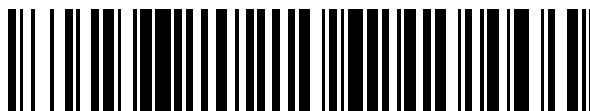


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 602 563**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/58 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2008 PCT/EP2008/050259**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.07.2008 WO08084084**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2008 E 08701405 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2121558**

54 Título: **Método de preparación de ésteres de ácidos grasos con recirculación de alcohol**

30 Prioridad:

10.01.2007 EP 07100314

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2017

73 Titular/es:

**VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH
ONDERZOEK (VITO) (100.0%)
BOERETANG 200
2400 MOL, BE**

72 Inventor/es:

**ELST, KATHY;
VAN GINNEKEN, LUC y
SIJBEN, JO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 602 563 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de ésteres de ácidos grasos con recirculación de alcohol

Campo de la invención

5 La presente invención está relacionada con un método y un aparato para la producción de ésteres de ácidos grasos por transesterificación de grasas y aceites con la ayuda de un alcohol.

Estado de la técnica

10 Debido al aumento mundial de la demanda de energía y la disponibilidad limitada de combustibles fósiles, mucha investigación está dirigida hacia el desarrollo y la mejora de combustibles renovables alternativos. Pueden producirse líquidos orgánicos de bajo peso molecular a partir de biomasa y puede usarse o se propone como combustible para vehículos.

15 Hay varias formas de transformar los aceites vegetales o grasas animales - tanto vírgenes como residuales - en un combustible alternativo. Se cree que la más prometedora es la transesterificación, en la que ésteres de ácidos grasos se producen a partir de grasas y aceites, con la ayuda de un alcohol. Como un ejemplo, el éster metílico de aceite vegetal, conocido como "biodiésel", es muy similar al combustible diésel convencional, y puede usarse en un motor diésel convencional sin ninguna modificación.

20 La transesterificación catalizada por base o catalizada por ácido de los triglicéridos en aceite vegetal con un alcohol simple tal como metanol para formar glicerol y los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES) ha sido el método preferido durante un largo tiempo (Swab et al., 1987). Sin embargo, se necesita un tiempo de reacción relativamente largo si se usa tanto un catalizador ácido (1-45 horas) como básico (1-8 horas) para formar los ésteres (Saka y Kusdiana, 2001). Además, para la transesterificación catalizada por álcali, los triglicéridos y el alcohol deben ser sustancialmente anhidros, debido a que el agua causa un cambio de reacción parcial a saponificación, produciendo jabón. El jabón consume el catalizador, reduce la eficiencia catalítica y produce un aumento en la viscosidad, que dificulta lograr una separación del glicerol (Fukuda et al., 2001).

25 También se sabe que los ácidos grasos libres, que están presentes en aceites y grasas en bruto comercialmente disponibles, reaccionan con el catalizador alcalino en el proceso de transesterificación convencional y forman productos saponificados durante las reacciones de transesterificación para la producción de combustible biodiésel. Esto hace que el procesamiento aguas abajo (es decir, la eliminación y separación de tanto el catalizador como los productos saponificados del glicerol y los ésteres metílicos de ácidos grasos) sea bastante complejo y convierte la producción de biodiésel en bastante cara.

30 Para vencer los problemas asociados al proceso catalizado por ácido o catalizado por base convencional, se usan alcoholes supercríticos como medio de reacción alternativo, sin un catalizador. Un fluido es supercrítico si la sustancia está por encima de tanto su temperatura crítica como su presión crítica. Un fluido supercrítico tiene una densidad próxima a la de su fase líquida, y una viscosidad próxima a la de su fase gaseosa. Por tanto, un fluido en estado supercrítico funciona como un disolvente no líquido y puede facilitar una reacción de transesterificación.

35 La patente europea EP 0985654 se refiere a un método de producción de ésteres de ácidos grasos a partir de aceite y grasa y un alcohol realizando una reacción bajo condiciones tales que al menos una de las grasas y aceites y el alcohol esté en un estado supercrítico en ausencia de catalizador. Los ésteres de ácidos grasos preparados son útiles como combustibles, tales como combustibles diésel, aceites de base lubricante o aditivos para diésel.

40 La solicitud de patente EP 1298192 desvela un método de preparación de ésteres de ácidos grasos por transesterificación de grasas y aceites con metanol, en el que se alimenta metanol al reactor en un estado supercrítico. La mezcla de reacción descargada del reactor se despresuriza completamente y se alimenta a una columna de separación de alcohol. En esta columna, el alcohol sin reaccionar se separa y la mezcla de reacción libre de alcohol se recoge en un tambor. La mezcla de reacción libre de alcohol se purifica adicionalmente y los productos sin reaccionar y/o intermedios se recirculan en el reactor.

45 Referencias:

- Fukuda, H., Kondo, A. y Noda, H., J. Biosci. Bioeng., 92 (2001), p. 405.
- Saka, S. y Kusdiana, D. Fuel, 80 (2001), p. 225.
- Swab, A.W., Bagby, M.O. y Freedman, B. Fuel, 66 (1987), p. 1372.

Objetivos de la invención

50 La presente invención tiene como objetivo proporcionar un método y un aparato para la producción continua de ésteres de ácidos grasos por transesterificación de grasas y aceites con la ayuda de un alcohol a alta temperatura y

alta presión, mejorando la eficiencia energética del proceso en comparación con los procesos de transesterificación y aparatos del estado de la técnica.

Sumario de la invención

5 En los procesos de transesterificación a alta temperatura del estado de la técnica, que comprenden procesos en los que se usa un alcohol en estado supercrítico, la mezcla de reacción obtenida de la reacción de transesterificación se despresuriza y el alcohol sin reaccionar se extrae de la mezcla de reacción usando destilación, tal como destilación a vacío, o extracción, produciendo una corriente de producto libre de alcohol. Como la mezcla de reacción está a presión y temperatura considerables, se desperdicia una gran cantidad de energía.

10 La presente invención propone usar un sistema de recirculación de alcohol continuo permitiendo una despresurización y/o enfriamiento mínimo de la mezcla de reacción. A partir de aquí, la mezcla de reacción se alimenta a un sistema de separación, con el fin de obtener al menos una corriente rica en alcohol y una corriente de producto pobre en alcohol. La corriente rica en alcohol comprende menos del 10 % en peso de productos de reacción, productos intermedios y aceite sin reaccionar. La corriente rica en alcohol se recoge y se reutiliza en línea en el proceso. Pueden realizarse mejoras energéticas adicionales por intercambio térmico entre la corriente de alimentación y de producto.

15 Por tanto, en el método de la presente invención, el alcohol sin reaccionar se separa en línea y se recircula continuamente en el proceso de transesterificación según la reivindicación 1.

