado usando un catalizador metálico que no afecta a la calidad del producto y se elimina fácilmente como residuos mediante una purificación. El método es diferente del método convencional para preparar un éster alquílico de ácido graso y glicerina llevando a cabo la reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcohol en presencia de catalizador de ácido o de ácido sólido.

20 Es otro objetivo más de la presente invención proporcionar un método para preparar conveniente y económicamente un éster alquílico de ácido graso sin producir glicerina, usando un destilado de ácido graso como materia prima, que se genera como subproducto durante el proceso de refinado de aceites vegetales.

[Solución técnica]

25 Para alcanzar estos objetivos, la presente invención proporciona un método para preparar un éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiésel, que comprende la etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación de materia prima de ácido graso con alcohol en presencia de un catalizador metálico, en el que la materia prima de ácido graso es ácido graso RCOOH puro en el que el número de átomos de carbono de la parte alifática R es de 14 a 24 o destilado de ácido graso, en el que la reacción de esterificación se lleva a cabo a la temperatura de 200 a 350°C y la presión de presión atmosférica a 10 bar, y el catalizador metálico se usa de modo que la cantidad de metal en el catalizador sea de 30 a 200 ppm (en peso) con respecto al ácido graso, en el que el catalizador metálico se selecciona entre el grupo que consiste en acetato de cobalto, acetato de hierro, acetato de manganeso, acetato de zinc, dióxido de germanio, titanato de tetrabutilo y sus mezclas.

30 [Efectos ventajosos]

35 En el método para preparar un éster alquílico de ácido graso de la presente invención, un ácido graso y alcohol reaccionan en una temperatura y presión elevadas predeterminadas, en presencia de un catalizador metálico. Por lo tanto, los procesos de neutralización, filtración, lavado y limpieza para eliminar el catalizador no se requieren. En la presente invención, un éster alquílico de ácido graso de pureza elevada y tasa de conversión elevada puede obtenerse mediante procesos de destilación en dos etapas. Por lo tanto, el proceso total para producir un éster alquílico de ácido graso se simplifica y el coste para instalaciones para el proceso y el funcionamiento de las mismas se reduce. Además, la presente invención es económicamente favorable, dado que se usan destilado de ácido graso sin valor y/o un ácido graso barato como materia prima. En la presente invención, el subproducto, tal como glicerina no se produce, y el exceso de alcohol puede recuperarse y reutilizarse.

40 [Descripción de los dibujos]

La figura 1 es un dibujo para mostrar toda la configuración del aparato para preparar un éster alquílico de ácido graso de acuerdo con una realización de la presente invención.

45 La figura 2 es un dibujo para mostrar una realización de la sección de reacción representada en la figura 1.

La figura 3 y la figura 4 son dibujos para mostrar realizaciones del reactor que puede usarse para un método para preparar un éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención.

[Modo para la invención]

50 Una apreciación más completa de la invención, y muchas de las ventajas adjuntas de la misma, se apreciará mejor con referencia a la siguiente descripción detallada y los dibujos adjuntos.

La figura 1 muestra toda la configuración del aparato que puede usarse para el método para preparar un éster

alquílico de ácido graso de acuerdo con una realización de la presente invención. Tal como se muestra en la figura 1, la materia prima de ácido graso 1 (en lo sucesivo, en caso necesario, simplemente "ácido graso") y alcohol 2 se introducen en una sección de reacción 10 y a continuación la reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura y presión predeterminadas. El éster alquílico de ácido graso impuro 4 producido en la reacción de esterificación se transfiere a la primera sección de refinado 20, y las impurezas 5 que tienen un punto de ebullición bajo pueden ser eliminadas a través de la parte superior de la columna de destilación de la primera sección de refinado 20 mediante destilación. El primer éster alquílico de ácido graso refinado 6 se transfiere a la segunda sección de refinado 30, y se destila para dejar residuos (impurezas residuales 8 tales como el catalizador metálico usado en la reacción) en la segunda sección de refinado 30. El éster alquílico de ácido graso destilado y purificado 7 se descarga a través de la parte superior de la columna de destilación de la segunda sección de refinado 30. Por otro lado, la sección de reacción 10 está conectada a una sección de recuperación de alcohol 40, de modo que una mezcla (alcohol/agua 3) de agua producida en la sección de reacción 10 y el exceso de alcohol que no reaccionó en la sección de reacción 10, se introduce en la sección de recuperación de alcohol 40. En la sección de recuperación de alcohol 40, el alcohol 2 se destila y se recicla a la sección de reacción 10 y el agua 9 se transfiere a una planta de eliminación de desechos.

