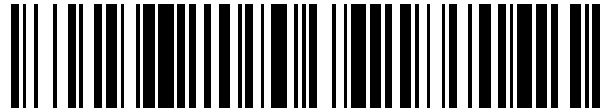


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 706**

21 Número de solicitud: 201630509

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

21.04.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

07.10.2016

Fecha de concesión:

07.08.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

14.08.2017

73 Titular/es:

**SOLUCIONES INDUSTRIALES EXTREMEÑAS SLL
(100.0%)**

**Fernan Perez, 2-Bajo
06400 Don Benito (Badajoz) ES**

72 Inventor/es:

**MASA BLANCO, Francisco Javier;
GARCÍA MORALES, Miguel Ángel y
GÓMEZ RONCERO, Luis Francisco**

54 Título: **Procedimiento mejorado para el refinado y esterificación continua de cualquier material graso de origen vegetal o animal, especialmente diseñado para subproductos animales de categoría 1 y 2**

ES 2 585 706 B1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 706**

21 Número de solicitud: 201630509

57 Resúmen:

Procedimiento para el refinado y esterificación continua de materiales grasos, independientemente del origen de la materia prima (especialmente diseñado para grasas animales de categoría 1 y 2); que consiste en el tratamiento del mismo con un ácido (de preferencia ácido acético para grasas de origen animal y ácido metanosulfónico para grasas de origen vegetal), seguido de un proceso de esterificación ácida en reactores especiales multietapas continuos. La particularidad que presenta el método objeto de la invención, es que la esterificación puede desarrollarse en dos etapas en serie o paralelo según el grado de acidez de la materia prima (dos etapas en serie para FFA superiores al 50%, y dos etapas en paralelo para FFA menores al 50%, no siendo limitante ningún valor de acidez) de manera continua. Finalmente, se desarrolla una tercera fase donde se recupera el metanol, la fase oleosa disuelta y una fase acuosa, las cuales son reutilizadas nuevamente.

Gracias al método, se consigue reducir el contenido en ácidos grasos libres y/o impurezas del material original de manera continua y sin degradación térmica ni química, para cualquier tipo de materia prima (cruda, refinada, parcialmente refinada, ...). Esta mejora de proceso origina un aumento en los rendimientos finales de biodiésel, además de la calidad con la que se obtiene el producto.

Mediante la inclusión del método como una etapa adicional en las tecnologías de fabricación de biodiésel actuales, o bien como etapa independiente a las mismas, se permite obtener un biocombustible líquido de alta calidad para su empleo en motores diésel: i) de manera total (B100), ii) en mezcla con el gasóleo (contenido en biodiésel > 7%), o iii) como aditivo de éste (mezclas < 7%), a partir de residuos, (entre los que hay que destacar las grasas animales de categoría 1 y 2, las oleínas vegetales y los ácidos grasos puros) dando una solución al problema de operación con el que se encuentran la mayoría de las plantas de fabricación de Biodiésel por un lado, y resolviendo el inconveniente medioambiental con el que se enfrentan actualmente las administraciones para la eliminación de los residuos (especialmente en las grasas animales de categoría 1 y 2).

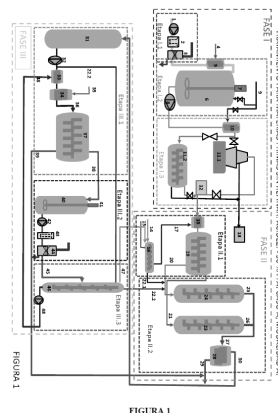


FIGURA 1

FIGURA 1

ES 2 585 706 B1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado para el refinado y esterificación continua de cualquier material graso de origen vegetal o animal, especialmente diseñado para subproductos animales de categoría 1 y 2.

5 La invención se refiere a un procedimiento mejorado para el refinado y esterificación continua de cualquier materias prima ricas en acilglicéridos y/o ácidos grasos libres para su posterior conversión en ésteres alquílicos, y el equipamiento necesario para la realización de dicho procedimiento.

En particular, la invención se relaciona con un proceso para acondicionar subproductos animales de categoría 1 y 2 u otros materiales con alto contenido en materia grasa (sin excluir cualquier tipo de material graso animal o vegetal, de primer o segundo uso, residuo o reciclado, etc.), los cuales consisten principalmente en acilglicéridos y ácidos grasos libres (cualquier rango de acidez), al objeto de separar un número de las impurezas y/o componentes y preparar estos subproductos para ser sometidos a un proceso de esterificación continua en un sistema especial, de modo que se obtenga un material graso de la calidad más elevada y adecuada, preferentemente para su transformación en ésteres de alquilos de alta pureza (industrias de biocombustibles líquidos: Biodiesel) o para otros fines industriales. Alternativamente, la invención se relaciona también con el proceso de esterificación continua en un sistema especial para materias primas refinadas de cualquier rango de acidez.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los subproductos animales se definen como cuerpos enteros (o partes) de animales o productos de origen animal no destinados al consumo humano, incluidos óvulos, embriones y espermatozoides, derivados del procesado de los mismos para la obtención de alimentos para consumo humano u otro uso. Antiguamente se consideraban como un subproducto con un valor añadido que podía emplearse en la industria alimenticia para la obtención de harinas cárnicas, huesos, grasas y gelatina, así como en la industria cosmética, farmacéutica, etc.

Como es bien sabido, la epidemia de encefalopatía espongiforme bovina (EEB) que asoló gran número de explotaciones ganaderas durante los años 90 en países como Gran Bretaña, Francia, Estados Unidos, España, Suiza, Israel, Japón, etc., evidenció la gestión incorrecta de estos subproductos, así como su importancia en la propagación de las enfermedades animales transmisibles, lo que auspició en su día y, en el ámbito de la U.E, la aparición de diferentes leyes, normas y directrices de ámbito europeo, nacional y autonómico con el objeto de controlar estos residuos y marcar las pautas de su tratamiento y eliminación.

En España se generan anualmente unas 300.000 toneladas de este tipo de residuo, de las cuales, por especies y en número de individuos son los siguientes: 250.000 cadáveres de ganado vacuno, 890.000 de porcino, 21.000 de equino, 1,4 millones de ovino y caprino, 1,86 millones de cunícola y 6,6 millones de avícola. En el ámbito de la Unión Europea, estas cifras superan los diez millones de toneladas.

Actualmente, el tratamiento, manipulación y/o transformación de cualquier subproducto animal y sus productos derivados no destinados a consumo humano (SANDACH) debe regirse por

una serie de normas, y cualquier establecimiento que pretenda utilizar esta materia prima, debe garantizar su cumplimiento. Los reglamentos que rigen dicha actividad son:

- 5 - Reglamento (CE) N° 1069/2009 del Parlamento y del Consejo, de 21 de octubre de 2009, por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano y por el que se deroga el Reglamento (CE) N° 1774/2002 (Reglamento sobre subproductos animales).
- 10 - Reglamento (UE) N° 142/2011 de la Comisión, de 25 de febrero de 2011, por el que se establecen las disposiciones de aplicación del Reglamento (CE) N° 1069/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo, por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales y los productos derivados no destinados al consumo humano, y la Directiva 97/78/CE del Consejo en cuanto a determinadas muestras y unidades exentas de los controles veterinarios en la frontera en virtud de la misma.
- 15 - Reglamento (UE) N° 749/2011 de la Comisión, de 29 de julio de 2011, y Reglamento (UE) N° 1063/2012 de la Comisión, de 13 de noviembre de 2012, que modifican el Reglamento (UE) N° 142/2011.
- Real Decreto 1429/2003 de 21 de Noviembre, por el que se regulan las condiciones de aplicación de la normativa comunitaria en materia de subproductos de origen animal no destinados al consumo humano.

20 Aunque no es el objeto de la presente memoria, conviene citar que los subproductos animales se clasifican en tres categorías específicas que reflejen su nivel de riesgo para la salud pública y la salud animal, categoría 1, 2 y 3 de conformidad con las listas establecidas en los artículos 8, 9 y 10, respectivamente del reglamento 1069/2009. Por otro lado, los productos derivados de éstos, estarán sujetos a las normas aplicables a la categoría específica de subproductos animales de la que se deriven.

25 Como se ha indicado anteriormente, los subproductos animales se generan principalmente durante el sacrificio de animales para el consumo humano, la elaboración de productos de origen animal como los productos lácteos y la eliminación de animales muertos o la aplicación de medidas de control de enfermedades. Independientemente de su procedencia, constituyen un riesgo potencial para la salud pública, la salud animal y el medio ambiente. Este riesgo debe controlarse adecuadamente, bien canalizando esos productos hacia medios de eliminación seguros o utilizándolos para diversos
30 fines, a condición de que se apliquen condiciones estrictas que reduzcan al mínimo los riesgos sanitarios.

Las nuevas tecnologías han extendido el posible uso de subproductos animales o productos derivados a diferentes sectores productivos, en particular para la producción de energía. No obstante, el uso de esas nuevas tecnologías puede entrañar riesgos sanitarios que también deben reducirse al
35 mínimo. Según los reglamentos citados en párrafos anteriores, existen diferentes métodos de transformación o usos para la eliminación de los subproductos animales, entre los que cabe citar: i) proceso de hidrólisis alcalina; ii) proceso de hidrólisis a alta presión y alta temperatura; iii) producción de biogás por hidrólisis a alta presión; iv) proceso de gasificación Brookes; v) combustión de grasa

animal en un proceso de caldera térmica; vi) proceso de producción termomecánica de biocombustible; y vii) proceso de producción de biodiesel.

Dentro de los métodos citados, los procesos “v” y “vi”, están limitados a fracciones grasas prácticamente exclusivas para la categoría 3; los procesos “ii” y “iv” sólo pueden ser aplicados para los subproductos de categoría 2 y 3; y los procesos “i”, “iii” y “vii” pueden ser aplicados para cualquier categoría de subproductos (1, 2 y 3). Todos los materiales resultantes de la transformación de materiales de la categoría 1 y 2 independientemente del proceso llevado a cabo, deben ser marcados de forma permanente con arreglo a los requisitos de marcado dispuestos en los reglamentos, *salvo el Biodiesel*. Adicionalmente, los residuos resultantes de la transformación de subproductos animales de conformidad con los métodos “i” a “vii” se eliminarán conforme a lo dispuesto en el Reglamento (CE) número 1069/2009 y 142/2011, entre los que se citan incineración (lo que implica altos costes energéticos y control de emisiones críticos) o enterramiento en zonas remotas y cuyo acceso sea prácticamente imposible (máximo un porcentaje según país miembro, y con vigilancia oficial).

Dadas las limitaciones, costes y riesgos comentados en los métodos anteriores, se presenta como alternativa interesante *el uso de estos subproductos animales para la obtención de Biodiesel como medio de eliminación de los mismos*. Adicionalmente, *los subproductos obtenidos en la producción de Biodiesel: residuo de la destilación de biodiesel (puede emplearse como combustible sin restricción alguna); en el caso de obtener sulfato potásico (puede emplearse para la producción de productos derivados para su aplicación a la tierra); y la glicerina (si deriva de C1 o C2, puede emplearse en la obtención de biogás y si deriva de C3, puede usarse para la alimentación de animales)*.

Por otro lado, en el marco de la producción de biodiesel las características físicas y químicas de la materia prima afectan de forma considerable al proceso y/o a las propiedades finales del biodiesel, que debe satisfacer las especificaciones de calidad de la Norma de referencia. Debido al desarrollo inicial del sector, prácticamente la totalidad de los tecnólogos disponibles en el mercado, diseñan las construcciones de plantas para el empleo de materias primas tipo aceites vegetales (crudos, parcialmente refinados y/o refinados). Para el caso de grasas animales C1 y C2 (o subproductos y/o residuos derivados de éstas), por sus características, implica la necesidad de tratamientos previos a la transesterificación (método más utilizado para la obtención de biodiésel), por ser materiales que, por lo general, presentan una elevada acidez libre, un contenido en humedad elevado, sustancias insaponificables, alto contenido en proteínas, fibras y cenizas, así como un componente no presente en aceites vegetales (o si está es a niveles trazas) como son los compuestos polimerizados (sintéticos y/o naturales) que dificultan la operación de refinado, así como la reducción en los rendimientos. En *la mayoría de las tecnologías* desarrolladas o construidas en las plantas de biodiesel, *permiten* o consideran *una mínima fracción de estas materias primas* (tipo grasas animales, residuos de aceites vegetales y aceites usados), *dado que los sistemas de purificación implantados (en los casos de que existan) no contemplan la eliminación de estos componentes*. Este hecho justifica el origen del problema que se presenta en casi la totalidad de las plantas productoras de biodiesel con materias primas de origen animal, por lo que con el desarrollo de la presente invención *se pretende poder llevar*

a cabo el refinado de materias primas de baja calidad (especialmente para las grasas C1 y C2), y permitir el consumo de este tipo de residuo para la elaboración de biodiesel.

La posible repercusión de esta invención sobre los sectores socioeconómicos extremeños y nacionales es obvia, ya que por un lado se intenta revalorizar un residuo (se presenta una alternativa para reducir las cantidades actuales de estos residuos como es la grasa animal C1 y C2) para la obtención de Biodiesel, por otro se reducen las emisiones y contaminaciones provocadas por los procesos de incineración y/o combustión y/o enterramiento (reducción de riesgos medioambientales) y finalmente, se daría viabilidad al sector del Biodiesel, actualmente en decadencia, por falta de materias primas económicamente viables.

El biodiesel, constituido por una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos de cadena larga obtenido a partir de recursos biológicos (aceites vegetales, grasas animales, aceites usados, etc.), se considera un combustible limpio, siempre y cuando sus características físico-químicas cumplan las exigencias de calidad de las Normas de referencia (por ejemplo, la norma Europea EN 14214, o la norma estándar ASTM D6751 en el caso de EE.UU.).

De forma general, puede considerarse que la mayoría de los procesos comerciales para la obtención de biodiesel (a escala industrial), siguen un hito común, -independientemente de la tecnología que lo desarrolla-, se basa en la transesterificación, reacción a través de la cual el glicerol de la estructura del triglicérido (especie mayoritaria en aceites vegetales y grasas animales) es desplazado por la incorporación de un alcohol de cadena corta (metanol, etanol, etc...). El resultado es la formación de tres moléculas de ésteres (metílicos, EM; etílicos, EE; etc., en función del alcohol empleado), y una molécula de glicerol. En ausencia de catalizador la reacción de transesterificación presenta una velocidad extremadamente baja, por lo que se hace necesaria la presencia del mismo.

La transesterificación es una reacción de equilibrio y, en consecuencia, tanto reactivos como productos estarán presentes cuando ésta llegue a su fin. Puesto que los productos de mayor interés son los ésteres alquílicos (biodiésel), para desplazar el equilibrio hacia la formación de éstos la reacción suele realizarse en exceso de alcohol. Finalmente, se obtienen dos fases parcialmente miscibles: una fase más densa rica en glicerol (o glicerina); y una fase menos densa rica en ésteres alquílicos (o biodiésel). Finalizada la reacción, la glicerina se separa por decantación o centrifugación (según tecnologías) y se purifica para su uso en distintas aplicaciones. Por su parte, para cumplir con la norma EN14214, la fase de biodiésel también debe ser purificada antes de ser utilizada como combustible diésel.

A pesar de ser una reacción sencilla (y ampliamente estudiada), las condiciones de operación en las que tenga lugar la misma (especialmente las cantidades de catalizador y metanol utilizadas), va a determinar la calidad final del producto obtenido y los costes de producción asociados al proceso. Adicionalmente, si bien el rendimiento final del proceso no debe verse alterado por las condiciones de operación, en la práctica si está directamente relacionado.

Por otro lado, las características físicas y químicas de la materia prima afectan de forma considerable al proceso y/o a las propiedades finales del biodiesel, que debe satisfacer las especificaciones de calidad de la Norma de referencia. Es sabido que algunas materias grasas brutas

están formadas principalmente por componentes triglicéridos, sin embargo, generalmente contienen una proporción significativa de otros componentes no glicéricos como fosfátidos (gomas), sustancias cerosas, ácidos grasos libres, materiales colorantes, proteínas, fibras, y pequeñas proporciones de metales. Adicionalmente, para grasas animales y aceites de fritura usados, dependiendo de los métodos de transformación a los que han sido sometidos, contienen grandes cantidades de otros componentes fruto de la degradación térmica y/o química entre los que se pueden encontrar compuestos de azufre y polímeros sintéticos o naturales.

Como se ha comentado anteriormente, en el marco de la producción de biodiesel que comienza con los triglicéridos, en la actualidad se utilizan casi exclusivamente catalizadores homogéneos basados en hidróxidos de metales alcalinos. Un inconveniente importante de estos sistemas es que las fases de procesamiento y purificación de las mezclas de productos intermedios obtenidas requieren grandes cantidades de energía, la cual representa la mayor parte del consumo total del proceso de producción de biodiesel. Adicionalmente, estos requerimientos energéticos, se ven incrementados de forma exponencial si las materias primas son aceites de fritura usados y/o grasas animales de calidad inferior. En particular, el biodiesel obtenido a partir de las grasas animales (especialmente las de categoría 1 y 2), presenta una limitación adicional importante: una vez producido, con el tiempo de almacenamiento se producen paulatinamente cristalizaciones de componentes presentes en el mismo, que hacen que el producto revierta valores de contaminación total muy elevados, originando serios problemas en su consumo, aparte de otros parámetros que no cumplen las normas de referencia.

Este hecho justifica el origen del problema que se presenta en casi la totalidad de las plantas productoras de biodiesel con materias primas de origen animal y/o aceites usados: **INCUMPLIMIENTO DE PARÁMETROS DE CALIDAD SEGÚN NORMATIVA UNE EN 14214**, entre los que caben citar el contenido en éster (no superior al 92-94%, incluso menor del 90% para algunos tipos de grasas animales, siendo el mínimo exigido del 96,5%) y valores de azufre elevados (valores comprendidos entre los 15-30 ppm, siendo el máximo permitido de 10 ppm).

Por otro lado, en algunas plantas de biodiesel, **la solución aportada** a este inconveniente ha sido **la instalación de columnas de destilación del biodiesel**, cuya finalidad es la obtención de un producto de una calidad elevada en cuanto a los parámetros comentados (contenido en éster superior al 99%, y valores de azufre inferiores a 10 ppm). Sin embargo, **la implantación de esta etapa** como medida de refinado, es acertada con respecto a la calidad esperada en el producto, pero presenta tres inconvenientes principales: en primer lugar la inversión necesaria para la instalación del sistema es muy elevada; en segundo lugar, **el incremento exponencial de los consumos energéticos del proceso** (ya de por sí muy elevados) y finalmente, **una disminución importante en el rendimiento global** del balance de masas. Éstos dos últimos aspectos se traducen en un **INCREMENTO DE LOS COSTES DE PRODUCCIÓN** por tonelada de biodiesel obtenido (y/o materia prima procesada) lo que hacen que algunas de las plantas que pretenden mantener la actividad obtengan datos de explotación totalmente inviables.