20 La separación se realiza en un sistema de separación con condiciones de proceso ajustadas. La separación se basa en un cambio de presión y un enfriamiento parcial de la mezcla de reacción, de forma que de la mezcla de reacción se formen múltiples fases, que comprenden una fase vapor y una o más fases con densidad más alta que la fase vapor. La una o más fases con densidad más alta pueden ser fases líquidas. El alcohol sin reaccionar se concentra en la fase vapor y los productos de reacción, productos intermedios y el aceite sin reaccionar se concentran en la una o más fases con densidad más alta (fases líquidas).

25 La invención se refiere a un método de preparación de ésteres de ácidos grasos por transesterificación de grasas y/o aceites y un alcohol, como se explica en las reivindicaciones adjuntas, en el que el alcohol sin reaccionar se recircula continuamente al proceso de transesterificación según la reivindicación 1.

Según un aspecto de la invención, se proporciona un método de producción de ésteres de ácidos grasos por medio de transesterificación de grasas y/o aceites y un alcohol. El método comprende las etapas de:

- suministrar las grasas y/o aceites y el alcohol a un reactor,
- 30 - hacer reaccionar las grasas y/o aceites con el alcohol a una temperatura por encima de 240 °C y una presión por encima de 0,5 MPa para obtener una mezcla de reacción que comprende alcohol sin reaccionar,
- separar la mezcla de reacción para obtener una primera corriente que comprende una gran fracción del alcohol sin reaccionar y una segunda corriente que comprende una pequeña fracción del alcohol sin reaccionar y
- 35 - recircular continuamente dicha primera corriente al reactor. En la etapa de reacción, el alcohol puede o puede no ser supercrítico.

40 La primera corriente, que se recircula continuamente, comprende al menos el 90 % en peso de alcohol sin reaccionar. La fracción de alcohol sin reaccionar en la segunda corriente es más pequeña que en la primera corriente.

Preferentemente, la etapa de separación comprende la etapa de despresurización de la mezcla de reacción a una presión igual a o superior a 0,1 MPa. Más preferentemente, la etapa de despresurización despresuriza la mezcla de reacción a una presión en el intervalo entre 0,2 MPa y 3 MPa.

45 Preferentemente, en la etapa de despresurización, la mezcla de reacción se despresuriza a una presión que se encuentra en el intervalo entre 0,1 MPa y 3 MPa, más preferentemente entre 0,1 MPa y 1,2 MPa.

La etapa de separación se realiza a la presión obtenida en la etapa de despresurización. La etapa de despresurización se realiza antes de la separación de la mezcla de reacción.

Las presiones en el presente documento se refieren a presiones absolutas.

50 Preferentemente, la etapa de separación comprende la etapa de refrigeración de la mezcla de reacción a una temperatura igual a o superior a 60 °C. Más preferentemente, la etapa de refrigeración refrigera la mezcla de reacción a una temperatura en el intervalo entre 60 °C y 350 °C. Incluso más preferentemente, la mezcla de reacción se refrigera a una temperatura en el intervalo entre 120 °C y 300 °C.

En la etapa de separación, la etapa de refrigeración de la mezcla de reacción se refiere a una refrigeración antes de la separación de la mezcla de reacción en dos o más corrientes. La refrigeración se realiza preferentemente antes de alimentar la mezcla de reacción a un medio para separar.

5 Preferentemente, se realiza una etapa de refrigeración parcial (o inicial) antes de la etapa de despresurización. En la etapa de refrigeración parcial, la mezcla de reacción puede enfriarse a una temperatura que se encuentra en el intervalo entre 100 °C y 300 °C, preferentemente entre 120 °C y 300 °C.

Preferentemente, en la etapa de refrigeración parcial, la mezcla de reacción se enfría a una temperatura que se encuentra en el intervalo entre 200 °C y 280 °C.

Preferentemente, la etapa de reacción comprende el uso de un catalizador que comprende (o que consiste en) MgO.

10 Según el método de la invención, la etapa de separación comprende preferentemente las etapas de:

- separar la mezcla de reacción para obtener una tercera corriente que comprende una gran fracción de alcohol sin reaccionar y la segunda corriente que comprende una pequeña fracción de alcohol sin reaccionar y

15 - separar la tercera corriente para obtener la primera corriente y una cuarta corriente, comprendiendo la primera corriente una fracción de alcohol sin reaccionar que es mayor que la fracción de alcohol sin reaccionar de la tercera corriente.

Por tanto, la primera corriente puede obtenerse por una separación de una etapa o de múltiples etapas de la mezcla de reacción. La separación de múltiples etapas puede ser preferible para algunas corrientes de la mezcla de reacción específicas.

20 Preferentemente, la primera corriente es una fase vapor. Más preferentemente, la tercera corriente es una fase vapor.

Según una realización preferida, la etapa de recirculación continua de la primera corriente al reactor comprende la etapa de condensación de la primera corriente.

25 Preferentemente, la etapa de refrigeración comprende la etapa de poner la tercera corriente a una temperatura en el intervalo entre 60 °C y 350 °C. Más preferentemente, la etapa de refrigeración comprende la etapa de poner la primera corriente a una temperatura en el intervalo entre 40 °C y 100 °C.

En el método de la invención, todas las etapas se realizan preferentemente continuamente. La mezcla de reacción puede comprender agua.

30 Según un aspecto de la descripción, se proporciona un aparato para producir ésteres de ácidos grasos a partir de grasas o aceites y un alcohol. El aparato comprende: un reactor para hacer reaccionar las grasas y/o aceites con el alcohol según una reacción de transesterificación y obtener una mezcla de reacción que comprende alcohol sin reaccionar; un despresurizador para despresurizar parcialmente la mezcla de reacción; medios para separar la mezcla de reacción en una primera corriente que comprende una gran fracción de alcohol sin reaccionar y una segunda corriente que comprende una pequeña fracción de alcohol sin reaccionar, y medios para recircular continuamente dicha primera corriente en dicho reactor.

35

Preferentemente, el aparato comprende además un refrigerador para refrigerar parcialmente la mezcla de reacción. Más preferentemente, los medios para recircular continuamente comprenden un condensador.

El refrigerador está dispuesto preferentemente aguas arriba del despresurizador.

40 Preferentemente, los medios para separar la mezcla de reacción están dispuestos para obtener una fase vapor, que es la primera corriente, y la segunda corriente. La segunda corriente tiene una densidad promedio más alta que la densidad de la fase vapor y separa de la fase vapor.

Preferentemente, los medios para separar la mezcla de reacción comprenden una columna de destilación. Igualmente preferentemente, los medios para separar la mezcla de reacción comprenden un separador rápido.