En la presente invención, como materia prima de ácido graso 1 para preparar un éster alquílico de ácido graso 7, se usa ácido graso puro (RCOOH) en el que el número de átomos de carbono de la parte alifática (R) es de 14 a 24, o destilado de ácido graso. El destilado de ácido graso se produce como un subproducto durante el proceso de refinar aceite vegetal impuro recogido de plantas tales como colza, soja, girasol, palma o demás. El proceso de refinado puede llevarse a cabo mediante un vapor a alta presión para obtener aceite vegetal refinado, tal como aceite de colza, aceite de soja, aceite de girasol o aceite de palma, o demás. Si fuera necesario, puede usarse una mezcla del ácido graso puro y el destilado de ácido graso. El destilado de ácido graso contiene generalmente del 65 al 95% en peso, preferentemente del 80 al 85% en peso del ácido graso en el que el número de átomos de carbono de la parte alifática (R) es de 14 a 24. Los restantes componentes del destilado de ácido graso incluyen β -carotina, ácido graso en el que el número de átomos de carbono de la parte alifática (R) es menos de 14 o más de 24, y así sucesivamente. En el método para preparar éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención, es económicamente ventajoso usar el destilado de ácido graso como materia prima. Como el alcohol para la presente invención, pueden usarse alcoholes monovalentes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente alcoholes monovalentes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como metanol, etanol, propanol, o demás, y más preferentemente metanol.

El método para preparar un éster alquílico de ácido graso de la presente invención se lleva a cabo en presencia de catalizadores metálicos seleccionados entre el grupo que consiste en acetato de cobalto, acetato de manganeso, acetato de zinc, acetato de hierro, dióxido de germanio, titanato de tetrabutilo y sus mezclas. Preferentemente, el catalizador metálico se añade a la reacción de esterificación en forma de solución alcohólica. El catalizador metálico se añade a la reacción de esterificación, de modo que la cantidad de metal en el catalizador sea de 30 a 200 ppm, preferentemente de 50 a 100 ppm (es peso) con respecto a la materia prima de ácido graso. Si la cantidad del catalizador metálico es menor que el intervalo mencionado anteriormente, éste es económicamente indeseable debido a la lenta velocidad de reacción. Si la cantidad de catalizador metálico usado es mayor que el intervalo mencionado anteriormente, la velocidad de la reacción no aumenta adicionalmente, sino que es económicamente desfavorable. Mientras tanto, si la materia prima de ácido graso contiene impurezas tales como fósforo (P) que inhiben la actividad del catalizador metálico, es deseable incrementar la cantidad del catalizador metálico de acuerdo con la cantidad de impurezas. Cuando se añade el catalizador metálico a un reactor en la solución alcohólica, la cantidad de alcohol puede controlarse para disolver completamente el catalizador metálico.

En la presente invención, la reacción de esterificación puede llevarse a cabo en una etapa o dos etapas. En la reacción de esterificación en una etapa, la sección de reacción 10 está constituida por un reactor y una columna de destilación. En la reacción de esterificación en dos etapas, la sección de reacción 10 puede estar constituida por dos reactores y una columna de destilación donde se usa habitualmente la una columna de destilación, o pueden usarse un reactor y una columna de destilación para cada etapa, tal como se muestra en la figura 2. Además, el reactor y la columna de destilación pueden no estar separados, sino que pueden estar integrados, en el que la parte inferior del aparato integrado funciona como reactor, y la parte superior del aparato integrado funciona como columna de destilación. En este caso, una bandeja de sellado puede instalarse entre la parte superior para la columna de destilación y la parte inferior para el reactor para impedir que el agua caiga desde la parte superior a la parte inferior. La reacción de esterificación de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo mediante un proceso discontinuo o un proceso continuo, y llevarse a cabo mediante una etapa o dos etapas tal como se ha descrito anteriormente. En el proceso continuo, si el tiempo de retención (permanencia) es suficiente, la reacción en una etapa puede proporcionar una tasa de conversión suficientemente elevada, sin embargo es preferible llevar a cabo la reacción en dos etapas. En el caso del proceso discontinuo, si la tasa de conversión de la primera reacción es insuficiente, la tasa de conversión puede mejorarse llevando a cabo la segunda reacción con condiciones de reacción modificadas.