En un enfoque de fabricación de biodiesel relativamente reciente, se pretende sustituir los procesos convencionales descritos (catalisis homogénea alcalina) por procesos que usan catalizadores enzimáticos (tales como lipasas), para facilitar la producción de ésteres alquílicos a partir de aceites

naturales en una reacción de alcoholólisis. Ejemplos de estos procesos se describen en los documentos de solicitud de Patente: EP 1111064, EP 1803819 o ES 2336008. Según estos, y a pesar de implicar diferentes formas de operación, mediante una transesterificación enzimática de aceites de baja calidad, se proporciona un combustible de alta pureza con generación reducida de productos secundarios y residuos, lo que se traduce en menores costes de purificación y recuperación de los mismos. Por el contrario, presentan la desventaja de tener que inmovilizar las enzimas empleadas en sustratos soportes, lo cual actualmente no es garantizado 100% a escala de procesos industriales.

En otro enfoque adicional al comentado en el párrafo anterior, se encuentran aquellos procesos que se basan en catálisis heterogénea, empleando catalizadores sólidos. Ejemplos de estos sistemas quedan descritos en los documentos WO 2005/093015 (aluminatos de zinc) y ES 2354334 (zeolitas tipo X, con relación atómica Si/Al inferior a 1,2). Aunque existen muchas otras opciones, el principal inconveniente de estos procesos son las condiciones de operación que deben ser utilizadas para garantizar las velocidades de reacción óptimas (altas presiones y temperaturas), y en caso de poder ser realizadas en condiciones moderadas, se suelen presentar problemas de inhibición de actividad de las fases activas del catalizador, aspecto negativo más pronunciado cuando se parte de materias primas de baja calidad (con gran contenido en impurezas disueltas, como puede ser el caso de aceites reciclados o grasas animales).

Desde un punto de vista técnico, la solución al problema de calidad del biodiesel a partir de materias primas de baja calidad (independientemente de la tecnología disponible) pasa por la investigación y estudio de los parámetros de operación de cada una de las etapas implicadas en el proceso de producción por catálisis homogénea alcalina, y plantear una combinación de procesos de refinado previo, basada en procesos convencionales junto con cambios en las condiciones de operación, así como en la secuencia de etapas desarrolladas durante el proceso.

Los métodos convencionales para la eliminación de impurezas en aceite, se basan en cuatro etapas diferenciadas: degomado, refinado, blanqueo y desodorizado. De estas cuatro etapas, el degomado extrae la mayor cantidad de impurezas, la mayor parte de las cuales son fosfátidos hidratables. El refinado extrae principalmente los fosfátidos no hidratables, los jabones creados a partir de la neutralización de los ácidos grasos libres y otras impurezas tales como los metales. El blanqueo mejora seguidamente el color y sabor del aceite refinado, al descomponer los peróxidos y eliminar los productos de oxidación, fosfátidos residuales y jabones residuales. El desodorizado es la etapa final de procesamiento, y generalmente comprende pasar vapor a través del aceite refinado a temperatura elevada y bajo condiciones de casi vacío con el fin de vaporizar y eliminar los componentes volátiles desagradables.

En general existe gran cantidad de bibliografía donde se describen los procesos para llevar a cabo el refinado de los aceites de glicéridos mediante una mejora en la aplicación del degomado convencional (US 2245537, US 2351184, US 2576958, US 2666074, NL 7709915, US 2272964, US 2353571, US 3862054). Sin embargo, todas ellas presentan ciertos inconvenientes: no adecuados para aplicación industrial o bien no ofrecen solución alguna a los problemas planteados tradicionalmente como: i) la fracción de fósforo no hidratable que sigue acompañando al aceite, o ii) para grasas

animales, donde el problema no es el contenido en fósforo, sino las trazas de proteínas, fibras, polímeros, etc., que sigue acompañando al material graso.), entre otros.

Para el caso i), esta desventaja, queda resuelta con métodos de desgomado mejorados tal como los descritos en el documento ES 2043110, en la patente británica 1565569 y en la EP 0195991 o FR 2442882. A pesar de ello, estos métodos no tienen en cuenta el aspecto crítico en el tratamiento del aceite, la cuestión de la suavidad, o la eliminación de trazas de proteínas, fibras y metales en el caso ii) comentado. Adicionalmente estos sistemas mejorados, requieren la necesidad de neutralización posterior de los ácidos grasos libres (FFA), o en algunos casos la inexistencia de estos tratamientos de reducción de ácidos grasos libres (FFA), lo que implica una merma importante en los rendimientos. Otros sistemas que resuelven a priori el inconveniente del caso i), se describen en las referencias ES 2064834 y ES 2248218, no obstante, tras los procesos de refinado en condiciones moderadas, deben ser aplicados procesos de secado del aceite, los cuales tampoco mitigan el problema de suavidad en los tratamientos. Adicionalmente, en estos procesos se reducen los rendimientos en la obtención de ésteres alquílicos (pues la neutralización de FFA se realiza en forma de jabón, que es separado del aceite). En otras variantes de las formas de operar, la fase jabonosa obtenida pasa a la unidad de refinado de glicerol, y mediante ruptura con ácido, se recuperan los FFA, que posteriormente son esterificados y convertidos en ésteres alquílicos. A pesar de ello, en estas diferencias de proceso, se requiere mayor consumo de reactivos y etapas adicionales de operación, lo cual no resuelven el problema de los costes de producción actuales. En la patente EP 0131991 o WO 0075098, para reducir consumos de álcalis en la neutralización, emplean una fracción de glicerina básica obtenida en las etapas de transesterificación posterior, sin embargo, tampoco evitan la aplicación de ácido en exceso para recuperar los ácidos grasos neutralizados como jabones.

Como reflexión a todo lo anteriormente expuesto, todos los procedimientos descritos presentan alguna desventaja, entre las que cabe citar:

- Altas presiones y/o temperaturas de operación, lo que implica descomposición térmica de componentes inestables del aceite, más aún si se consideran las grasas animales de categoría 1 y 2, las cuales previamente han sido ya sometidas a condiciones extremas.
- Ineficacia en el refinado de grasas animales, especialmente cuando se trata de categoría 1 y 2, a pesar de usar elevadas concentraciones de ácido/bases, implicando la degradación química de componentes del aceite, y precipitación de residuos sólidos en el biodiesel a lo largo del tiempo.
- Pérdidas de rendimiento, o en su defecto consumo de reactivos adicionales.

Por ello, se deduce que en procesos de obtención de biodiesel, donde se pretenda aplicar grasas animales u otros tipos de aceites con cierto grado de acidez libre, se requieren métodos de fabricación que impliquen la conversión directa de los ácidos grasos libres en ésteres alquílicos. Para ello, actualmente existen procedimientos que los llevan a cabo, como pueden ser los reflejados en los documentos de patente: EP 0192035 y DE 4228476, los cuales se basan en el empleo de resinas o materiales de intercambio iónico en lecho fijo. Otras variantes del proceso de conversión (US

2383601, US 4164506, DE 33195590, EP 0127104), implican la esterificación convencional del aceite con exceso de metanol, en medio ácido (sulfúrico o p-toluensulfónico), bajo ciertas condiciones de operación (temperatura superior a la de ebullición del alcohol), y caracterizadas por que la reacción de conversión se realiza de forma discontinua. Para dar continuidad a la etapa, se requieren de varios sistemas de reactores tipo batch, los cuales dan continuidad a una etapa de separación de fases mediante la adición de medios de arrastre (por ejemplo glicerina acidificada anhidra, glicerina básica procedente de la etapa de transesterificación básica, etc...).

Según el estado actual de la técnica, la fase glicerina se utiliza bien para el lavado del aceite de partida, o bien en el lavado de la mezcla de reacción tanto en la esterificación ácida como en la transesterificación básica. Estas formas de operar se estiman tremendamente negativas, dado que independientemente de la etapa en que se use la glicerina (medio de lavado, neutralización o arrastre de componentes), se produce la transferencia de impurezas a la fase aceite o biodiesel a refinar, reduciendo considerablemente la calidad del producto final obtenido, o en su defecto, la necesidad de incluir etapas adicionales de purificación tales como la destilación del biodiesel final (con los costes de inversión más operación y pérdidas de rendimiento que conlleva).

Por todo lo anteriormente expuesto, con la presente invención se pretenden reducir los consumos energéticos mediante una combinación de etapas en serie de refino convencional (tomando como base los procesos de obtención de colágeno para subproductos animales o los procesos de desgomado para aceites crudos o residuos o subproductos de origen vegetal), y esterificación ácida en un sistema de reacción especial y en continuo (a presión atmosférica y temperaturas suaves). De forma sorprendente, con el desarrollo de la presente invención se ha descubierto, mejoras que afectan principalmente a parámetros tales como: rendimiento global del proceso, consumos energéticos y de reactivos; calidad del biodiesel y glicerina final; valorización de subproductos actualmente gestionados como residuos y utilización de materias primas de acidez libre ilimitada, entre otras.

Los resultados obtenidos en la calidad del biodiesel tratado con el método de la presente invención, incentivan la posibilidad de utilizarlo como biocombustible directamente en los motores Diesel, o en sus mezclas (permitiendo a las grandes Petroleras a cumplir con las obligaciones legislativas referidas a los porcentajes de mezclas), y adicionalmente, se potencia en el sector, la actual tendencia al consumo de biodiesel procedentes de materias primas de baja calidad (UCOME: Used Cooking Oil Methyl Ester o TME: Tallow Methyl Ester), bajo ciertas certificaciones de sostenibilidad y doble contabilidad (ISCC y DCC), muy demandadas por los productores de biodiesel, pero en muchos casos impedidas por los bajos estándares de calidad alcanzados en las tecnologías actuales, salvo que se apliquen procesos de evaporación de los ésteres alquílicos, y en tales casos, los datos de explotación resultan inviables.

SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento eficiente y económico para el procesado de cualquier tipo de materia grasa (aceites vegetales crudos, aceites de fritura usado, grasa animal C1, C2, C3, oleinas, cualquier residuo graso de origen vegetal y/o animal, etc.) para su transformación en materia grasa apta para su inclusión directa en la etapa de transesterificación de grasas, y su conversión en biodiesel. De modo sorprendente, se ha comprobado que mediante la combinación de

etapas de refino, en serie y/o en paralelo, seguido de una fase de esterificación en continuo, adicionales a las tecnologías actuales, o bien como una fase previa independiente a las mismas, se llegan a alcanzar productos grasos de calidad idónea para su transesterificación y conversión en Biodiesel.

5 Conforme a la invención, se proporciona un procedimiento para el refinado y esterificación de materias grasas, que comprende: i) el tratamiento de la materia grasa con un ácido (preferiblemente ácido acético para grasas animales y ácido metanosulfónico para grasas vegetales), seguido de un lavado con agua ; ii) el tratamiento de la materia grasa obtenida en (i) con un solvente B acidificado (de preferencia alcohol metílico acidificado con ácido metanosulfónico); iii) el tratamiento de esterificación en una reacción especial y en continuo de las fases obtenidas en el tratamiento (ii) a una temperatura que puede variar en el intervalo de 25-80 °C, preferiblemente de 50-85 °C, y más preferiblemente de 65-75 °C; y iv) el tratamiento de la fase metanol ácida obtenida en (iii) para recuperación y reciclado del alcohol metílico no consumido.

15 La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de extracción de impurezas contenidas en la materia grasa (refinado) y formación de ésteres en continuo (proceso de esterificación continua en sistema de reacción especial) de la acidez libre inicial de la misma, que comprenden por lo menos:

I. una fase en el curso de la cual dicha materia grasa:

- 20 a. es filtrada y calentada (hasta una temperatura que puede variar en el intervalo de 25-100 °C, preferiblemente de 35-95 °C, y más preferiblemente de 40-90 °C) (etapa I.1);
- b. a continuación, es sometida a una extracción de impurezas (disueltas y no disueltas), en el curso de la cual la materia grasa obtenida en (I.1) se trata con un ácido (preferiblemente ácido acético para grasas de origen animal y ácido metanosulfónico para grasas de origen vegetal) durante un periodo de tiempo suficiente (etapa I.2) en un tanque de homogenización y mezcla,
- 25 c. finalmente, se procede al lavado de la mezcla obtenida en (I.2) con agua, en el curso de la cual las trazas de impurezas (disueltas y no disueltas) son arrastradas de la materia grasa mediante un proceso de separación de fases (etapa I.3), el cual puede llevarse a cabo con separadores centrífugos o decantadores gravimétricos.

30 II. Una fase de esterificación en continuo, la cual puede desarrollarse a su vez en dos modalidades:

- a. **Modalidad A.- Dos etapas en serie (para materiales grasos cuyo valor de FFA sea superior al 50%).** En este caso, el material graso refinado en la etapa I (o una materia prima adquirida de FFA superior al 50% y que estuviera refinada previamente):
- 35 i. es sometida a un proceso de extracción parcial de ácidos grasos libres de la matriz grasa con un solvente A acidificado (de preferencia alcohol metílico

acidificado con ácido metanosulfónico), en el curso de la cual una fracción de éstos ácidos grasos libres son solubilizados en el solvente A (fracción II.1-1) y separados de la corriente principal de materia grasa (fracción II.1-2) mediante decantadores gravimétricos especiales (separadores multicapas), (etapa II.1);

ii. a continuación, la fase ligera obtenida en la etapa II.1 (fracción II.1-1) se somete a un proceso de esterificación en un reactor multietapa continuo, y la fase pesada extraída en la etapa II.1 (fracción II.1-2), en paralelo, se envía a un segundo reactor multietapas continuo, donde se somete a esterificación con previa dosificación de una cantidad adicional de solvente A acidificado (de preferencia alcohol metílico acidificado con ácido metanosulfónico). Las salidas de ambos reactores son mezcladas y enviadas a un decantador gravimétrico especial (separadores multicapas) (etapa II.2), donde tiene lugar la separación de fases: por un lado se obtiene el material graso bajo FFA (fase pesada, fracción II.2-1) con trazas de solvente A, apto para su inclusión en la unidad de transesterificación o lavados de la planta de biodiesel (según fuese requerido) y por otro se obtiene la mezcla solvente A-agua-ácido (fase ligera, fracción II.2-2) con trazas de material graso, la cual se somete a la fase III que se describe posteriormete.

b. **Modalidad B. Una etapa (para materiales grasos cuyo valor de FFA sea inferior al 50%).** En este caso, el material graso de FFA inferior a 50% refinado en la etapa I (o una materia prima adquirida de FFA inferior al 50% y que estuviera refinada previamente) es sometido a un proceso de esterificación en dos reactores multietapas continuos y en paralelo, previa dosificación de un solvente A acidificado (de preferencia alcohol metílico acidificado con ácido metanosulfónico) (etapa II.1). Las salidas de ambos reactores son mezcladas y enviadas a un decantador gravimétrico especial (separadores multicapas) (etapa II.2), donde tiene lugar la separación de fases: por un lado se obtiene el material graso bajo FFA (fase pesada, fracción II.2-1) con trazas de solvente A, apto para su inclusión en la unidad de transesterificación de la planta de biodiesel y por otro se obtiene la mezcla solvente A-agua-ácido (fase ligera, fracción II.2-2) con trazas de material graso, la cual se somete a la fase III que se describe posteriormete.

III. una fase de recuperación del solvente A (de preferencia alcohol metílico) de la mezcla solvente A-agua-ácido (fase ligera, fracción II.2-2) obtenida en la etapa II.2. En esta ocasión, y de manera indiferente a la modalidad de operación llevada a cabo en la fase II, la mezcla solvente A-agua-ácido con trazas de material graso, previo a su inclusión en la etapa de recuperación del solvente A debe ser tratada:

a. en primer lugar se somete a un cambio de polaridad, en el curso de la cual la fase obtenida en la etapa II.2 se mezcla con una fracción acuosa, seguida a continuación de una neutralización con una solución alcalina (de preferencia

hidróxido sódico o potásico) hasta alcanzar la neutralización de las trazas de ácido (de preferencia pH 3-4). A continuación, la mezcla resultante es enviada a un decantador gravimétrico especial (separadores multicapas) (etapa III.1) donde tiene lugar la separación de fases: por un lado se extraen las trazas de material graso (insolubilizadas tras el cambio de polaridad: fase pesada, fracción III.1-1), el cual se mezcla con el material graso esterificado (fracción II.2-1) apto para su inclusión en la unidad de transesterificación de la planta de biodiesel, y por otro se obtiene la mezcla solvente A-agua neutralizada (fase ligera, fracción III.1-2).

NOTA.- *En este punto hay que indicar, que el orden en el que se desarrolle el cambio de polaridad y la neutralización no altera el resultado final buscado.*

- b. finalmente, la fracción III.1-2 obtenida en la etapa III.1:
 - i. es filtrada y calentada (hasta una temperatura que puede variar en el intervalo de 50-100 °C, preferiblemente de 65-95 °C, y más preferiblemente de 80-90 °C) (etapa III.2);
 - ii. a continuación, es sometida a una evaporación del solvente A, en el curso de la cual la mezcla obtenida en la etapa III.2 se trata en una columna de destilación (etapa III.3), donde tiene lugar la recuperación del solvente A (fase volátil, fracción III.3-1), la cual se reutiliza nuevamente en el proceso aportando solvente A en la fase de esterificación (fase II). Como producto de cola de la columna se genera una fase acuosa, la cual se reutiliza en la etapa de cambio de polaridad.

Para llevar a cabo el procedimiento según la invención, existen diferentes formas de realización, las cuales se describen de forma detallada como casos independientes (caso A y B).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras 1 a 4 constituyen las formas de realización del procedimiento propuesto, que muestran las etapas y disposiciones típicas de la presente invención. La figura 5 constituye el diseño especial del equipamiento donde tiene lugar la reacción de esterificación propiamente dicha.