45 Preferentemente, los medios para separar la mezcla de reacción están dispuestos para operar a una temperatura en el intervalo entre 40 °C y 350 °C, más preferentemente, a una temperatura en el intervalo entre 60 °C y 350 °C, e incluso más preferentemente, a una temperatura en el intervalo entre 120 °C y 300 °C.

Preferentemente, los medios para separar la mezcla de reacción están dispuestos para operar a una presión superior a 0,1 MPa, más preferentemente a una presión en el intervalo entre 0,2 y 3 MPa.

Los medios para separar la mezcla de reacción comprenden preferiblemente múltiples medios de separación dispuestos en serie para purificar la primera corriente. Los medios de separación pueden ser separadores rápidos o columnas de destilación, o una combinación de ambos.

Breve descripción de los dibujos

5 La Figura 1 y la Figura 2 representan esquemas de realizaciones preferidas de un aparato para la transesterificación de grasas y aceites con recirculación continua de alcohol sin reaccionar.

La Figura 3 representa un esquema de un aparato para llevar a cabo métodos según la invención con múltiples separadores dispuestos en serie.

10 La Figura 4 y la Figura 5 representan esquemas de un aparato para llevar a cabo métodos según la invención usando uno o múltiples sistemas de destilación continuos.

Descripción detallada de la invención

15 Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora en detalle con referencia a las figuras adjuntas, la invención no se limita a éstas, sino solo por las reivindicaciones. Los dibujos descritos son solo esquemáticos y no son limitantes. En los dibujos, el tamaño de algunos de los elementos puede estar exagerado y no dibujado a escala para fines ilustrativos. Las dimensiones y las dimensiones relativas no se corresponden necesariamente con las reducciones actuales para poner en práctica la invención.

20 Además, los términos primero, segundo y similares en la descripción y en las reivindicaciones se usan para distinguir entre elementos similares y no necesariamente para describir un orden secuencial o cronológico. Debe entenderse que los términos así usados son intercambiables en circunstancias apropiadas y que las realizaciones de la invención descritas en el presente documento son capaces de operación en otras secuencias distintas a las descritas o ilustradas en el presente documento.

25 Además, los términos arriba, abajo, izquierda, derecha, encima, debajo y similares en la descripción y las reivindicaciones se usan para fines descriptivos y no necesariamente para describir posiciones relativas. Los términos así usados son intercambiables en circunstancias apropiadas y las realizaciones de la invención descritas en el presente documento pueden operar en otras orientaciones distintas a las descritas o ilustradas en el presente documento. Por ejemplo, "izquierda" y "derecha" de un elemento indicado que está localizado en los lados opuestos de este elemento.

30 Debe señalarse que el término "que comprende", usado en las reivindicaciones, no debe interpretarse como que esté limitado a los medios enumerados a partir de aquí; no excluye otros elementos o etapas. Así, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende los medios A y B" no debe limitarse a dispositivos que consisten solo en los componentes A y B. Significa que con respecto a la presente invención, A y B son componentes relevantes del dispositivo.

35 Por motivos de claridad, siempre que en lo que sigue se use el término 'aceite', debe entenderse que tiene el significado de 'aceite', o 'grasa', o 'grasa y aceite'. El aceite o grasa puede originarse de material de partida o una corriente residual. Aún cuando las realizaciones descritas a continuación mencionen metanol, las mismas realizaciones pueden igualmente de bien llevarse a cabo con cualquier otro alcohol, y particularmente cualquier alcohol monohidroxilado, a condición de que las temperaturas y presiones se ajusten según prácticas conocidas en la técnica.

40 Una realización del método según la invención de producción de ésteres de ácidos grasos por transesterificación de grasas y aceites se describe con referencia a la Figura 1. Una corriente 101 de aceites y una corriente 102 de un alcohol (metanol en este caso particular) se mezclan en un tanque de mezcla 11. Una cualquiera o ambas de las corrientes de aceites y metanol pueden precalentarse y/o presurizarse previamente antes de ser suministradas al tanque de mezcla 11.

45 La cantidad de alcohol en la mezcla 103 debe superar la cantidad estequiométrica necesaria para la transesterificación total de los aceites. Con el fin de obtener un alto rendimiento para la reacción, la relación de alcohol con respecto a aceite en la mezcla 103 debe superar preferentemente la cantidad de 6 moles de alcohol por cada mol de aceite.

50 La mezcla resultante 103 descargada del tanque de mezcla 11 se presuriza por la bomba 12 y se calienta por el calentador 13 hasta que se obtenga la mezcla 104 a presión y temperatura predeterminadas. La presión y temperatura predeterminadas se eligen de forma que la mezcla de reacción se caliente por encima de 240 °C y se presurice preferentemente entre 0,5 MPa y 25 MPa.

A partir de aquí, la mezcla de aceite y metanol calentada y presurizada 104 se alimenta al reactor 14, en el que se producen las reacciones de transesterificación. Con el fin de obtener un alto rendimiento de productos de reacción,

la corriente de mezcla debe estar un tiempo de residencia predeterminado en el reactor 14. La reacción de transesterificación puede catalizarse por un catalizador adecuado presente en el reactor 14.

5 Las reacciones que se producen en el reactor 14 producen una mezcla de reacción 105, que se descarga del reactor 14. Puede proporcionarse una etapa opcional de refrigeración parcial de la mezcla de reacción en un refrigerador 15. La mezcla de reacción 105 se despresuriza entonces con el regulador de la presión 16 y se alimenta a un medio 17 para separar la mezcla de reacción en dos o más corrientes, también llamado un sistema de separación o un separador. En el separador 17, se obtienen dos corrientes de la mezcla de reacción. Una primera corriente 106, que comprende principalmente metanol sin reaccionar y una segunda corriente 108, que comprende principalmente los productos de reacción. La primera corriente 106 es una fase vapor y se separa de la segunda corriente 108, que es una corriente líquida.

Debido a la despresurización, puede obtenerse una mezcla de reacción que comprende dos o más fases, que están íntimamente mezcladas. Estas fases pueden separarse después, en un separador al que la mezcla de reacción llega a "descansar", permitiendo que se separen las diferentes fases, tal como en un separador rápido.

15 Dicha etapa de refrigeración parcial (inicial o preliminar) de la mezcla de reacción se realiza ventajosamente antes de la etapa de despresurización. La etapa de refrigeración parcial se refiere a una etapa de refrigeración distinta y no incluye la disminución en la temperatura de la mezcla de reacción durante la etapa de despresurización. Durante la despresurización, puede producirse una evaporación parcial de la mezcla de reacción, que induce una refrigeración adicional de la mezcla de reacción.