La figura 2 muestra una realización de la sección de reacción 10 en la figura 1, que está constituida por dos reactores 11, 12 y dos columnas de destilación 13, 14. Con referencia a la figura 2, un producto 4a que se obtiene mediante la reacción en el primer reactor 11 se introduce en el segundo reactor 12 junto con alcohol 2 para la

segunda reacción en el segundo reactor 12. El éster alquílico de ácido graso impuro 4 que es el producto de la segunda reacción en el segundo reactor 12 se transfiere a las secciones de refinado 20, 30 en la figura 1. Las mezclas 3a que contienen agua producida en cada reactor 11, 12 y el exceso de alcohol que no reaccionó se expulsan a las columnas de destilación 13, 14, respectivamente. La mezcla 3a se separa en las columnas de destilación 13, 14 de modo que alcohol puro o el azeótropo de alcohol/agua 3b se expulsa mediante la parte superior de las columnas de destilación 13, 14 y la mezcla 3 que contiene alcohol y agua, en la que la concentración de agua es elevada, se expulsa a través de la parte inferior de las columnas de destilación 13, 14. En este caso, el alcohol puro o el azeótropo de alcohol/agua 3b obtenido en la parte superior de las columnas de destilación 13, 14 puede reutilizarse como alcohol que se introduce en la sección de reacción 10. La mezcla de alcohol/agua 3, en la que la concentración de agua es elevada, se transfiere a la sección de recuperación de alcohol 40 de la figura 1.

En lo sucesivo, las condiciones de preparación de éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención se describirán en detalle. El catalizador metálico se introduce en la reacción de esterificación de la presente invención, y la reacción de esterificación se lleva a cabo a temperatura elevada. De este modo, pueden obtenerse velocidad de reacción elevada y tasa de conversión elevada de ácido graso en éster alquílico de ácido graso en la presente invención. La temperatura para la reacción de esterificación de la presente invención es de 200 a 350°C, preferentemente de 250 a 320°C. La presión para la reacción de esterificación de la presente invención es de presión atmosférica a 10 bar, preferentemente de presión atmosférica a 5 bar. La reacción de esterificación de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo mediante el proceso discontinuo o el proceso continuo. En el caso del proceso discontinuo, la reacción de esterificación puede realizarse mientras se mantiene la presión constante de presión atmosférica a 10 bar. Como alternativa, la reacción de esterificación inicial se lleva a cabo a una presión relativamente elevada de 3 bar a 10 bar para incrementar la velocidad de la reacción, y a continuación la última reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión relativamente baja de presión atmosférica a 3 bar para eliminar el agua producida del reactante, mejorando de este modo la tasa de conversión de la reacción. Preferentemente, el catalizador metálico se disuelve en alcohol, y la solución se añade a un reactor con ácido graso simultáneamente. En el caso del proceso continuo, la presión en todo procedimiento de reacción puede ser la presión constante de presión atmosférica a 10 bar, o el primer reactor de la reacción en dos etapas se mantiene a una presión de 3 bar a 10 bar y el segundo reactor de la reacción en dos etapas se mantiene a una presión de presión atmosférica a 3 bar. Si la temperatura de reacción y la presión de reacción no están dentro de los intervalos mencionados anteriormente, la velocidad de la reacción y la tasa de conversión de ácido graso se reducen o pueden producirse reacciones secundarias adversas. En el caso del proceso continuo, el catalizador metálico disuelto en alcohol puede añadirse de forma continua al reactor con ácido graso.

Dado que la reacción de esterificación convencional de ácido graso usando catalizador de ácido o catalizador de ácido sólido se lleva a cabo a baja temperatura de menos de 100°C y el agua producida durante la reacción de esterificación no puede eliminarse del sistema de reacción, no se puede hacer avanzar a la reacción de esterificación más allá del equilibrio de la reacción. Sin embargo, la reacción de esterificación de la presente invención se realiza a temperatura elevada de 200 a 350°C. Por lo tanto, el agua producida durante la reacción de esterificación puede eliminarse de forma continua del sistema de reacción junto con el exceso de alcohol. Por consiguiente, la reacción de esterificación de acuerdo con la presente invención se hace avanzar más allá del equilibrio de la reacción, de modo que la tasa de conversión de ácido graso es excelente cerca de la reacción completa. Específicamente, para usar el éster alquílico de ácido graso como biodiésel, el número ácido total (mg de KOH/g) del éster alquílico de ácido graso debe ser menor que un valor predeterminado. Sin embargo, si queda el componente de ácido graso sin reaccionar (el número de átomos de carbono de la parte alifática es de 14 a 24), el número ácido total (mg de KOH/g) del éster alquílico de ácido graso producido se vuelve elevado, y el éster alquílico de ácido graso no puede satisfacer los criterios de calidad para el biodiésel. Dado que el componente de ácido graso sin reaccionar tiene un punto de ebullición similar al éster metílico de ácido graso, es muy difícil que el componente de ácido graso sin reaccionar se separe mediante la destilación. Por lo tanto, debe prevenirse el componente de ácido graso sin reaccionar mediante la reacción de esterificación completa. El método para preparar éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención tiene más del 99,7% de la tasa de conversión de ácido graso en éster alquílico de ácido graso, lo que cumple los criterios de calidad de número ácido total para el biodiésel. Por otro lado, con el método para preparar éster alquílico de ácido graso convencional que usa catalizador de ácido o catalizador de ácido sólido, es difícil incrementar la tasa de conversión de ácido graso para que sea mayor del 99,7%. Además, en el método para producir éster alquílico de ácido graso de la presente invención, no se usa el catalizador de ácido usado, y las caras instalaciones de producción duraderas para catalizador de ácido son innecesarias.