Así las figuras 1 y 2 representan la forma de realización del CASO A, para un sistema en continuo y para cualquier materia grasa (aceites vegetales, aceites de fritura usado, grasa animal C1, C2, C3, oleinas, cualquier residuo graso de origen vegetal y/o animal, etc.), que requieren un refinado previo para valores de FFA >50% y <50%, respectivamente. Las figuras 3 y 4 representa la formas de realización del CASO B, para un sistema en continuo y para cualquier materia grasa (aceites vegetales, aceites de fritura usado, grasa animal C1, C2, C3, oleinas, cualquier residuo graso de origen vegetal y/o animal, etc.), que NO requieren un refinado previo y para valores de FFA >50% y <50%, respectivamente. Todas las disposiciones indicadas pueden incluirse como proceso adicional previo en las tecnologías de fabricación de biodiesel actuales, o bien como proceso independiente para aplicar a una materia grasa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención puede entenderse más fácilmente haciendo referencia a la descripción detallada que sigue a continuación de las formas de realización preferidas de la invención, y a los ejemplos que se incluyen en ella.

5 Antes de que estas disposiciones y procedimientos se expongan y describan, debe entenderse que la presente invención no está limitada a procedimientos sintéticos específicos o a formulaciones particulares, y que tanto unos como otras pueden, por supuesto, variar. Asimismo, debe entenderse que la terminología que se utiliza en la presente memoria, se emplea solamente con el propósito de describir formas de realización particulares, y no tiene la intención de ser limitante.

10 En esta memoria y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a diversos términos que se definirán con los significados siguientes:

Las formas singulares de los artículos (“uno” y “el ó la”) incluyen referencias plurales si el contexto no especifica claramente otra cosa.

15 El término “materia prima” se define como cualquier material graso que se conozca apto para la fabricación de Biodiesel, independientemente de su origen.

El término “biodiesel” se define como cualquier biodiesel que se conozca en la técnica, independientemente de la materia prima de origen, así como del proceso de fabricación del mismo.

20 El término “impurezas de la materia prima” hace referencia a cualquier componente que presenta la materia prima no especificado como tri-di-mono-acilglicéridos, ácidos grasos libres y ésteres alquílicos de ácidos grasos. Ejemplos de estos componentes incluyen: proteínas, vitaminas y fibras (en grasas de origen animal, principalmente) o agentes colorantes y fosfátidos (en grasas de origen vegetal, principalmente), esteroides libres, polímeros sintéticos, contenido en metales, etc. La presencia de todos estos componentes son bien conocidos por los expertos en la materia.

25 La frase “extracción de impurezas de la materia prima” hace referencia a la separación de las mismas de la corriente de materia prima original.

30 El término “solvente” hace referencia a cualquier compuesto orgánico o inorgánico capaz de arrastrar de la materia prima los componentes solubles e insolubles. Dentro de este tipo de compuestos como ejemplos se pueden citar: el hexano, ciclohexano, éter de petróleo, metanol, etanol, etc, como orgánicos y agua (ácida o alcalina) como inorgánico. En la aplicación del procedimiento según la invención como etapa incluida en una planta de biodiesel, es de preferencia como solvente orgánico, aquel que se utiliza como alcohol en la transesterificación, para minimizar el número de reactivos a utilizar en el proceso.

Descripción detallada de la Invención: CASO A.

35 El procedimiento de extracción de impurezas y esterificación continua de una materia prima (tipo aceites vegetales, aceites de fritura usado, grasa animal C1, C2, C3, oleinas, cualquier residuo graso de origen vegetal y/o animal, etc.), que requiere un refinado previo según la invención es tal (ver figura 1 y 2 de los dibujos) que se efectúa una primera fase (Fase I) consistente en la extracción de

impurezas (etapa I.2) en un sistema de contacto en tanque agitado (6), donde una cantidad predeterminada de una solución acuosa de ácido (4) (de preferencia ácido acético para grasas animales y ácido metanosulfónico para grasas vegetales) se mezcla en un mezclador dinámico (5) con la materia grasa (1) (previamente filtrada (2) y calentada (3) (etapa I.1)), manteniendo la mezcla agitada (7) durante el tiempo de retención del tanque, el cual es necesario y suficiente para alcanzar el grado de hidratación y solubilización deseado. Posteriormente, la mezcla de reacción se retira del tanque de manera continua, y es bombeada (8) a un sistema de separación de fases (11) (etapa I.3). Para facilitar la separación de fases y conseguir el arrastre total de las impurezas (disueltas y no disueltas) presentes en la matriz grasa, previo al separador se adiciona agua de lavado (9) en un mezclador dinámico (10). A continuación se realiza la separación de fases, la cual puede llevarse a cabo en dos formas de operación: mediante un separador centrífugo (11.1) o a través de un decantador gravimétrico (11.2). Independientemente de la unidad utilizada, se obtienen dos fases: fase ligera (12) que es la materia grasa refinada y fase pesada (13) solución acuosa con las impurezas extraídas.

Una vez realizada la Fase I (refino y extracción de impurezas), a continuación se efectúa la Fase II, consistente en un proceso de esterificación en continuo, el cual puede desarrollarse en dos modalidades (A y B) dependiendo del valor de FFA de la materia grasa a esterificar.

Modalidad A. El procedimiento de esterificación de materias grasas de FFA > 50% según la invención es tal (ver figura 1) que, en primer lugar se procede a una extracción parcial de ácidos grasos libres (etapa II.1) en un decantador gravimétrico especial (separador multicapas) (19), mediante la dosificación en línea en un mezclador dinámico (18) de una determinada cantidad de solvente A acidificado (17) (de preferencia alcohol metílico (14) con ácido metanosulfónico (15) preparado en un mezclador estático (16)) sobre la materia grasa refinada obtenida en la Fase I (12). Tras un tiempo de contacto equivalente al tiempo de retención del decantador, se separa la fracción disuelta de ácidos grasos libres en el solvente A acidificado (21) (fase ligera) de la corriente principal de materia grasa (fase pesada) (20), la cual contiene el resto de ácidos grasos libres con trazas de solvente A acidificado. El proceso continúa con la esterificación propiamente dicha (etapa II.2) de las fases obtenidas en el decantador (19). Para ello, la fase ligera (21) se hace pasar por un reactor especial multietapas (23); en paralelo, la fase pesada (20) se envía a otro reactor (24) (de iguales características que el anterior (23)), previa dosificación de una fracción adicional de solvente A acidificado (22.1) (de preferencia alcohol metílico (14) con ácido metanosulfónico (15) preparado en el mezclador estático (16)), existiendo también la posibilidad de adicionar una fracción extra del solvente A ácido (22.2) del tanque colector (31). Seguidamente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores (25) y (26) se unen a la salida de los mismos (27), y se deposita en un decantador gravimétrico especial multicapas (28), donde tiene lugar la separación de fases: la fase ligera (30), que se acumula en un depósito colector (31) para su posterior procesado en Fase III; y la fase pesada (29) constituida por la materia grasa esterificada con valor de FFA < 1% (0,3-0,5%) que se acumula en un depósito colector, **la cual estaría lista para su alimentación a la etapa de transesterificación o directamente a las fases de lavados (según los valores de acilglicéridos del producto esterificado).**

Modalidad B. El procedimiento de esterificación de materias grasas de FFA < 50% según la invención es tal (ver figura 2) que, en esta ocasión, se elimina la (etapa II.1 de la modalidad A,

consistente en la extracción parcial de ácidos grasos libres) y tiene lugar la esterificación propiamente dicha (etapa II.2) de la materia grasa refinada obtenida en la Fase I (12). Para ello, sobre la fase ligera (12) se dosifica, en un mezclador dinámico (18), una cantidad determinada de solvente A acidificado (17) (de preferencia alcohol metílico (14) con ácido metanosulfónico (15) preparado en el mezclador estático (16)). A continuación, la corriente obtenida (19) se bifurca en dos fracciones (20) y (21), las cuales se hacen pasar en paralelo por dos reactores especiales multietapas (23) y (24), en esta ocasión, sobre la corriente a bifurcar (19) cabe la posibilidad de dosificar una fracción extra de fase ácida (22) la cual se encuentra disponible en el depósito colector (31). Seguidamente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores (25) y (26) se unen a la salida de los mismos (27), y se deposita en un decantador gravimétrico especial multicapas (28), donde tiene lugar la separación de fases: la fase ligera (30), que se acumula en un depósito colector (31) para su posterior procesado en Fase III, y la fase pesada (29) constituida por la materia grasa esterificada con valor de FFA <1% (0,3-0,5%), que se acumula en un depósito colector, *la cual estaría lista para su alimentación a la etapa de transesterificación o directamente a las fases de lavados (según los valores de acilglicéridos del producto esterificado).*

Una vez realizada la Fase II (esterificación propiamente dicha), y de manera indiferente a la forma de realización de la invención llevada a cabo (modalidad A o modalidad B); a continuación se efectúa la Fase III, consistente en la recuperación del Solvente A utilizado en exceso durante el proceso de esterificación, para así poder ser reutilizado nuevamente, y reducir los consumos. Para ello, la corriente obtenida en la fase ligera de la Fase II (30), la cual se deposita en continuo en el tanque colector (31), y se compone de: solvente A+agua de reacción+ácido+trazas de grasa, debe ser tratada previamente a su alimentación a la columna de recuperación de solvente A (46).

El procedimiento de recuperación de solvente A según la invención es tal (ver figura 1 ó 2), que en primer lugar, una fracción del producto contenido en el tanque colector (31) puede ser bombeado (32) para su redosificación en la etapa II.1 de la Fase II donde tiene lugar la esterificación (22), y la fracción remanente se somete a la etapa III.1, consistente en el bombeo (32) hacia un mezclador dinámico (33) donde tiene lugar la mezcla y homogeneización con una fracción acuosa (48) para provocar el cambio de polaridad de la mezcla (de preferencia se utiliza agua de proceso de la planta de fabricación de biodiesel donde se instale el sistema, o una fracción de la cola obtenida en la columna de destilación del solvente (46). Seguidamente, se procede a la neutralización del ácido en un mezclador dinámico (34) mediante la adición de una solución alcalina (35) (de preferencia hidróxido sódico o el propio catalizador básico usado en la etapa de transesterificación de la planta de fabricación de biodiesel donde se instale el sistema).

NOTA.- *En este punto hay que indicar, que el orden en el que se desarrolle el cambio de polaridad y la neutralización no altera el resultado final buscado en la etapa III.1.*

A continuación, la corriente de solvente A+agua+materia grasa neutralizada (36), es descargada en un decantador gravimétrico especial multicapas (37), en el cual tiene lugar la separación de fases: por un lado la fase ligera (38) que es depositada en el tanque colector (40) y por otro, la fase pesada (39) que al tratarse de la fracción grasa disuelta en el solvente A liberada en la operación de cambio de

polaridad, puede ser enviada y mezclada con la corriente de materia grasa esterificada en fase II (29), y así alimentada a la unidad de transesterificación de la planta de fabricación de biodiesel.

El producto acumulado en en tanque colector (40) provisto de agitación (41) cuya misión es evitar posibles sedimentación de sales formadas durante la neutralización del ácido, se bombea (42) hacia un sistema de filtración (43) para retener las trazas de sales, y se somete a calentamiento (44) (etapa III.2), posteriormente la corriente resultante (45) pasa a ser alimentada a la columna de destilación/rectificación de solvente A (46) (etapa III.3), donde tiene lugar la separación del solvente A puro (47), el cual es reutilizado en el mezclador (16) para reducir las dosificaciones de solvente A nuevo necesario en la etapa de esterificación propiamente dicha (etapa II.1 o II.2).y la fracción acuosa residual (48) que queda en la columna de destilación (46) (fase de cola), es extraída de la misma, siendo enviada a la fase de cambio de polaridad (33) la fracción requerida, y la cantidad remanente puede ser procesada en la unidad de subproductos de la planta de fabricación de biodiesel.

NOTA.- Hay que puntualizar en este caso, que según el modelo de realización de la presente invención, el sistema no genera agua residual, y la cantidad que debe ser extraída del sistema es equivalente a la cantidad formada durante la reacción de esterificación en la conversión de los ácidos grasos libres (FFA+Alcohol → Biodiesel+Agua) apta para su procesado en la unidad de subproductos de la planta de biodiesel. La fracción usada en el cambio de polaridad se consume-genera en ciclo cerrado.

Descripción detallada de la Invención: CASO B.

Como se ha comentado en apartado anterior, el procedimiento descrito según la invención para el CASO A, es para materias primas de cualquier valor de acidez libre (FFA) y que requieren ser refinadas. Así mismo, en una forma similar de realización de la invención, sería factible la utilización del sistema propuesto para materias primas de cualquier valor de FFA que no requieren ser refinadas (bien porque el tipo de producto del que se trate no lo necesite, o bien porque haya sido previamente refinado por otros medios). Para este caso, la secuencia descrita en el CASO A para las Fases I y II presentarían cambios de operación y la Fase III sería idéntica.

El procedimiento de esterificación continua de una materia prima (tipo aceites vegetales, aceites de fritura usado, grasa animal C1, C2, C3, oleinas, cualquier residuo graso de origen vegetal y/o animal, etc.), que NO requiere un refinado previo según la invención es tal (ver figura 3 y 4 de los dibujos) que se efectúa una primera fase (FASE I) consistente en un filtrado (2) seguido de un calentamiento (3) de la materia grasa a esterificar (1) (etapa I.1), para acondicionar el producto de entrada. A continuación, se efectúa la Fase II, consistente en un proceso de esterificación en continuo, el cual puede desarrollarse en dos modalidades (A y B) dependiendo del valor de FFA de la materia grasa a esterificar.

Modalidad A. El procedimiento de esterificación de materias grasas de FFA>50% según la invención es tal (ver figura 3) que, en primer lugar se procede a una extracción parcial de ácidos grasos libres (etapa II.1), mediante la dosificación en un mezclador dinámico (5) de una determinada cantidad de solvente A acidificado (4) (de preferencia alcohol metílico (12) con ácido metanosulfónico (13) preparado en un mezclador estático (14)) sobre la materia grasa refinada (1) obtenida en la Fase I (filtrada (2) y calentada (3)). La mezcla resultante, es homogeneizada en un sistema de contacto en tanque agitado (6) mediante agitación (7), desde donde es bombeada (8) a un decantador gravimétrico

especial (separador multicapas) (9) (etapa II.1). Tras el tiempo de contacto equivalente al tiempo de retención del decantador, se separa la fracción disuelta de ácidos grasos libres en el solvente A acidificado (11) (fase ligera) de la corriente principal de materia grasa (fase pesada) (10), la cual contiene el resto de ácidos grasos libres con trazas de solvente A acidificado. El proceso continua con la esterificación propiamente dicha (etapa II.2) de las fases obtenidas en el decantador (9). Para ello, la fase ligera (11) se hace pasar por un reactor especial multietapas (16); en paralelo, la fase pesada (10) se envía a otro reactor (17) (de iguales característica que el anterior (16)), previa dosificación de una fracción adicional de solvente A acidificado (15.1) (de preferencia alcohol metílico (12) con ácido metanosulfónico (13) preparado en el mezclador estático (14)), existiendo también la posibilidad de adicionar una fracción extra del solvente A ácido (15.2) del tanque colector (24). Seguidamente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores de esterificación (18) y (19) se unen a la salida de los mismos (20), y se deposita en un decantador gravimétrico especial (separador multicapas) (21), donde tiene lugar la separación de fases: la fase ligera (23), que se acumula en un depósito colector (24) para su posterior procesado en Fase III; y la fase pesada (22) constituida por la materia grasa esterificada con valor de FFA <1% (0,3-0,5%) que se acumula en un depósito colector, **la cual estaría lista para su alimentación a la etapa de transesterificación o directamente a las fases de lavados (según los valores de acilglicéridos del producto esterificado).**

Modalidad B. El procedimiento de esterificación de materias grasas de FFA<50% según la invención es tal (ver figura 4) que, en esta ocasión, se elimina la (etapa II.1 de la modalidad A, consistente en la extracción parcial de ácidos grasos libres) y tiene lugar la esterificación propiamente dicha (etapa II.2) de la materia grasa refinada (1) obtenida en la Fase I. Para ello, sobre la materia grasa refinada (1) (previamente filtrada (2) y calentada (3)) se dosifica en un mezclador dinámico (5) una cantidad determinada de solvente A acidificado (4) (de preferencia alcohol metílico (12) con ácido metanosulfónico (13) preparado en el mezclador estático (14)). La mezcla resultante, es homogeneizada en un sistema de contacto en tanque agitado (6) mediante agitación (7), y bombeada (8) al sistema de reacción, bifurcando la corriente principal extraída del tanque (9) en dos fracciones (10) y (11), las cuales se hacen pasar en paralelo por dos reactores especiales multietapas (16) y (17), en esta ocasión, cabe la posibilidad de dosificar una fracción extra de fase ácida (15) la cual se encuentra disponible en el depósito colector (24) en la corriente principal (9) antes de su división. Seguidamente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores de esterificación (18) y (19) se unen a la salida de los mismos (20), y se deposita en un decantador gravimétrico especial (separador multicapas) (21), donde tiene lugar la separación de fases: la fase ligera (23), que se acumula en un depósito colector (24) para su posterior procesado en Fase III, y la fase pesada (22) constituida por la materia grasa esterificada con valor de FFA <1% (0,3-0,5%), que se acumula en un depósito colector, **la cual estaría lista para su alimentación a la etapa de transesterificación o directamente a las fases de lavados (según los valores de acilglicéridos del producto esterificado).**

Una vez realizada la Fase II (esterificación propiamente dicha), y de manera indiferente de la forma de realización de la invención (modalidad A o modalidad B); a continuación se efectúa la Fase III, consistente en la recuperación del Solvente A, utilizado en exceso durante el proceso de esterificación, para así poder ser reusado nuevamente, y reducir los consumos. Para ello, la corriente obtenida en la fase ligera de la Fase II (23), la cual se deposita en continuo en el tanque colector (24),

y se compone de: solvente A+agua de reacción+ácido+trazas de grasa, debe ser tratada previamente a su alimentación a la columna de recuperación de solvente A (39).

El procedimiento de recuperación de solvente A según la invención es tal (ver figura 3 ó 4), que en primer lugar, una fracción del producto contenido en el tanque colector (24) puede ser bombeado (25) para su redosificación en la Fase II donde tiene lugar la esterificación (15), y la fracción remanente se somete a la etapa III.1, consistente en el bombeo (25) hacia un mezclador dinámico (26) donde tiene lugar la mezcla y homogeneización con una fracción acuosa (41) para provocar el cambio de polaridad de la mezcla (de preferencia se utiliza agua de proceso de la planta de fabricación de biodiesel donde se instale el sistema, o una fracción de la cola obtenida en la columna de destilación del solvente (39)). Seguidamente, se procede a la neutralización del ácido en un mezclador dinámico (28) mediante la adición de una solución alcalina (27) (de preferencia hidróxido sódico o el propio catalizador básico usado en la etapa de transesterificación de la planta de fabricación de biodiesel donde se instale el sistema).