20 Realizando la etapa de refrigeración parcial antes de la etapa de despresurización, puede lograrse un intercambio térmico más eficiente, ya que la mezcla de reacción tendrá densidad más alta en comparación con después de la despresurización. Esto también permite reducir el tamaño del intercambiador de calor para la refrigeración parcial. Además, el calor extraído de la mezcla de reacción estará disponible a una temperatura más alta, que hace que el calor sea mejor adecuado para la integración del calor.

25 La separación de la mezcla de reacción en una fase rica en alcohol y una fase pobre en alcohol se lleva a cabo preferentemente a las condiciones de presión obtenidas por la etapa de despresurización. Esto permite mantener un alto punto de ebullición para el alcohol, que a su vez permite condensar el alcohol a temperaturas más económicas.

La corriente líquida 108 descargada del separador 17 puede consistir en múltiples fases líquidas y comprende productos de reacción. Los productos de reacción pueden purificarse según métodos del estado de la técnica, o pueden purificarse a alta temperatura para el máximo ahorro de energía.

30 La fase vapor 106 se condensa en un condensador 18 y se tampona en un tanque de tampón 19. A partir de aquí, puede presurizarse y calentarse con el fin de tener la temperatura y presión adecuadas para ser alimentada como una corriente recirculada 107 al tanque de mezcla 11, en el que se une con las corrientes "frescas" de los aceites 101 y el metanol 102.

35 El método descrito anteriormente es un proceso de transesterificación continuo con separación en línea y recuperación de metanol a una temperatura alta.

En una realización alternativa, como se representa en la Figura 2, las diversas corrientes de aceites 201, metanol "fresco" 202 y metanol recirculado 207 se mezclan después de calentarse y presurizarse a la temperatura y presión necesarias para las reacciones de transesterificación en el reactor 24. Por lo tanto, no se producen calentamiento y presurización adicionales entre la mezcla de las corrientes y las reacciones de transesterificación.

40 En otra realización alternativa, las corrientes de metanol "fresco" y recirculado se mezclan antes de ser llevadas a las condiciones de proceso requeridas para la reacción, mientras que la corriente de aceite se alimenta directamente al reactor, a la misma presión y temperatura que el metanol.

45 En una realización preferida del método según la invención de producción de ésteres de ácidos grasos por transesterificación de grasas y aceites, el sistema de separación comprende una columna de destilación. Con referencia a la Figura 4, la mezcla de reacción 105, que se descarga del reactor 14, se despresuriza con el regulador de la presión 16 y se alimenta a la columna de destilación 47. Puede proporcionarse una etapa de refrigeración parcial opcional de la mezcla de reacción en un refrigerador 15. En la columna de destilación, la mezcla de reacción se separa en una fase vapor (corriente superior) 406, que comprende sustancialmente metanol sin reaccionar y una fase líquida (corriente inferior) 408, que comprende sustancialmente los productos de reacción.

50 La corriente líquida 408 descargada de la columna de destilación 47 comprende los productos de reacción, y puede consistir en múltiples fases líquidas. Los productos de reacción pueden purificarse según métodos del estado de la técnica, o pueden purificarse a alta temperatura para el máximo ahorro de energía.

La fase vapor 406 se condensa en un condensador 18 y se tampona en un tanque de tampón 19. A partir de aquí, puede presurizarse previamente y precalentarse con el fin de tener la temperatura y presión adecuadas para ser

alimentada como una corriente recirculada 407 al tanque de mezcla 11, donde se une con las corrientes "frescas" de aceites 101 y metanol 102.

El método descrito anteriormente proporciona también un proceso de transesterificación continuo con separación y recuperación en línea de metanol a temperatura alta.

5 La Figura 1 representa una realización de un aparato para llevar a cabo a reacción de transesterificación según la invención. Un aparato tal comprende como componentes primarios: un reactor 14 en el que la reacción de transesterificación se produce y un separador 17 para separar una corriente de alcohol sin reaccionar de una mezcla de reacción descargada del reactor 14.

10 El aparato puede comprender un tanque de mezcla 11 para mezclar las diversas corrientes de aceite y alcohol antes de alimentar la mezcla resultante 104 al reactor. Un tanque de mezcla tal no necesita estar presente, ya que el propio reactor 14 puede proveerse de medio de mezcla para las diversas corrientes de entrada de aceite 101 y alcohol 102 y 107.

15 El aparato para llevar a cabo la invención comprende una o más bombas 12 para presurizar las corrientes que van a alimentarse al reactor 14 y uno o más calentadores o intercambiadores de calor 13 para calentar las corrientes que van a alimentarse al reactor 14. Tales bombas y calentadores también pueden proporcionarse aguas arriba del tanque de mezcla 11 y para cada corriente 101, 102 y 107 individualmente. La última configuración se representa en la Figura 2. Con referencia a la Figura 2, la bomba 222 y el calentador 232 ponen una corriente 202 de alcohol "fresco" a la presión requerida, preferentemente entre 0,5 y 25 MPa, y a la temperatura requerida, preferentemente por encima de 240 °C. Lo mismo se produce para la corriente 207 del alcohol recirculado, que se lleva a las condiciones de proceso requeridas por la bomba 223 y el calentador 233. A partir de aquí, las tres corrientes convergen en el tanque de mezcla 21 antes de ser alimentadas al reactor 24.

20 El reactor 24 de la Figura 2 es idéntico al reactor 14 de la Figura 1. Se referirán comúnmente a continuación con el número 14. El reactor 14 puede ser de cualquier tipo, en tanto que tenga una estructura para mantener la mezcla de reacción a las condiciones de proceso requeridas. Preferentemente, el reactor 14 es un reactor tubular. La alimentación al reactor 14 es continua. El reactor 14 está concebido de tal forma que se obtenga un tiempo de residencia predeterminado para los aceites y el alcohol en el reactor. El reactor 14 puede proveerse de un catalizador con el fin de acelerar la reacción de transesterificación. El catalizador en el reactor puede proporcionarse sobre un lecho fijo o un lecho en suspensión.

25 El reactor 14 descarga una mezcla de reacción 105 (mezcla de reacción 205 en la Figura 2), que comprende productos de reacción de la reacción de transesterificación (por ejemplo glicerol, ésteres de ácidos grasos) y alcohol sin reaccionar. El alcohol sin reaccionar necesita separarse de la mezcla de reacción 105. Esto se realiza en un sistema de separación 17 (sistema de separación 27 en la Figura 2 y 47 en la Figura 4), en el que el alcohol sin reaccionar se concentra en la fase vapor, y los productos de reacción se concentran en la corriente líquida, que puede consistir en varias fases. Con el fin de obtener una separación óptima, el aparato de la invención puede comprender un refrigerador o intercambiador de calor 15 (refrigerador 25 en la Figura 2) para refrigerar la mezcla de reacción 105 y/o una válvula reguladora de la presión 16 (válvula 26 en la Figura 2) para despresurizar la mezcla de reacción 105.