En el proceso continuo, se introduce alcohol en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 5 veces en peso, preferentemente 1 a 3 veces en peso, con respecto a la cantidad introducida de ácido graso. Preferentemente, el catalizador metálico se disuelve en el alcohol, y se añade al reactor en la cantidad de 30 a 200 ppm (basándose en el componente metálico) por relación en peso con respecto a ácido graso. El tiempo de retención del proceso de reacción total es de 1 a 10 horas, preferentemente 3 a 5 horas. Si la cantidad introducida de alcohol se desvía del intervalo mencionado anteriormente, la velocidad de la reacción y el rendimiento de la reacción pueden reducirse y es económicamente indeseable. En el proceso discontinuo, ácido graso, alcohol y el catalizador metálico disuelto en el alcohol se introducen inicialmente en un reactor, en el que la cantidad de alcohol es de 0,1 a 3 veces en peso con respecto a una cantidad de ácido graso y la cantidad del catalizador metálico disuelto en el alcohol es de 30 a 200

ppm (basándose en el componente metálico) por relación en peso con respecto a ácido graso. Cuando la temperatura y la presión del reactor alcanzan la temperatura y presión predeterminadas, el alcohol para inducir la reacción principal se introduce en el reactor. En este caso, la cantidad total de alcohol a introducir durante el tiempo de reacción total es de 0,5 a 5 veces en peso, preferentemente 1 a 3 veces en peso con respecto a la cantidad de ácido graso. El tiempo de reacción es de 1 a 10 horas, preferentemente 3 a 5 horas. Además, en el último (segunda mitad) periodo de la reacción del proceso continuo o el proceso discontinuo, si la cantidad introducida de alcohol se incrementa en de 1 a 3 veces, preferentemente 1,5 a 3 veces con respecto a la cantidad introducida inicial de alcohol, la tasa de conversión de la reacción puede mejorarse adicionalmente.

El reactor de esterificación ejemplar para la presente invención incluye un reactor de tanque con agitación continua (tipo CSTR) en el que se instala un agitador, un reactor de flujo de pistón (PFR) en el que un deflector se monta para proporcionar un tiempo de retención suficiente, o demás. En un reactor preferible, al menos una pared de compartimentalización se instala en el reactor para dividir el interior del reactor en varios compartimentos. En el reactor preferible, los reactantes rebosan consecutivamente la pared de compartimentalización para ser transferidos de forma consecutiva al compartimento adyacente, lo que proporciona un tiempo de retención suficiente.

La figura 3 y la figura 4 muestran realizaciones preferibles del reactor que pueden usarse como aparato para preparar un éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención. Tal como se muestra en la figura 3, el reactor de esterificación para la presente invención incluye el primer reactor 30 para convertir del 80 al 90% del ácido graso total en éster alquílico de ácido graso y el segundo reactor 40 para convertir el ácido graso restante que no se ha convertido en el primer reactor 30 en éster alquílico de ácido graso. Las materias primas, ácido graso 1 y alcohol 2 se introducen en el primer reactor 30 para la primera reacción. El producto 4a de la primera reacción se extrae a través de la parte inferior del primer reactor 30 y la mezcla 3a que contiene agua producida en la primera reacción y el exceso de alcohol que no reaccionó en la primera reacción, se extrae en fase gaseosa a través de la parte superior del primer reactor 30. El segundo reactor 40 incluye un cuerpo del reactor 42 y al menos una pared de compartimentalización 46a, 46b. Las paredes de compartimentalización 46a, 46b dividen el interior del reactor 40 en dos o más compartimentos 44a, 44b, 44c, en los que las partes superiores de las paredes de compartimentalización 46a, 46b están abiertas de modo que los reactantes rebosen sobre las paredes de compartimentalización 46a, 46b. Los compartimentos divididos 44a, 44b, 44c del segundo reactor 40 pueden estar formados en el mismo plano y los compartimentos adyacentes 44a, 44b, 44c pueden estar conectados de forma fluida para el líquido entre sí mediante la parte superior de las paredes de compartimentalización 46a, 46b. Por consiguiente, el producto 4a de la primera reacción y alcohol 2 se introducen en el primer compartimento 44a, y reaccionan suficientemente en el primer compartimento 44a. A medida que la cantidad introducida del producto 4a aumenta, el producto 4a fluye al interior del segundo compartimento 44b sobre la primera pared de compartimentalización 44a. En el segundo compartimento 44b, el producto 4a reacciona de nuevo con el alcohol 2 y a continuación rebosa al interior del tercer compartimento 44c sobre la segunda pared de compartimentalización 46b. En el tercer compartimento 44c, el producto 4a reacciona de nuevo con el alcohol 2 y se convierte en éster alquílico de ácido graso impuro 4. A continuación, el éster alquílico de ácido graso impuro 4 se extrae del segundo reactor 40. En este momento, la mezcla 3a que contiene agua producida durante la reacción y alcohol se expulsa mediante la parte superior del segundo reactor 40. Además, agitadores 38, 48 para agitar los reactantes pueden instalarse en el primer reactor 30 y en los compartimentos 44a, 44b, 44c del segundo reactor 40.