NOTA.- *En este punto hay que indicar, que el orden en el que se desarrolle el cambio de polaridad y la neutralización no altera el resultado final buscado en la etapa III.1.*

A continuación, la corriente de solvente A+agua+materia grasa neutralizada (29), es descargada en un decantador gravimétrico especial multicapas (30), en el cual tiene lugar la separación de fases: por un lado la fase ligera (31) que es depositada en el tanque colector (33) y por otro, la fase pesada (32) que al tratarse de la fracción grasa disuelta en el solvente A liberada en la operación de cambio de polaridad, puede ser enviada y mezclada con la corriente de materia grasa esterificada en fase II (22), y así alimentada a la unidad de transesterificación de la planta de fabricación de biodiesel.

El producto acumulado en el tanque colector (33) provisto de agitación (34) cuya misión es evitar posibles sedimentación de sales formadas durante la neutralización del ácido, se bombea (35) hacia un sistema de filtración (36) para retener las trazas de sales, y se somete a calentamiento (37) (etapa III.2). Posteriormente la corriente resultante (38) pasa a ser alimentada a la columna de destilación/rectificación de solvente A (39) (etapa III.3), donde tiene lugar la separación del solvente A puro (40), el cual es reutilizado en el mezclador (14) para reducir las dosificaciones de solvente A nuevo necesario en la etapa de esterificación propiamente dicha (Fase II).y la fracción acuosa residual (41) que queda en la columna de destilación (39) (fase de cola), es extraída de la misma, siendo enviada a la fase de cambio de polaridad (26) la fracción requerida, y la cantidad remanente, puede ser procesada en la unidad de subproductos de la planta de fabricación de biodiesel.

NOTA.- *Hay que puntualizar en este caso, que según el modelo de realización de la presente invención, el sistema no genera agua residual, y la cantidad que debe ser extraída del sistema es equivalente a la cantidad formada durante la reacción de esterificación en la conversión de los ácidos grasos libres (FFA+Alcohol→Biodiesel+Agua) apta para su procesado en la unidad de subproductos de la planta de biodiesel. La fracción usada en el cambio de polaridad se consume-genera en ciclo cerrado.*

En una aplicación de preferencia de la invención del Caso A (figuras 1 y 2 de los dibujos), se pone en contacto una cantidad de materia grasa (1) (previamente filtrada (2) y calentada (3) a una temperatura que puede variar en el intervalo de 25-100 °C, preferiblemente de 35-95 °C, y más preferiblemente de 40-90 °C); con la solución ácido (4) (de preferencia ácido acético en agua para

grasas animales en relación ácido/agua 30/70; y ácido metanosulfónico en relación ácido/agua 70/30 para grasas vegetales) en una relación respecto a la materia grasa alimentada comprendida en el intervalo de 0,5 a 15%, de preferencia de 0,6 a 12 %, y más preferiblemente de 0,8-10%. La mezcla anterior homogeneizada en el mezclador dinámico (5) se alimenta de forma continua por la parte superior del tanque de homogenización (6), la cual se mantiene en agitación suave (7) durante el tiempo establecido previamente en función del caudal de alimentación de materia grasa (de preferencia de 3 a 4 horas de contacto, según el tiempo de residencia del tanque). A continuación, se extrae la mezcla con la bomba (8) y se envía al separador de fases (11.1 u 11.2, según la disposición disponible), previa dosificación en mezclador dinámico (10) de una cantidad de agua de lavado (9) (relación respecto a la materia grasa alimentada comprendida en el intervalo de 2 a 8%, de preferencia de 3 a 7% y más preferiblemente de 4-5%). Una vez separadas las fases, y extraídas las impurezas, sobre la fase ligera (12), que contiene la materia grasa refinada, se procede a la fase de esterificación de la misma, según la modalidad A o B dependiendo del grado de FFA que contenga.

Modalidad A. Materia grasa con FFA de partida superior al 50%.

A partir de la materia grasa obtenida (12), se procede a la esterificación de la misma (Figura 1 de los dibujos). Para ello, se dosifica en el mezclador dinámico (18) una cantidad de solvente A acidificado (17) igual a la cantidad de masa de materia grasa a esterificar (de preferencia alcohol metílico (14) acidificado con ácido metanosulfónico (15) en el mezclador estático (16) en relación alcohol/ácido 99,4/0,6), y se deposita la mezcla en el separador de fases (19) donde tiene lugar la extracción parcial de los ácidos grasos libres de la materia original alimentada (en esta operación, se retira el 50% del valor de FFA inicial contenido en la materia grasa), dando lugar a dos fases: fase ligera (21) que contiene solvente +ácidos grasos libres+ácido; y fase pesada (20) que contiene la fracción remanente de ácidos grasos libres, trazas de solvente A y resto de material graso de partida. A continuación, la fase ligera (21) se hace pasar por un reactor especial multietapas (23); y en paralelo, la fase pesada (20) se envía a otro reactor (24) (de iguales características que el anterior (23)), previa dosificación de una fracción adicional de solvente A acidificado (22.1) igual al 25 % de la cantidad de fase pesada alimentada (de preferencia alcohol metílico (14) con ácido metanosulfónico (15) preparado en el mezclador estático (16) en relación alcohol/ácido 96/4) junto con la misma cantidad (25% de la cantidad de fase pesada alimentada) (22.2) del producto disponible en el tanque colector (31). Seguidamente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores de esterificación (25) y (26) se unen a la salida de los mismos (27), y se deposita en un decantador gravimétrico especial multicapas (28), donde tiene lugar la separación de fases: la fase ligera (30), que se acumula en un depósito colector (31) para su posterior procesamiento en Fase III; y la fase pesada (29) constituida por la materia grasa esterificada con valor de FFA <1% (0,3-0,5%). ***Finalmente, la fase pesada (29) se somete a un proceso de transesterificación o directamente a las fases de lavados (según los valores de acilglicéridos del producto esterificado) para la obtención y caracterización del biodiesel obtenido.***

Modalidad B. Materia grasa con FFA de partida inferior al 50%.

A partir de la materia grasa obtenida (12), se procede a la esterificación de la misma (Figura 2 de los dibujos). Para ello, se dosifica en el mezclador dinámico (18) una cantidad de solvente A

acidificado (17) igual al 30% de la cantidad de masa de materia grasa a esterificar (de preferencia alcohol metílico (14) acidificado con ácido metanosulfónico (15) en el mezclador estático (16) en relación alcohol/ácido 98/2). A continuación, el 50% (20) de la corriente obtenida en el decantador (19) se hace pasar por un reactor especial multietapas (23) y el otro 50% (21) se pasa por el otro reactor (24) (de iguales características) en paralelo. Previo a la división del flujo de la corriente a incluir en los reactores, se dosifica en línea una cantidad adicional del producto disponible en el tanque colector (31) (20% de la cantidad de materia grasa alimentada) (22). Seguidamente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores (25) y (26) se unen a la salida de los mismos (27), y se deposita en un decantador gravimétrico especial (separador multicapas) (28), donde tiene lugar la separación de fases: la fase ligera (30), que se acumula en un depósito colector (31) para su posterior procesado en Fase III; y la fase pesada (29) constituida por la materia grasa esterificada con valor de FFA <1% (0,3-0,5%). **Finalmente, la fase pesada (29) se somete a un proceso de transesterificación o directamente a las fases de lavados (según los valores de acilglicéridos del producto esterificado) para la obtención y caracterización del biodiesel obtenido.**

Para finalizar con la aplicación de preferencia según la invención, se procede a la recuperación de solvente A utilizado en exceso, en el cual la fase ligera (30) contenido en el tanque colector (31) es bombeado (32) hacia un mezclador dinámico (33) donde tiene lugar la mezcla y homogeneización con una fracción de agua (48) igual a la cantidad requerida para obtener en la mezcla resultante un 15 % de humedad. Seguidamente, se procede a la neutralización del ácido en un mezclador dinámico (34) mediante la adición de una solución alcalina (35) (de preferencia hidróxido sódico o el propio catalizador básico usado en la etapa de transesterificación de la planta de fabricación de biodiesel donde se instale el sistema) en cantidad suficiente para alcanzar un pH de 3-5. A continuación, se realizan las operaciones descritas anteriormente en los Casos A o B para la Fase III, obteniéndose como resultado final de la misma: una fracción oleosa (39) que se une a la fase esterificada (29) en la Fase II para proceder a su transformación en biodiesel; una fracción acuosa (48) que se utiliza para el cambio de polaridad en (33); y el exceso de solvente A puro (47), el cual se realimenta en el mezclador (16) para la preparación del catalizador.

EJEMPLOS DE LA INVENCION

Los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos en la materia una exposición y descripción completa de cómo se evalúan los procedimientos y composiciones que se reivindican en la presente memoria, teniendo la intención de constituir puramente ejemplos de la invención y no pretendiendo limitar el alcance de lo que los inventores (D. Francisco Javier Masa Blanco, D. Miguel Ángel García Morales y D. Luis Francisco Gómez Roncero) consideran como su invención.

Se realizaron esfuerzos para asegurar la exactitud respecto a los números (por ejemplo, cantidades, temperaturas, tiempos, etc), pero algunos errores y desviaciones estarán justificados. Si no se indica lo contrario, los porcentajes son en peso y la temperatura es en °C. No se indican datos de presión, pues es la atmosférica o cercana a ésta (salvo la que se cree en el sistema por la impulsión de fluido a través de bombas).

Ejemplo 1.

Sistema de refinado y esterificación continua de materia prima grasa animal de Categoría 1, según el procedimiento de la invención descrito en el Caso A (Figura 1 de los Dibujos).-

Fase I: Refino y Extracción de Impurezas.

5 Para llevar a cabo las experiencias y ensayos según la invención y de forma continua, previo a la realización del procedimiento, el material graso de partida se sometía a un calentamiento inicial para conseguir disponer del producto fluido.

Etapa I.1. Filtrado y Calentamiento.

10 Esta etapa, por la dificultad de realizar la operación de filtrado a pequeña escala, se llevó a cabo por lotes. Así, pequeñas fracciones de grasa animal C1 eran sometidas a ensayos de filtración a través de manga filtrante con tamaño de poro de 500 micras, ayudado por un sistema de vacío (equivalente a la etapa de filtrado de la Figura 1 (2)). El producto filtrado se acumula y conserva en un depósito provisto de un revestimiento (“camisa”) que recibía un suministro de agua caliente para mantener la temperatura (50-60 °C), y así evitar el enfriamiento y congelación de la grasa (no representado en la
15 figura).

Etapa I.2. Sistema de extracción de impurezas disueltas en la Materia grasa.

El reactor de extracción consiste en un matraz de vidrio de varias bocas (6), de 2000 ml de capacidad. Mediante bombeo, se dosifica materia grasa C1 (1) al reactor de extracción de impurezas (6) por una de las bocas disponibles en la tapa superior del mismo, a razón de aproximadamente 8,5
20 g/min (el dispositivo descargaba dentro del reactor en la parte inferior del mismo). Para llevar la corriente de materia grasa a refinar a la temperatura requerida (65 °C), previo a la entrada en el reactor, se dispone de un sistema compuesto por una tubería en forma de serpentín, el cual se encuentra sumergido en un baño de glicerina mantenido a 120 °C (calentamiento y agitación continua por agitador magnético provisto de controlador de temperatura a través de una sonda Pt-100) (3). En línea
25 con la dosificación anterior, por otra de las bocas superiores del reactor se alimentaba una disolución de ácido acético glacial al 30% en agua (4) a razón de 0,255 g/min (el punto de descarga de la misma también tenía lugar en la parte inferior). A continuación, la mezcla resultante, se mantiene en continuo movimiento en el interior del reactor, mediante agitador mecánico a una velocidad de 500 rpm. Para evitar el enfriamiento de la mezcla durante el tiempo de contacto; a través del revestimiento
30 (“camisa”) externa del reactor, se hacía pasar una corriente de fluido a una temperatura ligeramente superior a 70 °C.

El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor es de alrededor de 3,8 h (tiempo de residencia del producto en el reactor de 2000 ml, a un caudal de 8,5 g/min). Por otra de las bocas superiores del reactor, tiene lugar la salida del producto en continuo, en cuya corriente (10) se
35 realiza una dosificación de agua (9) constante a razón de 0,595 g/min.

Etapa I.3. Sistema de separación de fases por decantación.

A continuación, la mezcla resultante tras la dosificación de agua, se va depositando en un decantador horizontal (11.2) de 2000 ml de capacidad. Tras un tiempo de permanencia en el mismo de

aproximadamente 3,5 h (equivalente al tiempo de residencia), a través de las dos salidas del separador se recojen las fases separadas: por un lado la fase ligera (12) a razón de 8.102 g/min y por otro la fase pesada (13) a razón de 1,250 g/min.

5 A intervalos de tiempos regulares, (cada 4 h) se tomaban muestras de la salida de fase ligera del decantador para proceder a la determinación analítica del contenido en cenizas por calcinación de una porción a 625 °C, para valorar si el proceso era eficiente. Así mismo, sobre otra fracción de la misma muestra, se cuantificaba el contenido en ácidos grasos libres (FFA) por titulometría. La Tabla 1 pone de manifiesto los efectos del sistema de refinado según la invención por comparación con los parámetros de entrada de la materia prima original (contenido en FFA, cenizas, insaponificables y
10 contenido en agua).

Fase II: Esterificación en Continuo.

Para desarrollar la segunda Fase del procedimiento según la invención, dado que el nivel de FFA de la materia prima es superior al 50%, la misma se realiza según la modalidad A siguiendo el procedimiento descrito en el caso A. Para ello:

15 ***Etapas II.1. Extracción Parcial de Ácidos Grasos Libres (FFA).***

Para continuar con el ensayo, mediante bombeo continuo a razón de 8,102 g/min, la fase ligera obtenida en la Fase I se introduce a un decantador (19) de 2000 ml de capacidad. Previamente a su inclusión en el separador, se mezcla en línea (18) una cantidad de metanol acidificado con ácido metanosulfónico (en una relación metanol/ácido de 99/1) (17) a razón de 7,850 g/min. Tras un tiempo
20 de permanencia en el mismo de aproximadamente 2 h (equivalente al tiempo de residencia), a través de las dos salidas del separador se recojen las fases separadas: por un lado la fase ligera (21) a razón de 9.389 g/min y por otro la fase pesada (20) a razón de 6.564 g/min.

A intervalos de tiempos regulares, (cada 2 h) se tomaban muestras de la salida de fase ligera del decantador para proceder a la determinación analítica del contenido en agua por Karl-Fischer de una
25 porción, para valorar si el proceso era eficiente. Así mismo, sobre otra fracción de la misma muestra, se cuantificaba el contenido en ácidos grasos libres (FFA) por titulometría. En paralelo, y a los mismos tiempos, se tomaban y analizaban los mismos parámetros para la salida de la fase pesada. La Tabla 1 recoge los efectos del sistema de extracción parcial de ácidos grasos según la invención por comparación con los parámetros de entrada de la materia prima refinada (contenido en FFA, cenizas,
30 insaponificables y contenido en agua).

Etapas II.2. Esterificación continua propiamente dicha.

A continuación, la salida de fase ligera (21) obtenida en la etapa II.1 sirve de alimentación continua del reactor especial multietapas (23) a razón de 9.389 g/min. Por otro lado, la fase pesada (20) junto con una nueva dosificación de metanol acidificado con ácido metanosulfónico (22) a razón
35 de 1,641 g/min, es introducido en el segundo reactor (24) en paralelo, a un caudal global de 8,205 g/min. Ambas corrientes son alimentadas por la parte inferior del reactor, y tras un tiempo de reacción de dos horas (tiempo de residencia de los reactores) la salidas de los dos productos (25) y (26) son mezclados (27) y depositados en un decantador multicapas (28) a razón de 17,594 g/min. Una vez

estabilizado el sistema, del separador (28) se obtienen las dos fases correspondientes: por un lado, la fase ligera (30) a razón de 8,929 g/min y por otro la fase pesada (29) a razón de 8,665 g/min.

Descripción de los reactores (ver Figura 5 de los Dibujos): Dichos reactores (23) y (24) (exactamente iguales) consistían básicamente, en un tubo de acero inoxidable de 20 cm de longitud y 8,2 cm de diámetro interno. En su interior existen 15 compartimentos con una capacidad total de 1000 ml, separados entre sí por un cuerpo perforado en el centro por donde se hace pasar un eje vertical de extremo a extremo. El eje presenta una prolongación exterior en la parte superior del reactor donde se acopla un motor-reductor con una velocidad de agitación de 150 rpm. En cada uno de las cavidades internas, en el eje vertical se encuentran ancladas 2 paletas horizontales cruzadas (30 en total) que desempeñan la función de agitador en cada subetapa. Todo el material del equipo es construido en acero inoxidable. El reactor se completa con dos entradas en sendos extremos para la introducción y salida en continuo, de la corriente de material graso a esterificar. Por otro lado, en la parte externa de la misma se inserta el sistema de calentamiento para mantener e impedir que la corriente pierda temperatura. El sistema de calefacción consistía en un cable de traceado eléctrico, envolvente de la columna de acero inoxidable, y en la parte externa, está totalmente cubierto por una capa de lana de vidrio fijada con cinta de aluminio. tanto para evitar pérdidas de calor como para proteger al operario de posibles quemaduras por contacto.

A intervalos de tiempos regulares, (cada 2 h) se tomaban muestras de las dos salidas de los reactores (25) y (26), y tras su centrifugación, se determinaba el contenido de ácidos grasos libres de cada una de las fases pesadas, para evaluar el grado de reacción que tenía lugar. Así mismo, al mismo tiempo también se tomaban muestras de la salida de fase pesada del decantador para proceder a la determinación analítica del contenido en agua por Karl-Fischer y el contenido en ácidos grasos libres (FFA) por titulometría. La Tabla 1 recoge los efectos del sistema de esterificación continua de ácidos grasos libres según la invención por comparación con los parámetros de entrada de la materia prima refinada (contenido en FFA, cenizas, insaponificables y contenido en agua).

Fase III: Recuperación del Solvente (Metanol).

Para continuar con el desarrollo del proceso, se lleva a cabo la tercera Fase del procedimiento según la invención, el cual consiste en recuperar el exceso de metanol utilizado y su inclusión nuevamente al inicio del ensayo. Para ello:

Etapa III.1. Cambio de Polaridad y Neutralización de fase.