30 En una realización del aparato para llevar a cabo los métodos de la invención, el sistema de separación comprende un separador rápido (separador 17 en la Figura 1, separador 27 en la Figura 2) o múltiples separadores rápidos dispuestos en serie (separadores 371, 372 y 373 en la Figura 3). En un separador rápido, la temperatura o presión de alimentación se ajustan para vaporizar la alimentación al grado deseado. La alimentación resultante se recoge en un recipiente o tambor que proporciona espacio de separación para permitir separar el vapor del líquido. Una descripción más detallada de un separador rápido puede encontrarse en manuales de ingeniería química, tales como Perry's Chemical Engineers' Handbook, editado por R.H. Perry y D.W. Green, publicado por McGraw-Hill. En el aparato para llevar a cabo los métodos de la invención, la temperatura y/o la presión se eligen de forma que el alcohol se vaporice, mientras que otras sustancias (por ejemplo producto inicial, intermedio o productos finales: aceite, glicerol, ésteres metílicos, monoglicéridos, diglicéridos) se mantengan sustancialmente en un estado líquido. En el separador rápido, la fase vapor y la corriente líquida se extraen por separado y continuamente.

35 En una realización alternativa, el sistema de separación comprende una columna de destilación (multi-etapa) (columna 47 en la Figura 4) o varias columnas de destilación (multi-etapa) dispuestas en serie (columnas 571, 572 en la Figura 5). Las columnas de destilación pueden comprender rellenos al azar o estructurados o bandejas para poner la fase vapor y la una o más fases líquidas en contacto íntimo. También pueden usarse otros sistemas de separación.

40 La fase vapor 106 descargada del separador 17 (fase 206 descargada del separador 27) puede comprender trazas de otros productos, tales como glicerol, agua, ésteres de ácidos grasos y mono-, di- y triglicéridos. El aparato para llevar a cabo los métodos de la invención comprende además un condensador 18 (condensador 28 en la Figura 2) en el que la fase vapor 106 descargada del separador 17 se condensa en una corriente 107 que comprende sustancialmente alcohol sin reaccionar (corriente 207 en la Figura 2, corriente 407 en la Figura 4). La corriente

condensada 107 de alcohol sin reaccionar se recircula en el proceso. El aparato para llevar a cabo los métodos de la invención puede comprender un tanque de tampón 19 (tanque 29 en la Figura 2) para guardar la corriente condensada 107 de alcohol recirculado antes de ser recirculada en el proceso.

5 La Figura 3 muestra un esquema de un aparato para llevar a cabo los métodos según la invención con múltiples separadores rápidos dispuestos en serie. Esto permite obtener una corriente recirculada 316 con una concentración más alta de alcohol sin reaccionar. Por lo tanto, en un primer separador rápido 371, la mezcla de reacción 105 se separa en una primera fase vapor 311 y una primera corriente líquida 310. La primera fase vapor 311 se alimenta a un segundo separador rápido 372. En el segundo separador, las condiciones de proceso son tales que parte de la alimentación 311 condensa y se descarga como una segunda corriente líquida 312. La fase vapor 313 restante se
10 alimenta a un tercer separador rápido 373. Parte de la alimentación 313 en el tercer separador condensa para formar una tercera corriente líquida 314. La fase vapor 315 restante se extrae del tercer separador 373 y se alimenta a un condensador 18 y un tanque de tampón 19 posteriormente.

15 Similarmente, la Figura 5 muestra un esquema de un aparato para llevar a cabo los métodos según la invención con múltiples columnas de destilación dispuestas en serie. En una primera columna de destilación 571, la mezcla de reacción 105 se separa en una primera fase vapor (primera corriente superior) 511 y una primera corriente líquida (primera corriente inferior) 510. La primera fase vapor 511 se alimenta a una segunda columna de destilación 572. En la segunda columna de destilación 572, parte de la alimentación 511 condensa y se descarga como una segunda corriente líquida 512 (segunda corriente inferior). El resto 513 de la alimentación se recoge como una segunda corriente superior (segunda fase vapor) 513. La segunda corriente superior 513 se alimenta a un condensador 18 y
20 posteriormente a un tanque de tampón 19. La segunda corriente superior forma la corriente recirculada 507 que se recircula al reactor y comprende sustancialmente metanol (alcohol).

Todas las columnas de destilación 47, 571 y 572 pueden comprender un evaporador 471 y un condensador 472 para conducir la separación por destilación.

25 Es importante para el método de la presente invención elegir valores adecuados para la presión y temperatura en el sistema de separación con el fin de recuperar una cantidad óptimamente grande del metanol sin reaccionar de la mezcla de reacción. La temperatura y presión en el separador deben elegirse de manera que se desplace tanto metanol como sea posible a la fase vapor. Preferentemente, la relación de metanol en la fase vapor con respecto a la cantidad total de metanol en el separador es igual a o mayor de 0,9. Sin embargo, las condiciones en el separador también deben ser tales que la fracción de otros productos de la mezcla de reacción en la fase vapor sea tan
30 pequeña como sea posible. Además del metanol, la fase vapor también puede comprender fracciones de glicerol, ésteres de ácidos grasos, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, etc. de estas fracciones residuales de otros productos presentes en la fase vapor, el glicerol y - si están presentes - los productos de degradación del glicerol son los más volátiles. Preferentemente, la relación de glicerol en la fase vapor con respecto a la cantidad total de glicerol presente en el separador es igual a o menos de 0,1.

35 La temperatura en el sistema de separación que comprende solo un separador o columna de destilación está preferentemente en el intervalo entre 60 °C y 350 °C (véanse las Figs. 1 y 2). El sistema de separación puede comprender más de un separador (separador rápido o columna de destilación), como se muestra en la Figura 3. En el último caso, la temperatura en el primer separador rápido (es decir, el más aguas arriba) o columna de destilación está preferentemente en el intervalo entre 60 °C y 350 °C, mientras que la temperatura en el (los) posterior(es)
40 separador(es) rápido(s) (aguas abajo) o columna(s) de destilación se encuentra preferentemente en el intervalo entre 40 °C y 100 °C. La presión en el sistema de separación es preferentemente superior a 0,1 MPa, más preferentemente en el intervalo entre 0,2 MPa y 3 MPa. Valores preferidos para la temperatura y presión en el sistema de separación dependen principalmente del tipo y el exceso de alcohol usado, de la presencia de contaminantes tales como agua y de los parámetros de proceso en el reactor.

45 En el método de la invención, la presión y temperatura de la reacción de transesterificación necesitan ser elegidas de forma que el alcohol esté a una temperatura por encima de 240 °C. La presión en el reactor es preferentemente entre 0,5 MPa y 25 MPa. La temperatura en la reacción es preferentemente entre 240 °C y 450 °C. La reacción de transesterificación puede avanzar con o sin un catalizador. Catalizadores adecuados son óxido de magnesio, óxido de manganeso, óxido de molibdeno, óxido de calcio, carbonato cálcico, carbonato sódico, etc. Se prefieren
50 catalizadores que comprenden óxido de magnesio.