El reactor de esterificación mostrado en la figura 4 incluye el primer reactor 30 para convertir del 80 al 90% del ácido graso total en éster alquílico de ácido graso y el segundo reactor 50 para convertir el ácido graso restante que no se convirtió en el primer reactor 30 en éster alquílico de ácido graso. El primer reactor 30 tiene la misma estructura descrita en la figura 3. El segundo reactor 50 incluye un cuerpo del reactor 52 y al menos una pared de compartimentalización 56a, 56b. Las paredes de compartimentalización 56a, 56b dividen el interior del segundo reactor 50 en dos o más compartimentos 54a, 54b, 54c. Los compartimentos 54a, 54b, 54c en el segundo reactor 50 están dispuestos en forma de pila vertical, y las paredes de compartimentalización 56a, 56b forman los planos inferiores de los compartimentos 54a, 54b. Concretamente, el primer compartimento 54a y el segundo compartimento 54b, que está ubicado debajo del primer compartimento 54a, son divididos por la primera pared de compartimentalización 56a. Una trayectoria de guía de líquido 62 y una trayectoria de guía de gas 64 se instalan en la primera pared de compartimentalización 56a. La trayectoria de guía de líquido 62 y la trayectoria de guía de gas 64 penetran en la primera pared de compartimentalización 56a. Un extremo de la trayectoria de guía de líquido 62 está ubicado a la altura correspondiente a la superficie de reactantes ubicados en el primer compartimento 56a, y el otro extremo de la trayectoria de guía de líquido 62 está ubicado a la altura que es mayor que la superficie de reactantes ubicados en el segundo compartimento 54b. Un extremo de la trayectoria de guía de gas 64 está ubicado a la altura que es mayor que la superficie de reactante ubicada en el primer compartimento 54a, y el otro extremo de la trayectoria de guía de gas 64 está ubicado a la altura que es mayor que la superficie de reactante ubicada en el segundo compartimento 54b. La trayectoria de guía de líquido 62 y la trayectoria de guía de gas 64 están instaladas en cada una de las paredes de compartimentalización 56a, 56b de la manera descrita anteriormente. Por lo tanto, los compartimentos adyacentes verticalmente 54a, 54b, 54c se comunican entre sí mediante la trayectoria de guía de líquido 62 y la trayectoria de guía de gas 64 instaladas en las paredes de compartimentalización 56a, 56b. Como resultado, el producto 4a de la primera reacción y alcohol 2 se introducen en el primer compartimento 54a, y reaccionan suficientemente en el primer compartimento 54a. A medida que la cantidad introducida del producto 4a de la primera reacción se incrementa, el producto del primer compartimento 54a rebosa mediante la trayectoria de

5 guía de líquido 62 al interior del segundo compartimento 54b para reaccionar con el alcohol 2 introducido en el segundo compartimento 54b y rebosa de nuevo al interior del tercer compartimento 54c mediante la trayectoria de guía de líquido 62 instalada en la segunda pared de compartimentalización 56b. En el tercer compartimento 54c, el producto del segundo compartimento 54b reacciona con alcohol 2 y se convierte en éster alquílico de ácido graso impuro 4. El éster alquílico de ácido graso impuro 4 se extrae del segundo reactor 50. En este momento, la mezcla 3a que contiene agua producida durante la reacción y el exceso de alcohol se mueve secuencialmente a los compartimentos superiores 54b, 54a mediante la trayectoria de guía de gas 64, y finalmente se expulsa del segundo reactor 50 a través de la parte superior del primer compartimento 54a.

10 Tal como se ha descrito anteriormente, en la presente invención, del 80 al 90% del ácido graso total se convierte en éster alquílico de ácido graso en el primer reactor 30, y el ácido graso sin convertir restante se convierte en éster alquílico de ácido graso en el segundo reactor 40, 50 mientras pasa secuencialmente por los compartimentos adyacentes del segundo reactor 40, 50. Por lo tanto, el tiempo de retención del ácido graso puede prolongarse, y la tasa de conversión de ácido graso en éster alquílico de ácido graso (conversión de la reacción) puede mejorarse.