En primer lugar, la fase metanol-ácido-agua recuperada del separador de fases en la etapa de esterificación (31), es sometido a un proceso de cambio de polaridad (para recuperar la fracción oleosa que contiene disuelta) y neutralización (para evitar corrosiones en la columna de destilación). Así, mediante bombeo continuo a razón de 8,929 g/min, la fase ligera obtenida en la Fase II se introduce a un decantador (37) de 2000 ml de capacidad. Previamente a su inclusión en el separador, se mezcla en línea (33) una cantidad de agua (48) a razón de 1,016 g/min (dicha cantidad viene determinada por el contenido en agua de dicha fase; es decir, se debe alcanzar en la mezcla resultante un contenido de agua equivalente al 15%); seguido por una adición (también en línea) (34) de una solución de hidróxido sódico al 50% (35) a razón de 0,061 g/min (este caudal viene determinado por la cantidad de

ácido que acompaña en la fase a neutralizar; es decir, se neutraliza a una relación molar 1:1). Tras las dosificaciones indicadas, la corriente mezcla resultante (36) se deposita en el decantador (37), a razón de 10,006 g/min. Tras un tiempo de permanencia en el mismo de aproximadamente 3,3 h (equivalente al tiempo de residencia), a través de las dos salidas del separador se recojen las fases separadas: por un
5 lado la fase ligera (38) a razón de 8,990 g/min y por otro la fase pesada (39) a razón de 1,016 g/min.

A intervalos de tiempos regulares, (cada 4 h) se tomaban muestras de la salida de fase ligera del decantador para proceder a la determinación del pH y evaluar el comportamiento de la etapa. En paralelo, y a los mismos tiempos, se tomaban y analizaban el valor de FFA y agua para la salida de la fase pesada. La Tabla 1 recoge los efectos del sistema de neutralización y recuperación de fase oleosa
10 según la invención (contenido en FFA, cenizas, insaponificables y contenido en agua).

Etapa III.2. Filtrado y Calentamiento.

Esta etapa, como ocurría en el inicio del ensayo, por la dificultad de realizar la operación de filtrado a pequeña escala, se llevó a cabo por lotes. Así, pequeñas fracciones de la fase metanol-agua-neutralizado en etapa II.1 eran sometidas a ensayos de filtración a través de manga filtrante con
15 tamaño de poro de 100 micras, ayudado por un sistema de vacío (equivalente a la etapa de filtrado de la Figura 1 (43)). El producto filtrado se acumula y conserva en un depósito provisto de un revestimiento (“camisa”) que recibía un suministro de agua caliente para mantener la temperatura (50-60 °C), y así evitar el enfriamiento del producto a destilar (representado en la figura 1 como (40)).

Etapa III.3. Recuperación del Metanol mediante destilación.

El sistema de destilación consiste en un matraz de vidrio de varias bocas (46), de 1000 ml de capacidad. Mediante bombeo, se dosifica metanol-agua neutralizado al reactor de destilación (46) por una de las bocas disponibles en la tapa superior del mismo, a razón de aproximadamente 8,916 g/min (el dispositivo descargaba dentro del reactor en la parte inferior del mismo). Para llevar la corriente de metanol-agua neutralizada a la temperatura requerida (65 °C), previo a la entrada en el reactor, se
25 dispone de un sistema compuesto por una tubería en forma de serpentín, el cual se encuentra sumergido en un baño de glicerina mantenido a 120 °C (calentamiento y agitación continua por agitador magnético provisto de controlador de temperatura a través de una sonda Pt-100) (44). El matraz de vidrio, se encuentra dispuesto dentro de un baño de glicerina mantenido a 90 °C, que aporta el calor necesario para la destilación del metanol. Conectado en la parte superior del matraz, existe un
30 serpentín de refrigeración, que hace las funciones de condensador. El producto condensado (47), se recupera en un recipiente colector a razón de 7,591 g/min, el cual se suministra nuevamente a las necesidades requeridas en la Fase II, junto con metanol nuevo. Finalmente, a intervalos regulares de tiempos, se va extrayendo del reactor, la fase acuosa de cola (48), que equivale a una recuperación continua de 1,325 g/min. De esta fracción, se toma la cantidad necesaria para su inclusión en la etapa
35 III.1 (33).

A intervalos de tiempos regulares, (cada 2 h) se tomaban muestras de la salida de metanol condensado para proceder a la determinación de humedad y evaluar el comportamiento de la fase. En paralelo, y a los mismos tiempos, se tomaban y analizaban el valor de acidez para la salida de la fase pesada. La Tabla 1 recoge los efectos del sistema de recuperación de metanol según la invención.

Obtención del biodiesel según normativa UNE EN-14214

Para evaluar los efectos de la invención en la calidad final del FAME que puede obtenerse, se llevó a cabo la obtención de biodiesel a partir de la fase aceite global esterificada (29+39). El mismo se obtiene por un proceso convencional de transesterificación.

5 Según ésta, un lote de 40596,97 g de aceite esterificado obtenido según la invención, se somete a dos etapas sucesivas de transesterificación con metanol (en presencia de metilato potásico como catalizador). Tras la separación de las fases (biodiesel y glicerina), se realiza el lavado agua y el lavado ácido de la fase biodiesel, según la técnica habitual de purificación del FAME. A continuación, para eliminar las trazas de metanol y la humedad que pueda contener el biodiesel, se procede a la
10 destilación a vacío de la mezcla anterior. Posteriormente, esta corriente fluida es enfriada, filtrada y enviada a recipiente de pulido final. Por último, el biodiesel es centrifugado y filtrado antes de su almacenamiento como biodiesel final. La cantidad de biodiesel obtenido a partir de la masa alimentada a la entrada de transesterificación es de 34722,11 g. Sobre el producto obtenido, se determinaron los parámetros de la norma UNE EN 14214:2013 de interés, los cuales se presentan
15 resumidos en la tabla 1. Así mismo, en dicha tabla se presentan los mismos parámetros para un biodiesel obtenido según las tecnologías tradicionales para una materia prima de similares características.

(Tabla 1 pasa a página siguiente)

TABLA 1.- Parámetros determinados en las diferentes fases obtenidas en el procedimiento según la invención. (Ejemplo 1 del CASO A). Datos en % (m/m).										
Muestra/Etapa	Cantidad (g)	FFA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)	INSAPONIFICABLE (%)	METANOL (%)	FAME (%)	pH	OIL (%)	% FASE⁽¹⁾
Grasa C1 Original (1)	35645,32	52,80	1,79	0,85	1,95	0,00	0,00	3,5	42,61	100,00
Grasa C1 Refinada (12)	33977,87	54,37	0,65	0,01	0,71	0,00	0,00	2,9	44,27	95,32
Grasa C1 Etapa II.1 (20)	27526,02	33,83	0,11	0,01	0,87	11,86	0,00	2,5	53,21	77,22
MeOH+FFA Etapa II.1 (21)	39373,87	23,27	0,52	0,00	0,00	74,77	0,00	0,56	1,00	110,46
Grasa C1 Esterificada Etapa II.2 (29)	36336,86	0,59	0,35	0,00	0,60	8,40	48,73	2,8	41,23	101,94
MeOH-Agua Ácido Etapa II.2 (30)	37443,57	1,15	3,62	0,00	0,06	91,41	2,78	1,02	0,15	105,04
MeOH-Agua Neutralizado Etapa III.1 (38)	37698,85	9,66	3,50	0,09	0,28	62,29	23,53	4,3	0,64	105,76
Fase Oil Etapa III.1 (39)	4260,13	0,05	14,99	0,99	0,03	83,75	0,10	4,5	0,08	11,95
MeOH Recuperado Etapa III.3 (47)	31828,46	0,00	0,80	0,00	0,00	99,20	0,00	7,0	0,00	89,29
Agua Cola Etapa III.3 (48)	5558,03	0,34	97,39	1,09	0,22	0,01	0,69	5,00	0,55	15,59
Fase Oil a Transesterificar (29+39)	40596,97	1,54	0,68	0,01	0,56	14,05	46,08	3,5	36,97	113,89
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional con inclusión de la invención	34722,11	0,11	0,02	0,001	0,45	0,03	97,91	5,00	0,59	97,41
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional	31662,81	0,34	0,06	0,10	2,45	0,07	89,56	3,00	2,42	88,83

(1) Este porcentaje expresa la cantidad de fase en relación a la cantidad original de entrada de materia prima.

Ejemplo 2.

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó como material graso de partida una materia grasa C1, caracterizada por tener un valor de FFA del 11,74 %, una humedad de 0,09 %, un contenido en cenizas de 0,15 % y un valor de insaponificables de 4,05 %.

5 **Fase I: Refino y Extracción de Impurezas.**

Se desarrolla igual al ejemplo 1.

Fase II: Esterificación en Continuo.

10 Para desarrollar la segunda Fase del procedimiento según la invención, dado que el nivel de FFA de la materia prima es inferior al 50%, la misma se realiza según la modalidad B siguiendo el procedimiento descrito en el caso A (ver Figura 2 de los Dibujos). Para ello:

Etapa II.2. Esterificación continua propiamente dicha.

15 Para continuar con el ensayo, mediante bombeo continuo a razón de 8,302 g/min, la fase ligera obtenida en la Fase I (12) se introduce a un mezclador dinámico (18) donde se dosifica en línea una cantidad de metanol acidificado con ácido metanosulfónico (en una relación metanol/ácido de 96/4) (17) a razón de 2,159 g/min. Seguidamente, la corriente principal (19) extraída del mezclador (18) a razón de 10,461 g/min se bifurca en dos fracciones (20) y (21) de 5,230 g/min cada una, y se hacen pasar en paralelo por dos reactores especiales multietapas (23) y (24). Posteriormente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores de esterificación (25) y (26) se unen a la salida de los mismos (27), y se deposita en un decantador gravimétrico especial (separador multicapas) (28) de 2000 ml de capacidad. Tras un tiempo de permanencia en el decantador, de aproximadamente 3 h (equivalente al tiempo de residencia), a través de las dos salidas del separador se recojen las fases separadas: por un lado la fase ligera (30) a razón de 1,842 g/min y por otro la fase pesada (29) a razón de 8,619 g/min.

20 A intervalos de tiempos regulares, (cada 3 h) se tomaban muestras de las dos salidas de los reactores (25) y (26), y tras su centrifugación, se determinaba el contenido de ácidos grasos libres de cada una de las fases pesadas, para evaluar el grado de reacción que tenía lugar. Así mismo, al mismo tiempo también se tomaban muestras de la salida de fase pesada del decantador para proceder a la determinación analítica del contenido en agua por Karl-Fischer y el contenido en ácidos grasos libres (FFA) por titulometría. La Tabla 2 recoge los efectos del sistema de esterificación continua de ácidos grasos libres según la invención por comparación con los parámetros de entrada de la materia prima refinada (contenido en FFA, cenizas, insaponificables y contenido en agua).

30

Fase III: Recuperación del Solvente (Metanol).

Se desarrolla igual que el ejemplo 1.

Obtención del biodiesel según normativa UNE EN-14214

35 Para evaluar los efectos de la invención en la calidad final del FAME que puede obtenerse, se llevó a cabo la obtención de biodiesel a partir de la fase aceite global esterificada (29+39). El mismo se obtiene por un proceso convencional de transesterificación.

Según ésta, un lote de 30461,48 g de aceite esterificado obtenido según la invención, se somete a dos etapas sucesivas de transesterificación con metanol (en presencia de metilato potásico como catalizador). Tras la separación de las fases (biodiesel y glicerina), se realiza el lavado agua y el lavado ácido de la fase biodiesel, según la técnica habitual de purificación del FAME. A continuación, para eliminar las trazas de metanol y la humedad que pueda contener el biodiesel, se procede a la destilación a vacío de la mezcla anterior. Posteriormente, esta corriente fluida es enfriada, filtrada y enviada a recipiente de pulido final. Por último, el biodiesel es centrifugado y filtrado antes de su almacenamiento como biodiesel final. La cantidad de biodiesel obtenido a partir de la masa alimentada a la entrada de transesterificación es de 29112,96 g. Sobre el producto obtenido, se determinaron los parámetros de la norma UNE EN 14214:2013 de interés, los cuales se presentan resumidos en la tabla 2. Así mismo, en dicha tabla se presentan los mismos parámetros para un biodiesel obtenido según las tecnologías tradicionales para una materia prima de similares características.

(Tabla 2 pasa a página siguiente)

TABLA 2.- Parámetros determinados en las diferentes fases obtenidas en el procedimiento según la invención. (Ejemplo 2 del CASO A). Datos en % (m/m).

Muestra/Etapa	Cantidad (g)	FFA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)	INSAPONIFICABLE (%)	METANOL (%)	FAME (%)	pH	OIL (%)	% FASE ⁽¹⁾
Grasa C1 Original (1)	29535,32	11,74	0,09	0,15	4,05	0,00	0,00	4,05	83,97	100,00
Grasa C1 Refinada (12)	28846,47	11,63	0,82	0,00	1,74	0,00	0,00	3,10	85,81	97,67
Grasa C1 Etapa II.2 (20) y (21)	36346,55	9,23	0,93	0,00	1,38	19,80	0,00	0,57	68,16	123,06
Grasa C1 Esterificada Etapa II.2 (29)	29575,09	0,39	0,32	0,00	0,85	4,90	9,92	2,91	83,61	100,14
MeOH-Agua Ácido Etapa II.2 (30)	6908,24	0,24	8,58	0,00	3,66	77,71	6,59	0,84	0,37	23,39
MeOH-Agua Neutralizado Etapa III.1 (38)	6929,62	0,05	16,05	0,00	1,81	77,94	0,10	5,05	0,08	23,46
Fase Oil Etapa III.1 (39)	886,39	1,46	3,50	0,01	14,16	27,78	50,55	4,21	2,22	3,00
MeOH Recuperado Etapa III.3 (47)	5163,09	0,00	0,80	0,00	0,00	99,20	0,00	7,03	0,00	17,48
Agua Cola Etapa III.3 (48)	1280,59	0,27	85,30	4,33	9,88	0,00	0,55	5,70	0,44	4,34
Fase Oil a Transesterificar (29+39)	30461,48	0,42	0,41	0,01	1,24	5,57	11,10	3,15	81,24	103,14
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional con inclusión de la invención	29112,96	0,08	0,03	0,001	1,09	0,02	98,14	4,95	0,64	98,57
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional	27447,17	0,24	0,04	0,05	3,70	0,05	94,04	3,85	1,88	92,93

(1) Este porcentaje expresa la cantidad de fase en relación a la cantidad original de entrada de materia prima.

Ejemplo 3.

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, excepto porque se utilizó como material graso de partida un residuo de aceite vegetal (RAV) caracterizado por tener un valor de FFA del 73,5 %, una humedad de 0,965%, y un contenido en fósforo de 189 ppm.

Sistema de refinado y esterificación continua de materia prima RAV, según el procedimiento de la invención descrito en el Caso A (ver Figura 1 de los Dibujos).-

Al tratarse de una materia prima que contiene impurezas de características diferentes a las grasas animales C1, la Fase I del procedimiento de refinado descrito en el Caso A, según la invención, presenta algunos cambios con respecto a los ejemplos 1 y 2, la cual se describe a continuación.

Fase I: Refino y Extracción de Impurezas.

Etapa I.1. Filtrado y Calentamiento.

Igual al descrito en ejemplo 1, sólo que las temperaturas de calentamiento de la materia grasa se llevan a 85 °C en lugar de los 65 °C del ejemplo 1 y 2.

Etapa I.2. Sistema de extracción de impurezas disueltas en la Materia grasa.

El procedimiento es igual al descrito en el ejemplo 1, salvo porque:

1.- Se sustituye la materia grasa alimentada (1) (RAV en lugar de C1).

2.- Se cambia la corriente de ácido alimentado (Ácido Metanosulfónico en lugar de ácido acético). En esta ocasión, en el reactor de extracción (6), sobre un caudal de materia grasa RAV (1) de aproximadamente 8,5 g/min se alimentaba una disolución de ácido metanosulfónico al 70% en agua (4) a razón de 0,021 g/min.

3.- Finalmente, sobre la corriente de salida en el mezclador dinámico (10) se realiza una dosificación de agua (9) constante a razón de 0,064 g/min.

A intervalos de tiempos regulares, (cada 4 h) se tomaban muestras de la salida de fase ligera (12) del decantador (11.2) para proceder a la determinación analítica del contenido en gomas (fósforo) por ICP y el valor de cenizas por calcinación a 625 °C, para valorar si el proceso era eficiente. Así mismo, sobre otra fracción de la misma muestra, se cuantificaba el contenido en ácidos grasos libres (FFA) por titulometría. La Tabla 3 pone de manifiesto los efectos del sistema de refinado según la invención por comparación con los parámetros de entrada de la materia prima original (contenido en FFA, cenizas, gomas, insaponificables y contenido en agua).

Fase II: Esterificación en Continuo.

Se desarrolla igual que el ejemplo 1.

Fase III: Recuperación del Solvente (Metanol).

Se desarrolla igual que el ejemplo 1 y 2.

Obtención del biodiesel según normativa UNE EN-14214

Para evaluar los efectos de la invención en la calidad final del FAME que puede obtenerse, se llevó a cabo la obtención de biodiesel a partir de la fase aceite global esterificada (29+39). El mismo se obtiene por un proceso convencional de transesterificación,.

5 Según ésta, un lote de 29561,99 g de aceite esterificado obtenido según la invención, se somete a dos etapas sucesivas de transesterificación con metanol (en presencia de metilato potásico como catalizador). Tras la separación de las fases (biodiesel y glicerina), se realiza el lavado agua y el lavado ácido de la fase biodiesel, según la técnica habitual de purificación del FAME. A continuación, para eliminar las trazas de metanol y la humedad que pueda contener el biodiesel, se procede a la
10 destilación a vacío de la mezcla anterior. Posteriormente, esta corriente fluida es enfriada, filtrada y enviada a recipiente de pulido final. Por último, el biodiesel es centrifugado y filtrado antes de su almacenamiento como biodiesel final. La cantidad de biodiesel obtenido a partir de la masa alimentada a la entrada de transesterificación es de 25748,90 g. Sobre el producto obtenido, se
15 determinaron los parámetros de la norma UNE EN 14214:2013 de interés, los cuales se presentan resumidos en la tabla 3. Así mismo, en dicha tabla se presentan los mismos parámetros para un biodiesel obtenido según las tecnologías tradicionales para una materia prima de similares características.

La Tabla 3 recoge todos los parámetros determinados sobre la muestra final tras el ensayo completo según la invención descrita en el Caso A.