Ejemplo 1: con catalizador - metanol supercrítico

Un primer ejemplo se refiere al aparato y método según la Figura 1. Se presuriza metanol "fresco" a 1,2 MPa (no mostrado en la figura). Se alimenta una corriente 102 de este metanol "fresco" al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 1,2 g/min. Se presuriza aceite a 1,2 MPa. Se alimenta una corriente 101 de este aceite al tanque de
55 mezcla 11 a una velocidad de 8,1 g/min. Se alimenta una corriente 107 de metanol recirculado a una presión de 1,2 MPa al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 3,8 g/min. La mezcla 103 se presuriza a 15 MPa y se calienta a 300 °C. A partir de aquí se alimenta a un reactor tubular 14. El tiempo de residencia en el reactor, como se calcula a partir de la densidad en condiciones atmosféricas, es 15 minutos. El reactor está provisto de catalizador de MgO. Después de esta etapa, más del 95 % del aceite se convierte en biodiésel. La mezcla de reacción 105 descargada

del reactor se enfría a 280 °C y se despresuriza a 1,2 MPa. A partir de aquí, la mezcla de reacción se alimenta al separador rápido 17. El separador 17 se mantiene a una temperatura de 230 °C. En aquellas condiciones, más del 92 % del metanol sin reaccionar presente en la mezcla de reacción está en la fase vapor. Menos del 8 % del metanol sin reaccionar presente en la mezcla de reacción se disuelve en las fases líquidas. La fase vapor en el separador 17 se recupera, se condensa y se alimenta a un tanque de tampón 19, del cual se recircula al proceso. En estado estacionario, la corriente recirculada contiene 92 % del metanol total presente en la corriente de mezcla de reacción. Contiene menos del 8 % del glicerol total presente en la corriente de mezcla de reacción y menos del 5 % del total de los productos restantes (biodiésel, mono-, di- y triglicéridos). La corriente líquida en el separador 17 se descarga como una corriente 108 a una velocidad de 9,3 g/min y comprende esencialmente biocombustible (es decir, ésteres de ácidos grasos) y glicerol, con una pequeña fracción residual de mono-, di- y triglicéridos y metanol. La corriente 108 se purifica de sus fracciones residuales.

Ejemplo 2: con catalizador - metanol subcrítico

El segundo ejemplo se refiere al aparato y método según la Figura 1. Se presuriza metanol "fresco" a 0,6 MPa (no mostrado en la figura). Se alimenta una corriente 102 de este metanol "fresco" al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 1,1 g/min. Se presuriza aceite a 0,6 MPa. Se alimenta una corriente 101 de este aceite al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 8,1 g/min. Se alimenta una corriente 107 de metanol recirculado a 0,6 MPa al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 3,9 g/min. La mezcla 103 se presuriza a 6 MPa y se calienta a 300 °C. A partir de aquí se alimenta a un reactor tubular 14. El tiempo de residencia en el reactor, como se calcula a partir de la densidad en condiciones atmosféricas, es 15 minutos. El reactor está provisto de catalizador de MgO. Después de esta etapa, la eficiencia de conversión del aceite a biodiésel es más del 91 %. La mezcla de reacción 105 descargada del reactor se despresuriza a 0,6 MPa. A partir de aquí, la mezcla de reacción se alimenta al separador rápido 17. El separador 17 se mantiene a una temperatura de 200 °C. En aquellas condiciones, más del 94 % del metanol sin reaccionar presente en la mezcla de reacción está en la fase vapor. Menos del 6 % del metanol sin reaccionar presente en la mezcla de reacción se disuelve en las fases líquidas. La fase vapor en el separador 17 se recupera, se condensa y se alimenta a un tanque de tampón 19, del cual se recircula al proceso. En estado estacionario, la corriente recirculada contiene 94 % del metanol total presente en la corriente de mezcla de reacción. Contiene menos del 6 % del glicerol total presente en la corriente de mezcla de reacción y menos del 4 % del total de los productos restantes (biodiésel, mono-, di- y triglicéridos). La corriente líquida en el separador 17 se descarga como una corriente 108 a una velocidad de 9,2 g/min y comprende esencialmente biocombustible y glicerol, con una pequeña fracción residual de mono-, di- y triglicéridos y metanol. La corriente 108 se purifica de sus fracciones residuales.

Ejemplo 3: sin catalizador - metanol supercrítico

Un tercer ejemplo también se refiere al aparato y método según la Figura 1. Se presuriza metanol "fresco" a 0,5 MPa (no mostrado en la figura). Se alimenta una corriente 102 de este metanol "fresco" al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 0,84 g/min. Se presuriza aceite a 0,5 MPa. Se alimenta una corriente 101 de este aceite al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 5 g/min. Se alimenta una corriente 107 de metanol recirculado al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 6,66 g/min. La mezcla 103 se presuriza a 19 MPa y se calienta a 350 °C. A partir de aquí se alimenta a un reactor tubular 14. El tiempo de residencia en el reactor, calculado a partir de la densidad en condiciones atmosféricas, es 15 minutos. El reactor no se provee de un catalizador. Después de esta etapa, más del 85 % del aceite se convierte en biodiésel. La mezcla de reacción 105 descargada del reactor se enfría a 280 °C y se despresuriza a 0,5 MPa. A partir de aquí, la mezcla de reacción se alimenta al separador rápido 17. El separador 17 se mantiene a una temperatura de 155 °C. En aquellas condiciones, más del 95 % del metanol sin reaccionar presente en la mezcla de reacción está en la fase vapor. Menos del 5 % del metanol sin reaccionar presente en la mezcla de reacción se disuelve en las fases líquidas. La fase vapor en el separador 17 se recupera, se condensa y se alimenta a un tanque de tampón 19, del cual se recircula al proceso. En estado estacionario, la corriente recirculada contiene 95 % del metanol total presente en la corriente de mezcla de reacción. Contiene menos del 5 % del glicerol total presente en la corriente de mezcla de reacción y menos del 2 % del total de los productos restantes (biodiésel, mono-, di- y triglicéridos). La corriente recirculada contiene 97 % en peso de metanol y 3 % en peso de productos residuales (glicerol, biodiésel, mono-, di- y triglicéridos). Las fases líquidas en el separador 17 se descargan como una corriente 108 que comprende esencialmente biocombustible y glicerol, con una pequeña fracción residual de mono-, di- y triglicéridos y metanol. La corriente 108 se purifica de sus fracciones residuales.