15 La mayor parte del éster alquílico de ácido graso impuro 4 obtenido mediante reacción de esterificación de la presente invención es éster alquílico de ácido graso. Sin embargo, para usar el éster alquílico de ácido graso de la presente invención como combustibles industriales o combustibles biodiésel, ésteres alquílicos de ácido graso de bajo peso molecular, ésteres alquílicos de ácido graso de alto peso molecular, residuos, y demás deben eliminarse del éster alquílico de ácido graso impuro 4. Especialmente en el caso de éster metílico de ácido graso, el éster alquílico de ácido graso que tiene un número de átomos de carbono de la parte alifática que es menor de 14 o mayor de 24 y otras impurezas de bajo peso molecular deben eliminarse, para satisfacer los criterios de calidad del biodiésel. Por lo tanto, en la presente invención, el éster alquílico de ácido graso impuro 4 se refina mediante el proceso de destilación en dos etapas. Con referencia a la figura 1, en la primera sección de refinado 20 de la presente invención, del 1 al 10% en peso, preferentemente del 2 al 5% en peso de una cantidad introducida (alimentación) se elimina a través de la parte superior de una columna de destilación manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación para que sea de 150 a 250°C, preferentemente de 180 a 220°C en la concentración de vacío de 0,1 a 150 torr, preferentemente 0,1 a 40 torr. Cuando la cantidad eliminada a través de la parte superior de la columna de destilación es menor del 1% en peso de la alimentación, las impurezas que tienen un punto de ebullición bajo no pueden ser eliminadas suficientemente. Cuando la cantidad eliminada a través de la parte superior de la columna de destilación es mayor del 10% en peso de la alimentación, el rendimiento puede reducirse. En este caso, la mayoría de las impurezas de punto de ebullición bajo que se eliminan a través de la parte superior de la columna de destilación son éster alquílico de ácido graso de bajo peso molecular. Por lo tanto, las impurezas eliminadas pueden usarse directamente como combustible para calderas, etc., sin proceso adicional. En la segunda sección de refinado 30 de la presente invención, las impurezas del 1 al 25% en peso de una alimentación introducida se dejan para eliminación en la parte inferior de la columna de destilación, y el éster alquílico de ácido graso refinado de pureza elevada se extrae a través de la parte superior de la columna de destilación manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación para que sea de 200 a 300°C. Preferentemente de 220 a 280°C en la condición de vacío de 0,1 a 150 torr, preferentemente 0,1 a 40 torr. La cantidad de las impurezas eliminadas (residuo) puede modificarse de acuerdo con la composición de la materia prima de ácido graso. Sin embargo, cuando la cantidad que queda en la parte inferior de la columna de destilación es menor del 1% en peso de la alimentación, la pureza del éster alquílico de ácido graso puede deteriorarse. Cuando la cantidad restante en la parte inferior de la columna de destilación es mayor del 25% en peso de la alimentación, el rendimiento de destilación puede reducirse. En este caso, la mayoría de las impurezas restantes son éster alquílico de ácido graso que tiene un número de átomos de carbono de la parte alifática que es mayor de 24. Por lo tanto, las impurezas restantes pueden usarse como combustibles para calderas, etc. Además, el catalizador metálico usado en la reacción se extrae con el residuo y no deteriora la calidad de éster alquílico de ácido graso. A continuación, el catalizador metálico extraído con el residuo puede desecharse o puede reutilizarse mediante reciclado después de la combustión. El éster alquílico de ácido graso refinado mediante el método mencionado anteriormente, específicamente éster metílico de ácido graso, cumple todos los criterios de calidad en los biodiésel en Corea y los principales países extranjeros incluyendo los EE. UU., y Europa. Por lo tanto, el éster alquílico de ácido graso de la presente invención puede usarse directamente como biodiésel.

55 Por otro lado, el agua producida durante la reacción de esterificación de la presente invención se extrae de la sección de reacción 10 junto con el exceso de alcohol que no reaccionó en la reacción de esterificación, y la mezcla se separa en la sección de recuperación de alcohol 40. Después de la separación, el agua se transfiere a la planta de eliminación de desechos, y el alcohol se recicla a la sección de reacción 10 para reutilización. La sección de recuperación de alcohol 40 incluye una columna de destilación e instalaciones adjuntas para ello. La temperatura de la parte inferior de la columna de destilación de la sección de recuperación de alcohol 40 está controlada de acuerdo con el punto de ebullición del alcohol para destilar alcohol. El alcohol destilado y reutilizado puede contener del 0 al 10% en peso, específicamente del 0,001 al 10% en peso de agua. Si la cantidad de agua contenida en el alcohol es mayor del 10% en peso, la velocidad de esterificación en la sección de reacción 10 puede reducirse. Además, en el caso de usar metanol, usando solamente una única columna de destilación, el metanol puede refinarse con una pureza suficientemente elevada y puede reciclarse a la sección de reacción 10. En el caso de usar alcohol que tiene al menos 2 átomos de carbono, por ejemplo, etanol, el azeótropo de alcohol/agua se extrae de la columna de destilación de la sección de recuperación de alcohol 40, y se somete a un proceso de deshidratación para eliminar el

agua. A continuación, el alcohol con el agua eliminada se recicla a la sección de reacción 10.