20 (Tabla 3 pasa a página siguiente)

TABLA 3.- Parámetros determinados en las diferentes fases obtenidas en el procedimiento según la invención. (Ejemplo 3 del CASO A). Datos en % (m/m).												
Muestra/Etapa	Cantidad (g)	FPA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)	GOMAS (%)	INSAP. (%)	METANOL (%)	FAME (%)	pH	OIL (%)	% FASE⁽¹⁾	
RAV Original (1)	25568,0	78,77	1,25	0,11	0,76	2,74	0,00	0,00	4,35	16,37	100,00	
RAV Refinado (12)	24553,7	81,77	0,45	0,01	0,00	1,25	0,00	0,00	2,89	16,35	96,03	
RAV Etapa II.1 (20)	15777,4	58,92	0,07	0,01	0,00	1,46	14,15	0,00	3,02	25,29	61,71	
MeOH+FFA Etapa II.1 (21)	33795,5	31,90	0,32	0,00	0,00	0,23	66,89	0,00	0,49	0,07	132,18	
RAV Esterificado Etapa II.2 (29)	26405,6	0,36	0,29	0,01	0,00	1,05	8,74	74,50	3,05	14,96	103,47	
MeOH-Agua Ácido Etapa II.2 (30)	31055,5	0,76	4,84	0,00	0,00	0,10	89,24	3,71	0,56	0,21	121,46	
MeOH-Agua Neutralizado Etapa III.1 (38)	31350,95	0,05	15,19	1,38	0,00	0,05	83,15	0,10	5,01	0,08	122,62	
Fase Oil Etapa III.1 (39)	3156,40	6,98	3,50	0,15	0,00	0,49	52,17	35,50	4,85	1,22	12,35	
MeOH Recuperado Etapa III.3 (47)	26278,39	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	99,20	0,00	7,01	0,00	102,78	
Agua Cola Etapa III.3 (48)	4713,52	0,34	96,95	1,55	0,00	0,33	0,00	0,68	5,12	0,54	18,44	
Fase Oil a Transesterificar (29+39)	29561,99	1,07	0,63	0,01	0,00	0,99	13,37	70,33	4,32	13,49	115,62	
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional con inclusión de la invención	25748,90	0,20	0,03	0,00	0,00	0,85	0,05	98,44	5,30	0,65	100,71	
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional	24432,42	0,65	0,05	0,01	0,01	1,37	0,05	95,61	5,12	1,01	95,56	

(1) Este porcentaje expresa la cantidad de fase en relación a la cantidad original de entrada de materia prima.

Ejemplo 4.

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 3, excepto porque se utilizó como material graso de partida un residuo de aceite vegetal (RAV) caracterizado por tener un valor de FFA del 36,05 %, una humedad de 0,910 %, y un contenido en fósforo de 180 ppm.

5 ***Fase I: Refino y Extracción de Impurezas.***

Se desarrolla igual al ejemplo 3.

Fase II: Esterificación en Continuo.

Se desarrolla igual al ejemplo 2.

Fase III: Recuperación del Solvente (Metanol).

10 Se desarrolla igual que el ejemplo 1, 2 y 3.

Obtención del biodiesel según normativa UNE EN-14214

Para evaluar los efectos de la invención en la calidad final del FAME que puede obtenerse, se llevó a cabo la obtención de biodiesel a partir de la fase aceite global esterificada (29+39). El mismo se obtiene por un proceso convencional de transesterificación.

15 Según ésta, un lote de 22518,11 g de aceite esterificado obtenido según la invención, se somete a dos etapas sucesivas de transesterificación con metanol (en presencia de metilato potásico como catalizador). Tras la separación de las fases (biodiesel y glicerina), se realiza el lavado agua y el lavado ácido de la fase biodiesel, según la técnica habitual de purificación del FAME. A continuación, para eliminar las trazas de metanol y la humedad que pueda contener el biodiesel, se procede a la
20 destilación a vacío de la mezcla anterior. Posteriormente, esta corriente fluida es enfriada, filtrada y enviada a recipiente de pulido final. Por último, el biodiesel es centrifugado y filtrado antes de su almacenamiento como biodiesel final. La cantidad de biodiesel obtenido a partir de la masa alimentada a la entrada de transesterificación es de 20102,78 g. Sobre el producto obtenido, se
25 determinaron los parámetros de la norma UNE EN 14214:2013 de interés, los cuales se presentan resumidos en la tabla 4. Así mismo, en dicha tabla se presentan los mismos parámetros para un biodiesel obtenido según las tecnologías tradicionales para una materia prima de similares características.

(Tabla 4 pasa a página siguiente)

TABLA 4.- Parámetros determinados en las diferentes fases obtenidas en el procedimiento según la invención. (Ejemplo 4 del CASO A). Datos en % (m/m).

Muestra/Etapa	Cantidad (g)	FFA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)	GOMAS (%)	INSAP. (%)	METANOL (%)	FAME (%)	pH	OIL (%)	% FASE ⁽¹⁾
RAV Original (1)	20158,30	36,05	0,91	0,02	0,46	2,07	0,00	0,00	4,15	60,49	100,00
RAV Refinado (12)	19653,35	36,82	0,45	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00	2,69	61,64	97,50
RAV Etapa II.1 (20) y (21)	27119,78	26,70	0,63	0,00	0,00	0,68	26,64	0,00	0,65	44,69	134,53
RAV Esterificado Etapa II.2 (29)	21984,50	0,19	0,32	0,00	0,00	0,42	11,81	32,26	2,92	54,99	109,06
MeOH-Agua Ácido Etapa II.2 (30)	5135,28	0,39	11,13	0,00	0,00	1,78	74,22	8,54	0,35	0,47	25,47
MeOH-Agua Neutralizado Etapa III.1 (38)	5549,76	0,36	15,81	0,00	0,00	1,65	70,90	6,96	4,81	0,39	27,53
Fase Oil Etapa III.1 (39)	533,60	3,30	3,50	0,41	0,00	8,59	9,57	71,41	4,25	3,23	2,65
MeOH Recuperado Etapa III.3 (47)	3914,91	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	99,20	0,00	6,51	0,00	19,42
Agua Cola Etapa III.3 (48)	934,13	0,29	89,44	5,27	0,00	4,95	0,00	0,57	5,42	0,46	4,63
Fase Oil a Transesterificar (29+39)	22518,11	0,26	0,70	0,00	0,00	0,61	11,21	33,42	4,62	53,78	111,71
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional con inclusión de la invención	20102,78	0,21	0,02	0,00	0,00	0,51	0,02	98,44	5,00	0,59	99,72
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional	19320,10	0,65	0,05	0,00	0,00	1,8	0,05	96,54	5,12	0,91	95,84

(1) Este porcentaje expresa la cantidad de fase en relación a la cantidad original de entrada de materia prima.

Ejemplo 5.

Sistema de esterificación en continuo de materia prima residuo de aceite vegetal (ácidos grasos puros), según el procedimiento de la invención descrito en el Caso B (ver Figura 3 de los Dibujos).

Fase I: Filtrado y Calentamiento.

5 Para llevar a cabo las experiencias y ensayos según la invención y de forma continua, previo a la realización del procedimiento, el material graso de partida se sometía a un calentamiento inicial para conseguir disponer del producto fluido.

Etapa I.1. Filtrado y Calentamiento.

10 Esta etapa, por la dificultad de realizar la operación de filtrado a pequeña escala, se llevó a cabo por lotes. Así, pequeñas fracciones de ácidos grasos (RAV) eran sometidas a ensayos de filtración a través de manga filtrante con tamaño de poro de 500 micras, ayudado por un sistema de vacío (equivalente a la etapa de filtrado de la Figura 3 (2)). El producto filtrado se acumula y conserva en un depósito provisto de un revestimiento (“camisa”) que recibía un suministro de agua caliente para mantener la temperatura (50-60 °C), y así evitar el enfriamiento y congelación de los ácidos grasos (no representado en la figura).

Fase II: Esterificación en Continuo.

Para desarrollar la segunda Fase del procedimiento según la invención, dado que el nivel de FFA de la materia prima es superior al 50%, la misma se realiza según la modalidad A siguiendo el procedimiento descrito en el caso B. Para ello:

Etapa II.1. Extracción Parcial de Ácidos Grasos Libres (FFA).

20 Para el desarrollo de este ejemplo, dado que la materia prima de partida está refinada, se utiliza el sistema de extracción de impurezas descrito en el ejemplo 1 como sistema de homogenización y mezcla para la fase de extracción parcial de ácidos grasos libres. Así, el depósito de extracción consiste en un matraz de vidrio de varias bocas (6), de 2000 ml de capacidad. Mediante bombeo, se dosifica RAV (1) al depósito de homogenización (6) por una de las bocas disponibles en la tapa superior del mismo, a razón de aproximadamente 8,5 g/min (el dispositivo descargaba dentro del recipiente en la parte inferior del mismo). Para llevar la corriente de materia grasa a la temperatura requerida (65 °C), previo a la entrada en el depósito, se dispone de un sistema compuesto por una tubería en forma de serpentín, el cual se encuentra sumergido en un baño de glicerina mantenido a 120
30 °C (calentamiento y agitación continua por agitador magnético provisto de controlador de temperatura a través de una sonda Pt-100) (3). En línea con la dosificación anterior, por otra de las bocas superiores del reactor se alimentaba una cantidad de metanol acidificado con ácido metanosulfónico (en una relación metanol/ácido de 99/1) (4) a razón de 9,015 g/min (el punto de descarga de la misma también tenía lugar en la parte inferior). A continuación, la mezcla resultante, se mantiene en continuo
35 movimiento en el interior del reactor, mediante agitador mecánico a una velocidad de 1000 rpm. Para evitar el enfriamiento de la mezcla durante el tiempo de contacto; a través del revestimiento (“camisa”) externa del reactor, se hacía pasar una corriente de fluido a una temperatura ligeramente superior a 70 °C.

El tiempo de permanencia de la mezcla en el recipiente de homogenización es de alrededor de 2 h (tiempo de residencia del producto en el depósito de 2000 ml, a un caudal de 8,5 g/min). Por otra de las bocas superiores del recipiente, tiene lugar la salida del producto en continuo, cuya corriente es alimentada a un decantador horizontal (9) de 2000 ml de capacidad a razón de 17,515 g/min. Tras un tiempo de permanencia en el mismo de aproximadamente 2 h (equivalente al tiempo de residencia), a través de las dos salidas del separador se recojen las fases separadas: por un lado la fase ligera (11) a razón de 12,657 g/min y por otro la fase pesada (10) a razón de 4,857 g/min.

Etapas II.2. Esterificación continua propiamente dicha.

Se desarrolla igual que el ejemplo 1.

10 ***Fase III: Recuperación del Solvente (Metanol).***

Se desarrolla igual que el ejemplo 1, 2, 3 y 4.

La Tabla 5 pone de manifiesto los efectos del sistema de esterificación según la invención por comparación con los parámetros de entrada de la materia prima original (contenido en FFA, cenizas, gomas, insaponificables y contenido en agua)

15 **Obtención del biodiesel según normativa UNE EN-14214**

Para evaluar los efectos de la invención en la calidad final del FAME que puede obtenerse, se llevó a cabo la obtención de biodiesel a partir de la fase aceite global esterificada (29+39). En esta ocasión, y dado que se trata de una materia prima que no contiene triglicéridos, tras el proceso de esterificación, todos los ácidos grasos libres son transformados en ésteres metílicos, por lo que no es necesario llevar a cabo la transesterificación, y simplemente se somete a etapas de lavados y secados según se indica a continuación.

Según ésta, un lote de 49198,25 g de aceite esterificado obtenido según la invención, se somete a dos etapas sucesivas de lavado, el lavado agua y el lavado ácido. A continuación, para eliminar las trazas de metanol y la humedad que pueda contener el biodiesel, se procede a la destilación a vacío de la mezcla anterior. Posteriormente, esta corriente fluida es enfriada, filtrada y enviada a recipiente de pulido final. Por último, el biodiesel es centrifugado y filtrado antes de su almacenamiento como biodiesel final. La cantidad de biodiesel obtenido a partir de la masa alimentada a las etapas de lavado es de 36443,99 g. Sobre el producto obtenido, se determinaron los parámetros de la norma UNE EN 14214:2013 de interés, los cuales se presentan resumidos en la tabla 5. Así mismo, en dicha tabla se presentan los mismos parámetros para un biodiesel obtenido según las tecnologías tradicionales para una materia prima de similares características.

(Tabla 5 pasa a página siguiente)

TABLA 5.- *Parámetros determinados en las diferentes fases obtenidas en el procedimiento según la invención. (Ejemplo 5 del CASO B). Datos en % (m/m).*

Muestra/Etapa	Cantidad (g)	FFA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)	INSAPONIFICABLE (%)	METANOL (%)	FAME (%)	pH	OIL (%)	% FASE ⁽¹⁾
RAV Original (1)	35625,25	98,50	0,86	0,01	0,50	0,00	0,00	3,25	0,13	100,00
RAV Etapa II.1 (10)	20357,15	83,95	0,18	0,01	0,87	14,66	0,00	2,95	0,22	57,14
MeOH+FFA Etapa II.1 (11)	53050,89	33,93	0,55	0,00	0,00	64,85	0,00	0,85	0,00	148,92
RAV Esterificada Etapa II.2 (22)	44568,79	0,59	1,50	0,00	0,36	19,21	78,18	2,42	0,05	125,10
MeOH-Agua Ácido Etapa II.2 (23)	45926,21	0,32	4,92	0,00	0,04	89,39	3,77	0,95	0,05	128,91
MeOH-Agua Neutralizado Etapa III.1 (31)	46500,70	0,05	15,36	0,31	0,02	82,62	0,50	6,40	0,04	130,53
Fase Oil Etapa III.1 (32)	4629,47	2,66	3,50	0,01	0,19	56,94	36,42	4,12	0,09	12,99
MeOH Recuperado Etapa III.3 (40)	38727,70	0,00	0,80	0,00	0,00	99,20	0,00	7,0	0,00	108,71
Agua Cola Etapa III.3 (41)	7079,29	0,34	97,02	2,34	0,13	0,00	0,67	4,89	0,27	19,87
Fase Oil a Transesterificar (22+32)	49198,25	0,79	1,69	0,01	0,34	22,76	74,25	3,8	0,06	138,10
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional con inclusión de la invención	36443,99	0,21	0,03	0,001	0,42	0,02	99,24	5,10	0,07	102,30
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional	32568,60	0,64	0,05	0,01	0,50	0,05	98,60	4,00	0,02	91,42

(1) Este porcentaje expresa la cantidad de fase en relación a la cantidad original de entrada de materia prima.

Ejemplo 6.

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 5, excepto porque se utilizó como material graso de partida un aceite vegetal usado (UCO) caracterizado por tener un valor de FFA del 13,5 % y un contenido en humedad de 0,52 %.

5 **Fase I: Filtrado y Calentamiento.**

Se desarrolla igual que el ejemplo 5.

Fase II: Esterificación en Continuo.

10 Para desarrollar la segunda Fase del procedimiento según la invención, dado que el nivel de FFA de la materia prima es inferior al 50%, la misma se realiza según la modalidad B siguiendo el procedimiento descrito en el caso B (ver Figura 4 de los Dibujos). Para ello:

Etapa II.2. Esterificación propiamente dicha.

15 Para el desarrollo de este ejemplo, dado que la materia prima de partida está refinada, y contiene un valor de FFA inferior al 50 %, el ensayo se desarrolla tal como se describe en el ejemplo 2, con la salvedad de que se utiliza el sistema de extracción de impurezas descrito en el ejemplo 1 como sistema de homogenización y mezcla para la dosificación de metanol acidificado con ácido metanosulfónico. Así, el depósito de homogenización consiste en un matraz de vidrio de varias bocas (6), de 2000 ml de capacidad. Mediante bombeo, se dosifica UCO (1) al depósito de homogenización (6) por una de las bocas disponibles en la tapa superior del mismo, a razón de aproximadamente 8,5 g/min (el dispositivo descargaba dentro del recipiente en la parte inferior del mismo). Para llevar la corriente de materia 20 grasa a la temperatura requerida (65 °C), previo a la entrada en el depósito, se dispone de un sistema compuesto por una tubería en forma de serpentín, el cual se encuentra sumergido en un baño de glicerina mantenido a 120 °C (calentamiento y agitación continua por agitador magnético provisto de controlador de temperatura a través de una sonda Pt-100) (3). En línea con la dosificación anterior, por otra de las bocas superiores del reactor se alimentaba una cantidad de metanol acidificado con ácido 25 metanosulfónico (en una relación metanol/ácido de 96/4) (4) a razón de 2,189 g/min (el punto de descarga de la misma también tenía lugar en la parte inferior). A continuación, la mezcla resultante, se mantiene en continuo movimiento en el interior del reactor, mediante agitador mecánico a una velocidad de 1000 rpm. Para evitar el enfriamiento de la mezcla durante el tiempo de contacto; a través del revestimiento (“camisa”) externa del reactor, se hacía pasar una corriente de fluido a una 30 temperatura ligeramente superior a 70 °C.

El tiempo de permanencia de la mezcla en el recipiente de homogenización es de alrededor de 3 h (tiempo de residencia del producto en el depósito de 2000 ml, a un caudal de 8,5 g/min). Por otra de las bocas superiores del recipiente, tiene lugar la salida del producto en continuo, cuya corriente, a razón de 10,689 g/min se bifurca en dos fracciones (10) y (11) de 5,345 g/min cada una, y se hacen 35 pasar en paralelo por dos reactores especiales multietapas (16) y (17). Posteriormente, las mezclas de reacción obtenidas en ambos reactores de esterificación (18) y (19) se unen a la salida de los mismos (20), y se deposita en un decantador gravimétrico especial (separador multicapas) (21). Tras un tiempo de permanencia en el decantador, de aproximadamente 3 h (equivalente al tiempo de residencia), a

través de las dos salidas del separador se recojen las fases separadas: por un lado la fase ligera (23) a razón de 2,007 g/min y por otro la fase pesada (22) a razón de 8,682 g/min.

5 A intervalos de tiempos regulares, (cada 3 h) se tomaban muestras de las dos salidas de los reactores (18) y (19), y tras su centrifugación, se determinaba el contenido de ácidos grasos libres de cada una de las fases pesadas, para evaluar el grado de reacción que tenía lugar. Así mismo, al mismo tiempo también se tomaban muestras de la salida de fase pesada del decantador para proceder a la determinación analítica del contenido en agua por Karl-Fischer y el contenido en ácidos grasos libres (FFA) por titulometría. La Tabla 6 recoge los efectos del sistema de esterificación continua de ácidos grasos libres según la invención por comparación con los parámetros de entrada de la materia prima refinada (contenido en FFA, cenizas, insaponificables y contenido en agua).

Fase III: Recuperación del Solvente (Metanol).

Se desarrolla igual que el ejemplo 1, 2, 3, 4 y 5.