Ejemplo 4: con catalizador - metanol supercrítico - contaminación del agua

El cuarto ejemplo se refiere al aparato y método según la Figura 5. Se presuriza metanol "fresco" a 0,5 MPa (no mostrado en la figura). Se alimenta una corriente 102 de este metanol "fresco" al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 0,32 g/min. Se presuriza el aceite residual que contiene 10 % en peso de agua a 0,5 MPa. El aceite residual y el agua se mezclan íntimamente. Se alimenta una corriente 101 de este aceite al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 2,55 g/min. Se alimenta una corriente 507 de metanol recirculado al tanque de mezcla 11 a una velocidad de 1,26 g/min. La mezcla 103 se presuriza a 15 MPa y se calienta a 300 °C. A partir de aquí se alimenta a un reactor tubular 14. El tiempo de residencia en el reactor, como se calcula a partir de la densidad en condiciones atmosféricas, es 15 minutos. El reactor está provisto de catalizador de MgO. Después de esta etapa, más del 95 % del aceite se convierte en biodiésel. La mezcla de reacción 105 descargada del reactor se enfría a 200 °C y se

ES 2 602 563 T3

despresuriza a 0,1 MPa. A partir de aquí, la mezcla de reacción se alimenta a una primera columna de destilación 571 que contiene 3 etapas de rectificación y 3 de arrastre con vapor (que incluyen respectivamente separador o condensador y evaporador). El evaporador opera a 273 °C y el condensador opera a 65 °C. La corriente líquida 510 (corriente inferior) contiene más del 99,99 % de ésteres metílicos y el glicerol. Contiene menos de 200 ppm de metanol. La corriente vapor 511 que consiste en 97 % en peso de metanol y 3 % en peso de agua se alimenta a una segunda columna de destilación 572. Esta columna de destilación contiene 14 etapas. El evaporador opera a 82 °C y el condensador opera a 55 °C. La corriente de producto superior 513 contiene 99 % de metanol y menos del 10 % del agua presente en la corriente de mezcla de reacción 105. La corriente superior condensada se alimenta a un recipiente de recogida 19 del que se reutiliza en el proceso. La corriente inferior 512 comprende sustancialmente agua.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción ésteres de ácidos grasos por medio de transesterificación de grasas y/o aceites y un alcohol, comprendiendo el método las etapas de:

- suministrar las grasas y/o aceites y el alcohol a un reactor,

5 - hacer reaccionar las grasas y/o aceites con el alcohol a una temperatura que se encuentra en el intervalo entre 240 °C y 450 °C y una presión que se encuentra en el intervalo entre 0,5 MPa y 25 MPa para obtener una mezcla de reacción que comprende alcohol sin reaccionar,

Caracterizado por que el método comprende las etapas de:

10 - refrigerar la mezcla de reacción seguido de despresurizar la mezcla de reacción para obtener una fase vapor y una o más fases de densidad más alta que la fase vapor, en el que la fase vapor y una o más fases de densidad más alta están íntimamente mezcladas, y en el que el alcohol sin reaccionar se concentra en la fase vapor, y los productos de reacción, productos intermedios y aceite sin reaccionar se concentran en la una o más fases con densidad más alta,

15 - alimentar la mezcla de fase vapor y la una o más fases de densidad más alta a un separador (17, 27, 371, 47, 571) y separar la fase vapor para obtener una primera corriente y la una o más fases de densidad más alta para obtener una segunda corriente, siendo un corriente líquida, en el que la primera corriente comprende al menos el 90 % en peso de alcohol sin reaccionar y la segunda corriente comprende una fracción más pequeña de alcohol sin reaccionar que la primera corriente y

- recircular continuamente dicha primera corriente al reactor.

20 2. El método según la reivindicación 1, en el que en la etapa de despresurización, la mezcla de reacción se despresuriza a una presión igual a o superior a 0,1 MPa y en el que la separación en la primera y segunda corrientes se realiza a la presión de la etapa de despresurización.

3. El método según la reivindicación 2, en el que en la etapa de despresurización, la mezcla de reacción se despresuriza a una presión que se encuentra en el intervalo entre 0,1 MPa y 1,2 MPa.

25 4. El método según la reivindicación 2, en el que en dicha etapa de despresurización, la mezcla de reacción se despresuriza a una presión que se encuentra en el intervalo entre 0,2 MPa y 3 MPa.

5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa de refrigeración, la mezcla de reacción se refrigera a una temperatura que se encuentra en el intervalo entre 120 °C y 300 °C.

30 6. El método según la reivindicación 5, en el que en la etapa de refrigeración, la mezcla de reacción se refrigera a una temperatura que se encuentra en el intervalo entre 200 °C y 280 °C.

7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que en la etapa de reacción, las grasas y/o aceites se hacen reaccionar con el alcohol en presencia de catalizador de MgO.

8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de separación comprende separar la mezcla de reacción por separación rápida.

35 9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la etapa de separación comprende separar la mezcla de reacción mediante destilación.

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de separación comprende las etapas de:

40 - separar la fase vapor para obtener una tercera corriente y la una o más fases de densidad más alta para obtener la segunda corriente, comprendiendo la tercera corriente una fracción más grande de alcohol sin reaccionar y

- separar la tercera corriente para obtener la primera corriente y una cuarta corriente, comprendiendo la primera corriente una fracción de alcohol sin reaccionar que es más grande que la fracción de alcohol sin reaccionar de la tercera corriente.

45 11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de reacción comprende agua.

12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alcohol es metanol y la etapa de separación se realiza de forma que la relación de metanol en la fase vapor con respecto a la cantidad total de metanol en el separador es igual a o mayor de 0,9.

13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de reacción comprende glicerol, y en el que la relación de glicerol en la fase vapor con respecto a la cantidad total de glicerol presente en el separador es igual a o inferior a 0,1.