En lo sucesivo, se proporcionan los ejemplos preferibles para una mejor comprensión de la presente invención. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos.

[Ejemplo 1] Preparación de éster metílico de ácido graso (proceso continuo)

5 La reacción de esterificación se llevó a cabo mediante reacción en dos etapas usando los reactores mostrados en la figura 3. En primer lugar, el primer reactor se controló a una temperatura de 300°C y una presión de 3 bar. 1 kg de destilado de ácido graso, que se obtiene destilando aceite de palma impuro, y 1 kg de metanol que contenía 0,2 g de acetato de cobalto, se introdujeron de forma continua en el reactor y el tiempo de retención de la reacción en el primer reactor era de 1 hora. Y el reactante del primer reactor se introdujo de forma continua en el segundo reactor.
10 A continuación, la temperatura del segundo reactor se mantuvo para ser la misma que la del primer reactor, y la presión se redujo a presión atmosférica, y el tiempo de retención de la reacción en el segundo reactor fue de 1 hora. Para la reacción en el segundo reactor, 2 kg de metanol (dos veces la primera cantidad de alimentación) se dividieron por 3, y cada parte dividida se introdujo de forma continua en cada compartimento 44a, 44b, 44c. La tasa de conversión para éster metílico de ácido graso mediante el método mencionado anteriormente era del 99,7% (número ácido total: menos de 0,4). El tiempo de terminación total (el tiempo de residencia total) de la reacción se redujo al 50% del tiempo de reacción sin catalizador.
15

[Ejemplo 2] Preparación de éster metílico de ácido graso (proceso discontinuo)

20 La reacción de esterificación se llevó a cabo mediante reacción en una etapa usando un reactor discontinuo. En primer lugar, 1 kg de destilado de ácido graso y 0,5 kg de metanol que contenía 0,8 g de titanato de tetrabutilo se introdujeron en el reactor. El reactor se controló a temperatura de 300°C y presión de 3 bar, y se añadió además 1 kg de metanol al reactor, y la reacción se llevó a cabo durante 1,5 horas. La tasa de conversión para éster metílico de ácido graso mediante el método mencionado anteriormente fue del 99,8%. El tiempo total hasta completar la reacción es de 1,5 h que es menor en un 50% con respecto al tiempo de reacción sin catalizador.

[Aplicabilidad industrial]

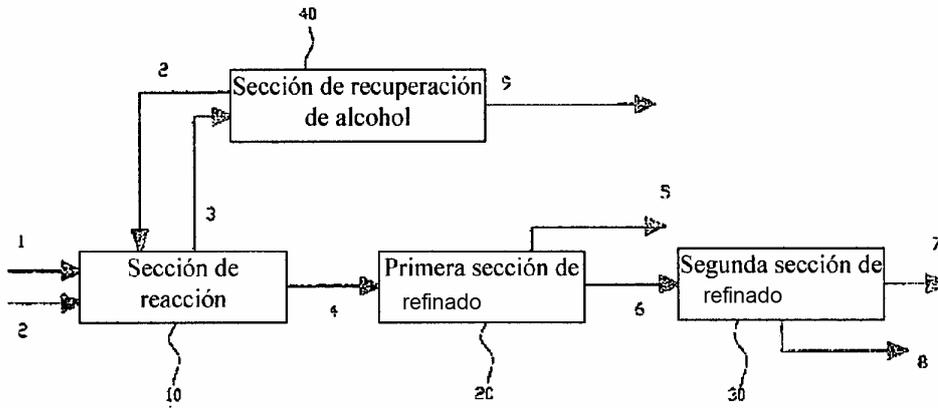
25 El método para preparar el éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención puede ser aplicable al aparato de fabricación a escala industrial así como a pequeña escala. Especialmente, el éster metílico de ácido graso preparado de acuerdo con la presente invención puede usarse directamente como biodiésel sin proceso adicional.