Obtención del biodiesel según normativa UNE EN-14214

15 Para evaluar los efectos de la invención en la calidad final del FAME que puede obtenerse, se llevó a cabo la obtención de biodiesel a partir de la fase aceite global esterificada (29+39). El mismo se obtiene por un proceso convencional de transesterificación.

20 Según ésta, un lote de 22518,11 g de aceite esterificado obtenido según la invención, se somete a dos etapas sucesivas de transesterificación con metanol (en presencia de metilato potásico como catalizador). Tras la separación de las fases (biodiesel y glicerina), se realiza el lavado agua y el lavado ácido de la fase biodiesel, según la técnica habitual de purificación del FAME. A continuación, para eliminar las trazas de metanol y la humedad que pueda contener el biodiesel, se procede a la destilación a vacío de la mezcla anterior. Posteriormente, esta corriente fluida es enfriada, filtrada y enviada a recipiente de pulido final. Por último, el biodiesel es centrifugado y filtrado antes de su almacenamiento como biodiesel final. La cantidad de biodiesel obtenido a partir de la masa alimentada a la entrada de transesterificación es de 20102,78 g. Sobre el producto obtenido, se determinaron los parámetros de la norma UNE EN 14214:2013 de interés, los cuales se presentan resumidos en la tabla 4. Así mismo, en dicha tabla se presentan los mismos parámetros para un biodiesel obtenido según las tecnologías tradicionales para una materia prima de similares características.

30 (Tabla 6 pasa a página siguiente)

TABLA 6.- Parámetros determinados en las diferentes fases obtenidas en el procedimiento según la invención. (Ejemplo 6 del CASO B). Datos en % (m/m).

Muestra/Etapa	Cantidad (g)	FFA (%)	AGUA (%)	CENIZAS (%)	INSAPONIFICABLE (%)	METANOL (%)	FAME (%)	pH	OIL (%)	% FASE ⁽¹⁾
RAV Original (1)	25315,20	13,50	0,52	0,01	0,98	0,00	0,00	3,80	84,99	100,00
RAV Esterificada Etapa II.2 (22)	25856,93	0,19	0,32	0,00	0,48	3,42	12,43	3,42	83,14	102,14
MeOH-Agua Ácido Etapa II.2 (23)	6039,87	0,30	6,55	0,01	2,05	83,63	5,03	0,62	0,28	23,86
MeOH-Agua Neutralizado Etapa III.1 (31)	5637,95	0,05	16,83	2,81	1,10	79,02	0,16	6,36	0,08	22,27
Fase Oil Etapa III.1 (32)	1020,75	1,49	3,50	0,02	6,08	58,40	29,17	5,12	1,19	4,03
MeOH Recuperado Etapa III.3 (40)	4490,76	0,00	0,80	0,00	0,00	99,20	0,00	7,0	0,00	17,74
Agua Cola Etapa III.3 (41)	1021,94	0,29	89,90	3,30	6,11	0,00	0,57	4,99	0,46	4,04
Fase Oil a Transesterificar (22+32)	26877,63	0,24	0,44	0,01	0,69	5,51	13,06	4,08	80,03	106,17
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional con inclusión de la invención	25375,97	0,16	0,02	0,00	0,72	0,04	98,30	4,90	0,66	100,24
Biodiesel a partir de la tecnología tradicional	23796,29	0,42	0,05	0,00	0,98	0,05	93,89	3,80	0,80	94,01

(1) Este porcentaje expresa la cantidad de fase en relación a la cantidad original de entrada de materia prima.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el refinado y esterificación en continuo de materiales grasos sin límite de acidez (FFA), independientemente de la tipología de materia prima, que comprende:

I. **Una Fase de refinado**, caracterizada por:

5 I.1. una etapa en el curso de la cual el material graso a refinar, es filtrado y calentado hasta una temperatura suficiente para alcanzar el grado de refinación deseado

I.2. una etapa de extracción de impurezas que acompañan al material graso, en el curso de la cual la fracción de éstos componentes son separados de los ácidos grasos libres y acilglicéridos; mediante separación física (decantación o centrifugación) tras un tratamiento
10 con ácido concentrado.

II. **Una Fase de esterificación continua**, caracterizada por:

II.1. una etapa en el curso de la cual el material graso refinado en I, es sometido a un proceso de extracción parcial de ácidos grasos libres mediante separación física (decantación) tras su puesta en contacto con metanol acidificado con cualquier ácido fuerte
15 apto para su uso como catalizador en un proceso de esterificación ácida.

II.2. una etapa de esterificación propiamente dicha, caracterizada porque:

a. la fase pesada obtenida en II.1 (material graso parcialmente extraído de FFA), es esterificada en un reactor especial multietapas continuo, previa dosificación de una fracción adicional de metanol acidificado (con el mismo ácido que en II.1),

20 b. la fase ligera obtenida en II.1, (metanol ácido con fracción de FFA extraídos) es esterificada en paralelo en un segundo reactor especial multietapas continuo,

c. la mezcla de reacción obtenida en (a) y (b), son unificadas a la salida de los mismos, y la corriente resultante es alimentada a un separador multicapas donde tiene lugar la separación física por gravedad, de la fase pesada (material graso bajo FFA, apto para su transesterificación o aplicación industrial final) de la fase ligera (metanol-agua-ácido-oil, que alimenta la siguiente fase del procedimiento de la invención).
25

III. **Una Fase de Recuperación de Metanol**, caracterizada por:

III.1. una etapa de neutralización (dosificación de fase alcalina) y cambio de polaridad (dosificación de agua), o viceversa, de la fase ligera obtenida en II.2.c, en el curso de la cual el material graso disuelto en la fase metanol es recuperado por decantación.
30

III.2. una etapa de filtrado y calentamiento de la fase metanol-agua neutralizada.

III.3 una etapa de rectificación de la fase metanol-agua neutralizada obtenida en III.2, mediante la cual se recupera el metanol puro y una fase acuosa de cola.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el metanol recuperado en la Fase III puede ser reutilizado en la Fase II del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.
35

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la fase acuosa de cola recuperada en la Fase III.3 puede ser reutilizado en la Fase III.1 del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

5 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo a la temperatura que permita tener fluido el material graso; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

5. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo a una temperatura de 85°C; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

10 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando una solución de ácido acético concentrado; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

15 7. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando una solución de ácido metanosulfónico concentrado; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

8. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando ácido metanosulfónico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

20 9. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase III puede llevarse a cabo utilizando una solución de hidróxido sódico como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

25 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la Fase III puede llevarse a cabo utilizando una solución de catalizador básico usado en transesterificación de aceites como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

30 12. Un procedimiento para el refinado y esterificación en continuo de materiales grasos sin límite de acidez (FFA), independientemente de la tipología de materia prima, que comprende:

I. **Una Fase de refinado**, caracterizada por:

I.1. una etapa en el curso de la cual el material graso a refinar, es filtrado y calentado hasta una temperatura suficiente para alcanzar el grado de refinación deseado

35 I.2. una etapa de extracción de impurezas que acompañan al material graso, en el curso de la cual la fracción de éstos componentes son separados de los ácidos grasos libres y acilglicéridos; mediante separación física (decantación o centrifugación) tras un tratamiento con ácido concentrado.

II. **Una Fase de esterificación continua**, caracterizada por:

una única etapa de esterificación propiamente dicha, caracterizada porque:

a. el material graso refinado en I, es sometido a un proceso de esterificación en dos reactores especiales multietapas continuos, tras su puesta en contacto con metanol acidificado con cualquier ácido fuerte apto para su uso como catalizador en un proceso de esterificación ácida.

b. la mezcla de reacción obtenida en los dos reactores, son unificadas a la salida de los mismos, y la corriente resultante es alimentada a un separador multicapas donde tiene lugar la separación física por gravedad, de la fase pesada (material graso bajo FFA, apto para su transesterificación o aplicación industrial final) de la fase ligera (metanol-agua-ácido-oil, que alimenta la siguiente fase del procedimiento de la invención).

III. **Una Fase de Recuperación de Metanol**, caracterizada por:

III.1. una etapa de neutralización (dosificación de fase alcalina) y cambio de polaridad (dosificación de agua), o viceversa, de la fase ligera obtenida en II.b, en el curso de la cual el material graso disuelto en la fase metanol es recuperado por decantación.

III.2. una etapa de filtrado y calentamiento de la fase metanol-agua neutralizada.

III.3 una etapa de rectificación de la fase metanol-agua neutralizada obtenida en III.2, mediante la cual se recupera el metanol puro y una fase acuosa de cola.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que el metanol recuperado en la Fase III puede ser reutilizado en la Fase II del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

14. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la fase acuosa de cola recuperada en la Fase III.3 puede ser reutilizado en la Fase III.1 del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

15. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo a la temperatura que permita tener fluido el material graso; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

16. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo a una temperatura de 85°C; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

17. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando una solución de ácido acético concentrado; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

18. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando una solución de ácido metanosulfónico concentrado; determinado porque todas las operaciones (Fases I a III) se llevan a cabo en continuo.

19. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando ácido metanosulfónico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

5 20. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

21. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase III puede llevarse a cabo utilizando una solución de hidróxido sódico como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

10 22. Un procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por el hecho de que la Fase III puede llevarse a cabo utilizando una solución de catalizador básico usado en transesterificación de aceites como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

15 23. Un procedimiento para la esterificación en continuo de materiales grasos que no requieran ser refinados, sin límite de acidez (FFA), independientemente de la tipología de materia prima, que comprende:

I. ***Una Fase de esterificación continua***, caracterizada por:

20 I.1. una etapa en el curso de la cual el material graso refinado o crudo sin necesidad de refino, es opcionalmente sometido a un proceso de extracción parcial de ácidos grasos libres mediante separación física (decantación) tras su puesta en contacto con metanol acidificado con cualquier ácido fuerte apto para su uso como catalizador en un proceso de esterificación ácida.

I.2. una etapa de esterificación propiamente dicha, caracterizada porque:

25 a. la fase pesada obtenida en I.1 (material graso parcialmente extraído de FFA), es esterificada en un reactor especial multietapas continuo, previa dosificación de una fracción adicional de metanol acidificado (con el mismo ácido que en I.1),

b. la fase ligera obtenida en I.1, (metanol ácido con fracción de FFA extraídos) es esterificada en paralelo en un segundo reactor especial multietapas continuo,

30 c. la mezcla de reacción obtenida en (a) y (b), son unificadas a la salida de los mismos, y la corriente resultante es alimentada a un separador multicapas donde tiene lugar la separación física por gravedad, de la fase pesada (material graso bajo FFA, apto para su transesterificación o aplicación industrial final) de la fase ligera (metanol-agua-ácido-oil, que alimenta la siguiente fase del procedimiento de la invención).

II. ***Una Fase de Recuperación de Metanol***, caracterizada por:

35 II.1. una etapa de neutralización (dosificación de fase alcalina) y cambio de polaridad (dosificación de agua), o viceversa, de la fase ligera obtenida en I.2.c, en el curso de la cual el material graso disuelto en la fase metanol es recuperado por decantación.

II.2. una etapa de filtrado y calentamiento de la fase metanol-agua neutralizada.

II.3 una etapa de rectificación de la fase metanol-agua neutralizada obtenida en II.2, mediante la cual se recupera el metanol puro y una fase acuosa de cola.

24. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por el hecho de que el metanol recuperado en la Fase II puede ser reutilizado en la Fase I del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

25. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por el hecho de que la fase acuosa de cola recuperada en la Fase II.3 puede ser reutilizado en la Fase II.1 del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

26. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando ácido metanosulfónico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

27. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

28. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando una solución de hidróxido sódico como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

29. Un procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando una solución de catalizador básico usado en transesterificación de aceites como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

30. Un procedimiento para la esterificación en continuo de materiales grasos que no necesiten ser refinados, sin límite de acidez (FFA), independientemente de la tipología de materia prima, que comprende:

I. **Una Fase de esterificación continua**, caracterizada por:

una única etapa de esterificación propiamente dicha, caracterizada porque:

a. el material graso refinado o crudo si no requiere ser refinado, es sometido a un proceso de esterificación en dos reactores especiales multietapas continuos, tras su puesta en contacto con metanol acidificado con cualquier ácido fuerte apto para su uso como catalizador en un proceso de esterificación ácida.

b. la mezcla de reacción obtenida en los dos reactores, son unificadas a la salida de los mismos, y la corriente resultante es alimentada a un separador multicapas donde tiene lugar la separación física por gravedad, de la fase pesada (material graso bajo FFA, apto para su transesterificación o aplicación industrial final) de la fase ligera (metanol-agua-ácido-oil, que alimenta la siguiente fase del procedimiento de la invención).

II. **Una Fase de Recuperación de Metanol**, caracterizada por:

II.1. una etapa de neutralización (dosificación de fase alcalina) y cambio de polaridad (dosificación de agua), o viceversa, de la fase ligera obtenida en I.b, en el curso de la cual el material graso disuelto en la fase metanol es recuperado por decantación.

5 II.2. una etapa de filtrado y calentamiento de la fase metanol-agua neutralizada.

II.3 una etapa de rectificación de la fase metanol-agua neutralizada obtenida en II.2, mediante la cual se recupera el metanol puro y una fase acuosa de cola.

10 31. Un procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por el hecho de que el metanol recuperado en la Fase II puede ser reutilizado en la Fase I del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

32. Un procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por el hecho de que la fase acuosa de cola recuperada en la Fase II.3 puede ser reutilizado en la Fase II.1 del procedimiento; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

15 33. Un procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando ácido metanosulfónico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

34. Un procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por el hecho de que la Fase I puede llevarse a cabo utilizando ácido sulfúrico concentrado como catalizador de esterificación; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

20 35. Un procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando una solución de hidróxido sódico como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

25 36. Un procedimiento según la reivindicación 30, caracterizado por el hecho de que la Fase II puede llevarse a cabo utilizando una solución de catalizador básico usado en transesterificación de aceites como fase alcalina de neutralización; determinado porque todas las Fases se llevan a cabo en continuo.