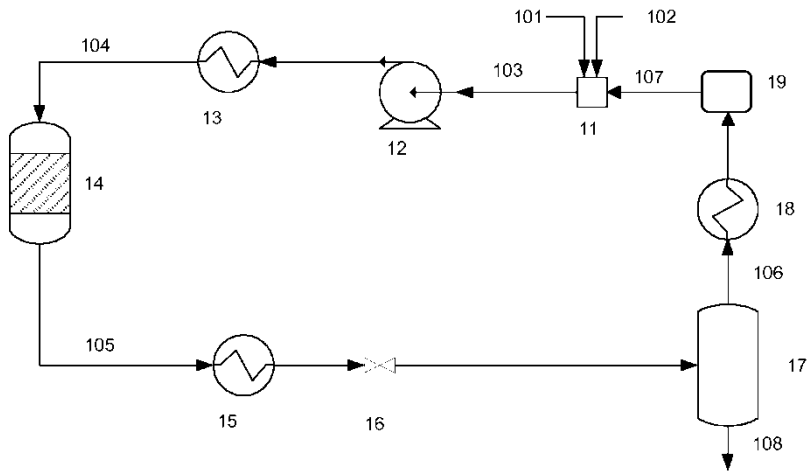


FIG 1

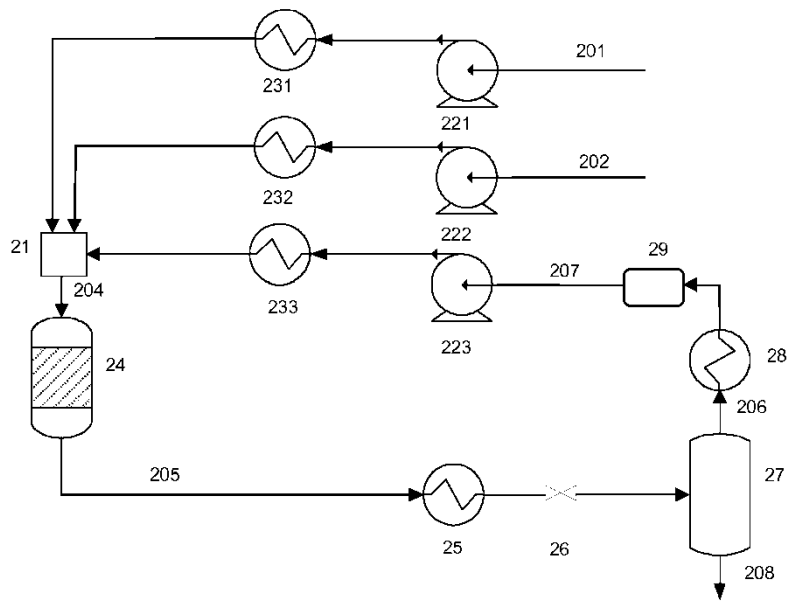


FIG 2

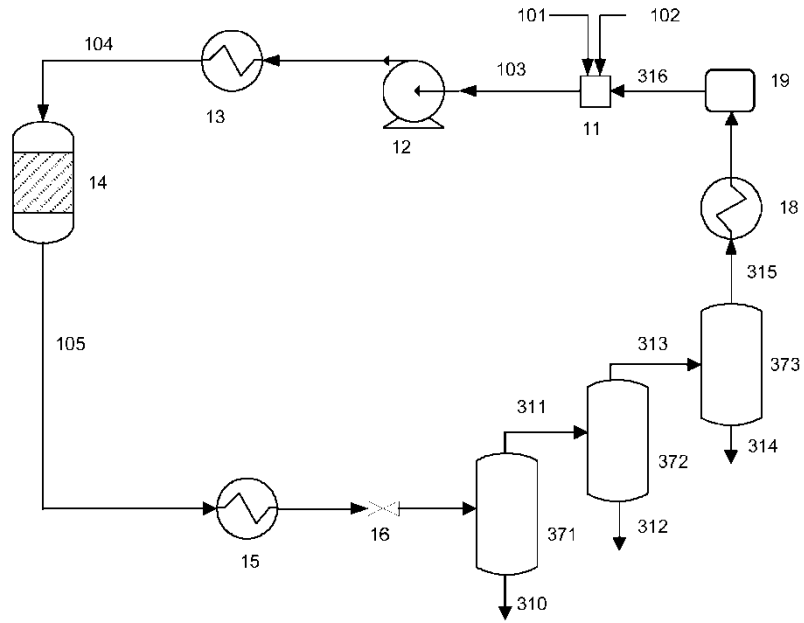


FIG 3

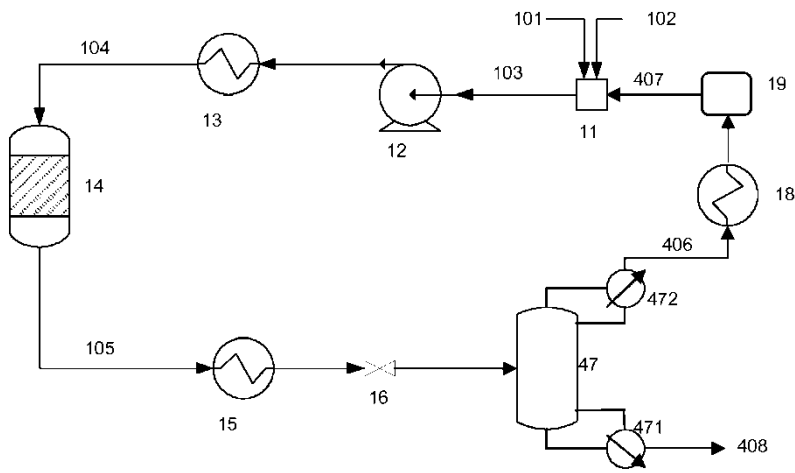


FIG 4

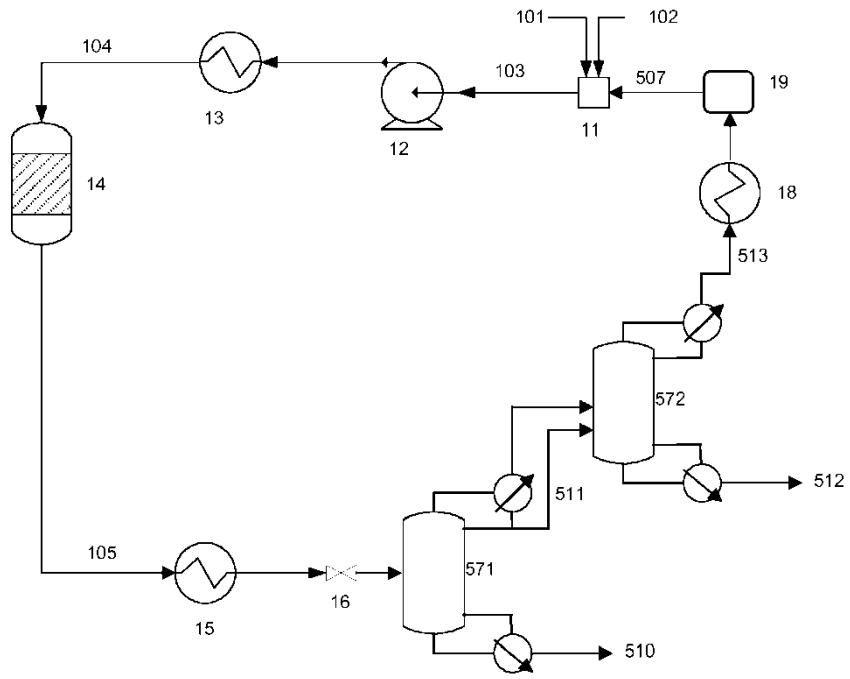


FIG 5