REIVINDICACIONES

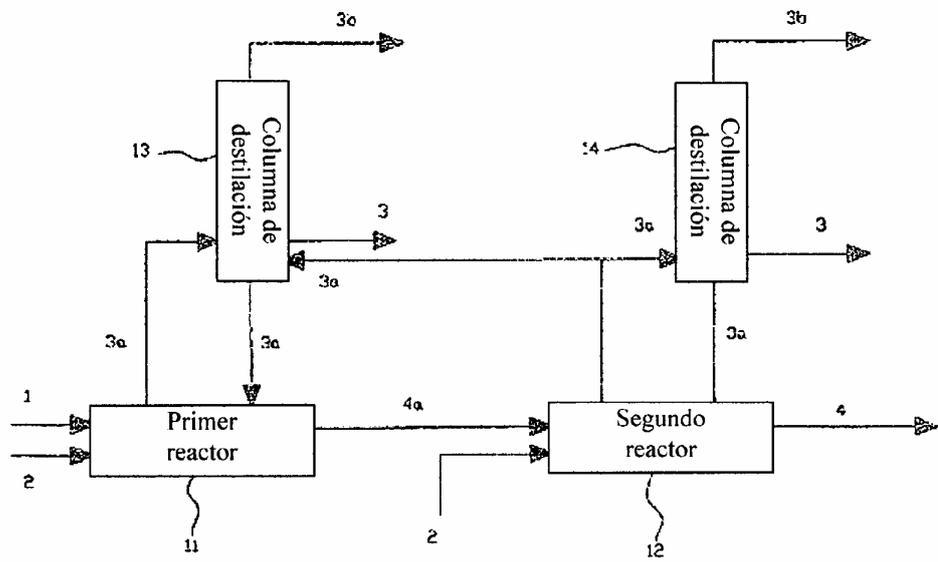
5 1. Un método para preparar un éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiésel, que comprende la
10 etapa de llevar a cabo una reacción de esterificación de materia prima de ácido graso con alcohol en presencia de
catalizador metálico, en el que la materia prima de ácido graso es ácido graso RCOOH puro en el que el número de
átomos de carbono de la parte alifática R es de 14 a 24 o un destilado de ácido graso, en el que la reacción de
esterificación se lleva a cabo a la temperatura de 200 a 350°C y la presión de presión atmosférica a 10 bar, y el
catalizador metálico se usa de modo que la cantidad de metal en el catalizador sea de 30 a 200 ppm (en peso) con
respecto al ácido graso, en el que el catalizador metálico se selecciona entre el grupo que consiste en acetato de
cobalto, acetato de manganeso, acetato de zinc, acetato de hierro, dióxido de germanio, titanato de tetrabutilo y sus
mezclas.

15 2. El método para preparar éster alquílico de ácido graso de la reivindicación 1, en el que el catalizador metálico
se añade a la reacción de esterificación en forma de solución alcohólica.

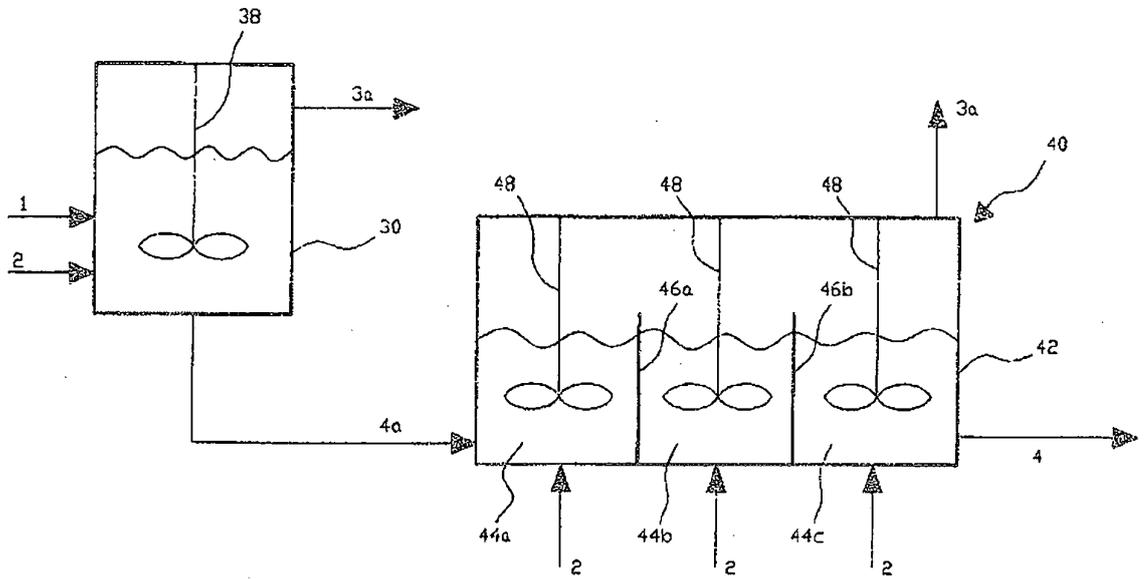
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