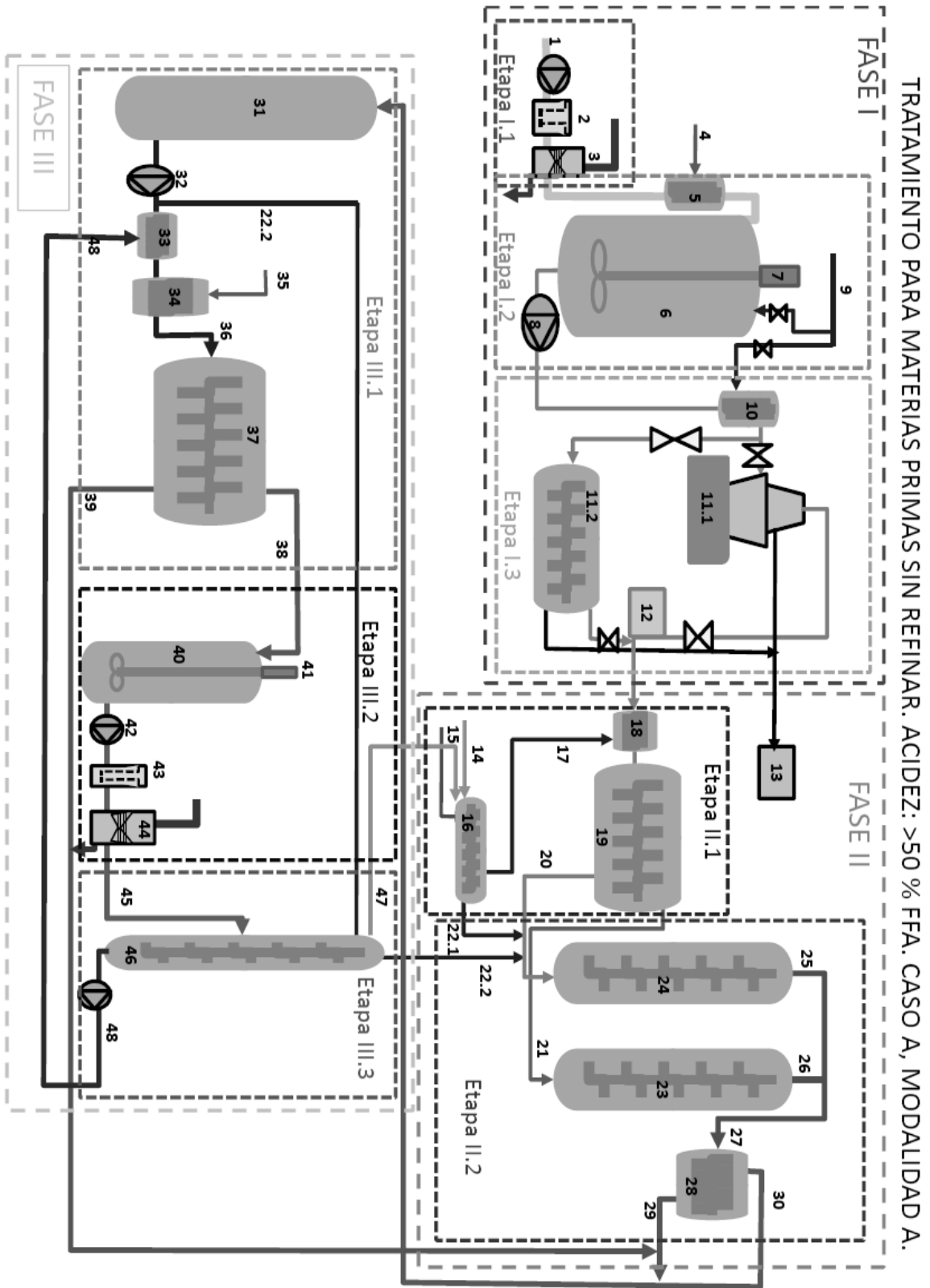


FIGURA 1

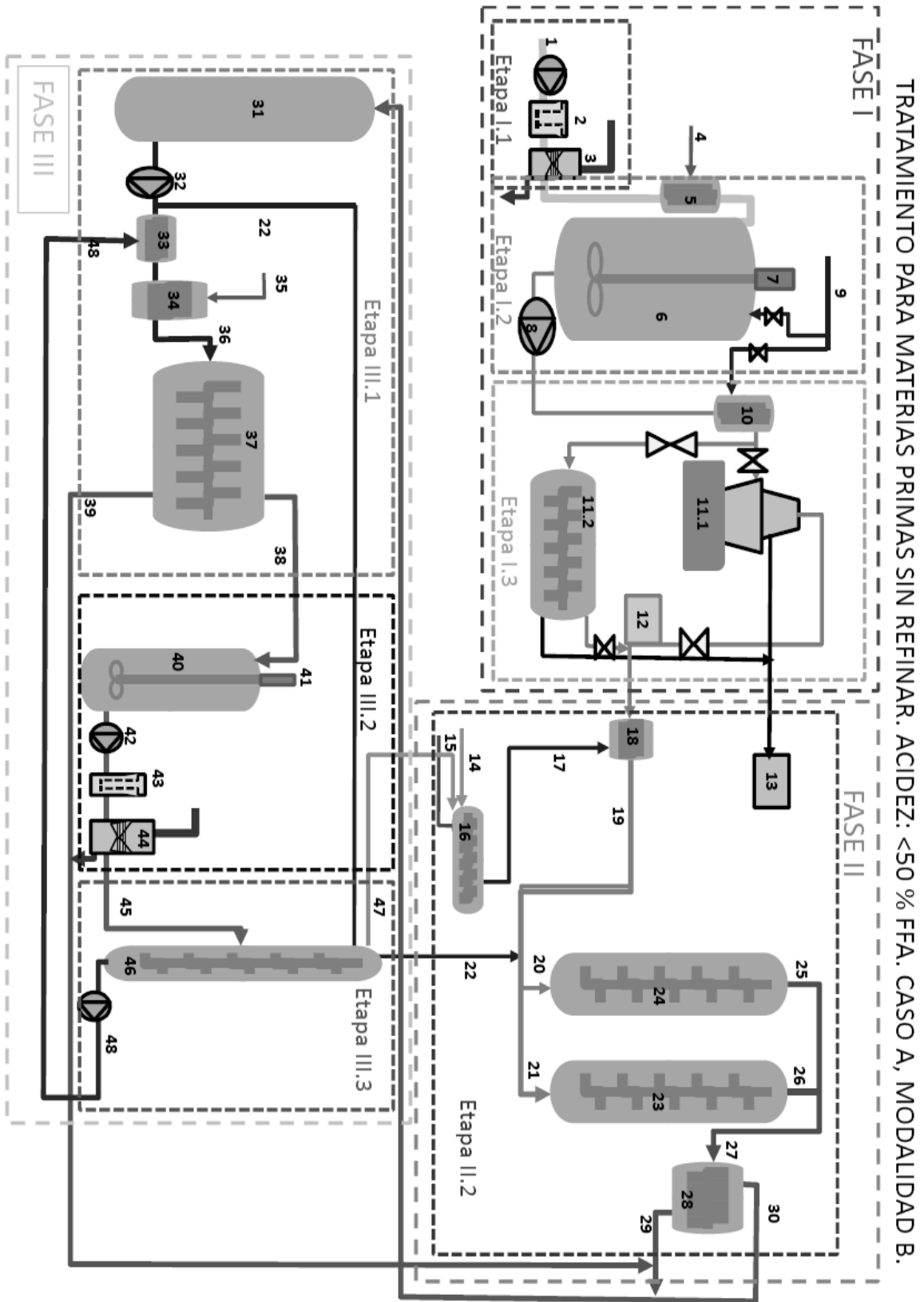


FIGURA 2

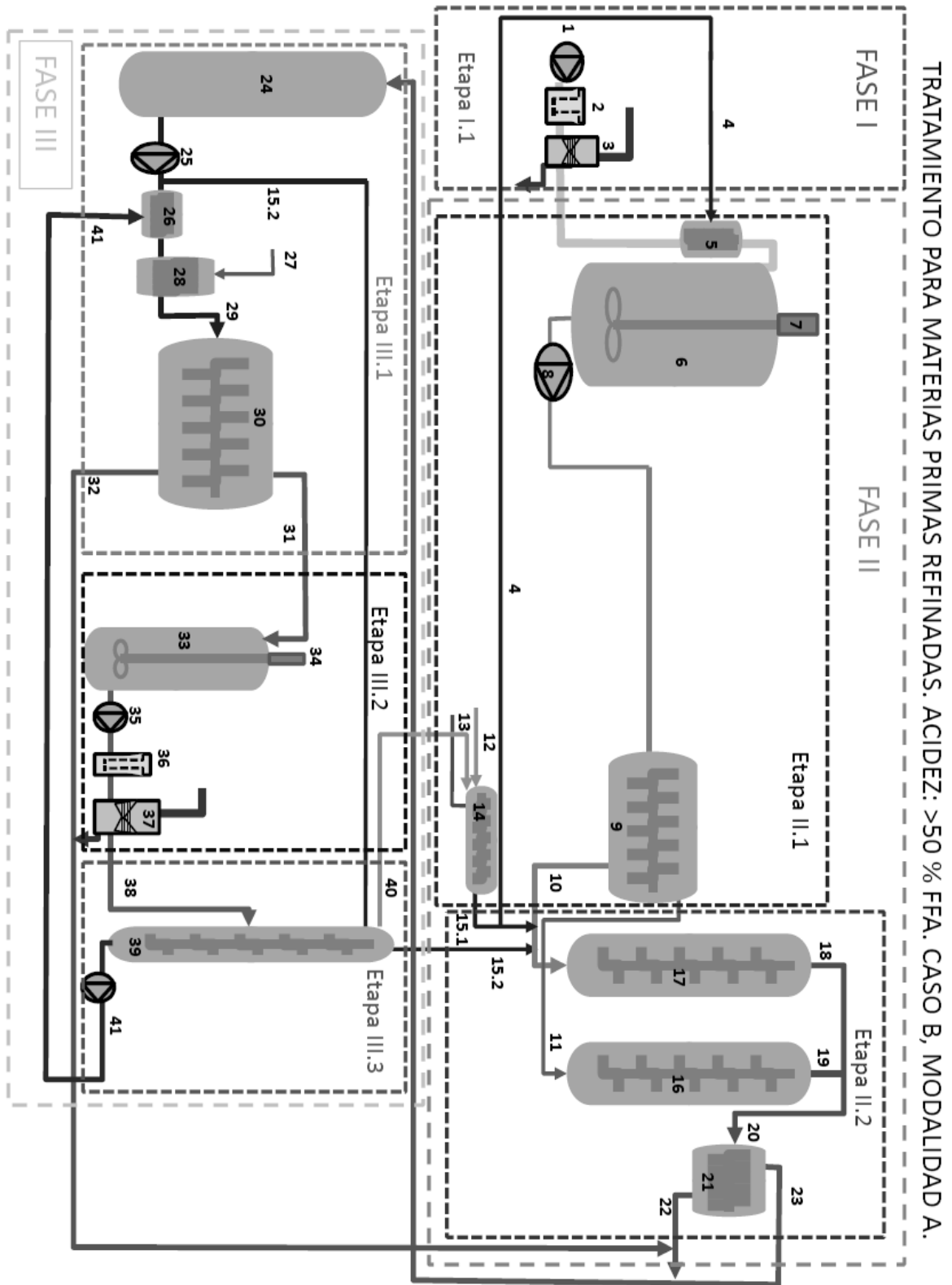


FIGURA 3

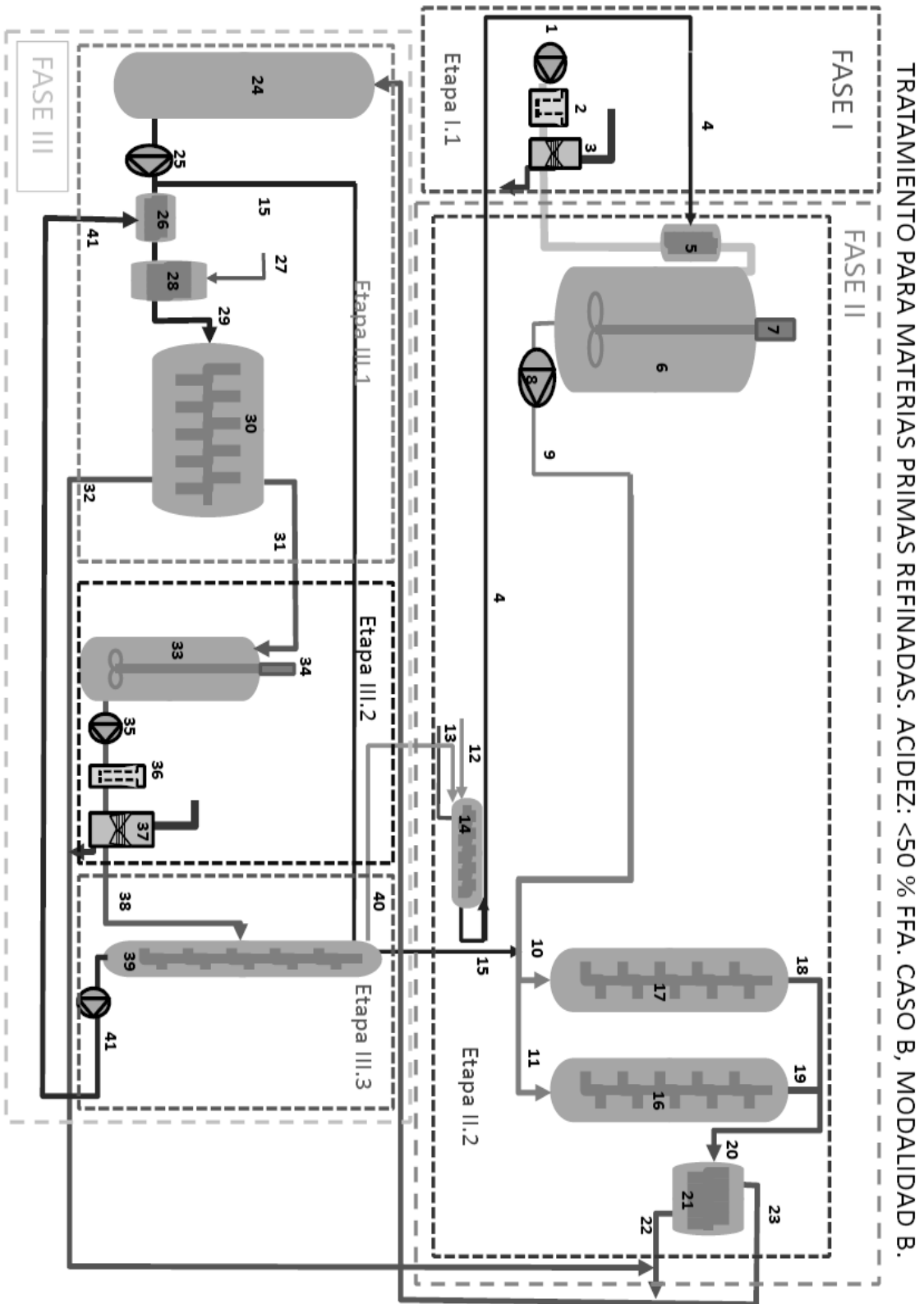


FIGURA 4

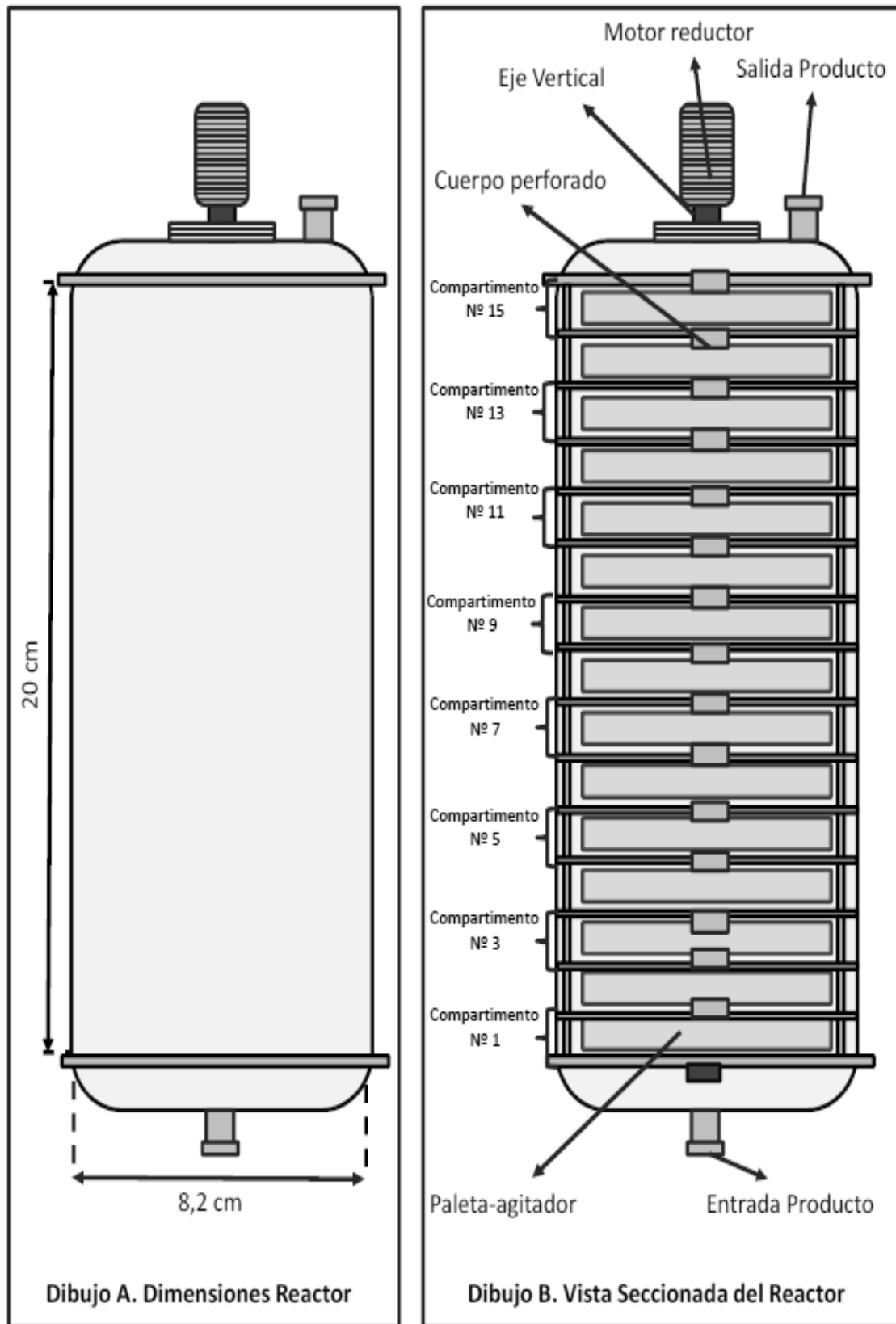


FIGURA 5



- ②① N.º solicitud: 201630509
②② Fecha de presentación de la solicitud: 21.04.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07C67/03** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2009123369 A1 (SK CHEMICALS CO LTD et al.) 08/10/2009, fig. 1; párrafo [21]	1-36
A	ES 2252040T T3 (BIOX CORP) 16/05/2006, pág. 3, líneas 1-20, 50; pág. 4, líneas 4-9	1-36
A	WO 2008024716 A2 (PHILADELPHIA FRY O DIESEL LLC ET AL.) 28/02/2008, pág. 4, líneas 10-14; pág. 5, líneas 7-9; pág. 6, líneas 19-31; pág. 7, líneas 1-14; pág. 8, líneas 12-16	1-36
A	US 8629291 B1 (SHAH GAURAV et al.) 14/01/2014, fig. 2; columnas 1 y 2	1-36
A	US 2005204612 A1 (CONNEMANN JOOSTEN et al.) 22/09/2005, Párrafos [0013-0019]	1-36
A	WO 2008010253 A2 (DE ANGELIS NAZZARENO) 24/01/2008, Fig. 1; pág. 7 línea 30 a pág 8, línea 11	1-36
A	ES 8606242 A1 (HENKEL KGAA) 01/10/1986, resumen	1-36

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.09.2016

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/5



- ②¹ N.º solicitud: 201630509
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 21.04.2016
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤¹ Int. Cl.: **C07C67/03** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ ⁶ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	CHONGKHONG, S., et al "Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process". Renewable Energy, 2009, vol. 34, no 4, p. 1059-1063; fig. 1; puntos 2.3.1 y 2.3.2	1-36
A	KOMBE, GODLISTEN G., et al. "Pre-treatment of high free fatty acids oils by chemical re-esterification for biodiesel production—a review". Advances in Chemical Engineering and Science, 2013, vol. 2013; punto 1	1-36

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

<p>Fecha de realización del informe 28.09.2016</p>	<p>Examinador I. González Balseyro</p>	<p>Página 2/5</p>
---	---	------------------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.09.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-36	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-36	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2009123369 A1 (SK CHEMICALS CO LTD et al.)	08.10.2009
D02	ES 2252040T T3 (BIOX CORP)	16.05.2006
D03	WO 2008024716 A2 (PHILADELPHIA FRY O DIESEL LLC et al.)	28.02.2008
D04	US 8629291 B1 (SHAH GAURAV et al.)	14.01.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D01 divulga un proceso de esterificación de ácidos grasos con alcohol donde una vez que se ha llevado a cabo la reacción, la corriente con el exceso de alcohol y el agua obtenida en la reacción se llevan a una sección de recuperación del alcohol que se recicla a la sección de esterificación. (Ver fig. 1; párrafo [21]).

El documento D02 divulga un proceso continuo para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de mezclas de triglicéridos y ácidos grasos donde la materia prima con alto grado de acidez se somete a un proceso de esterificación con metanol y un catalizador ácido. El efluente de la etapa de esterificación es sometido a una etapa de neutralización y posteriormente a transesterificación con un catalizador básico. (Ver pág. 3, líneas 1-20, 50; pág. 4, líneas 4-9).

El documento D03 divulga un proceso de obtención de biodiesel a partir de una alimentación que contiene glicéridos y un alto contenido de ácidos grasos libres. En dicho proceso la alimentación se pone en contacto con metanol y ácido sulfúrico (como catalizador). Tras la reacción se separa por decantación la glicerina y el agua producidas y el metanol en exceso que no ha reaccionado se separa por destilación previa neutralización de los ácidos residuales con una base. (Ver pág. 4, líneas 10-14; pág. 5, líneas 7-9; pág. 6, líneas 19-31; pág. 7, líneas 1-14; pág. 8, líneas 12-16).

El documento D04 divulga un proceso de obtención de biodiesel donde la alimentación que contiene ácidos grasos libres es sometida a esterificación con metanol y un catalizador. Tras la reacción se separa el agua producida y el metanol no reaccionado el cual, una vez purificado, se recicla al proceso. (Ver fig. 2; columnas 1 y 2).

Ninguno de los documentos D01-D04 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revelan un procedimiento para el refinado y esterificación en continuo de materiales grasos sin límite de acidez con las etapas que se definen en las reivindicaciones 1, 12, 23 y 30 de la solicitud.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-36 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.