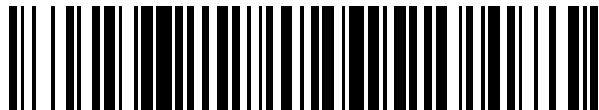


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 130**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/52 (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: **30.06.2017 PCT/FR2017/051778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18002559**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2017 E 17745416 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3322689**

54 Título: **Procedimiento de producción de ésteres de ácidos grasos y glicerol a baja temperatura**

30 Prioridad:

01.07.2016 FR 1656335

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

09.05.2019

73 Titular/es:

**EASYL (100.0%)
23 rue René Cassin ZA de la Châtelaine
74240 Gaillard, FR**

72 Inventor/es:

**LACOSTE, FRANÇOIS;
THIEL, JULIEN;
LAIR, VALENTIN y
HALLOUMI, SAMY**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 712 130 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

Procedimiento de producción de ésteres de ácidos grasos y glicerol a baja temperatura.

Campo técnico al que se refiere la invención

La presente invención se refiere de forma general a la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos.

- 5 Se refiere más particularmente a un procedimiento de producción a baja temperatura, a saber, inferior o igual a 50 °C, de ésteres de ácido graso y glicerol a partir de un aceite vegetal o animal y un monoalcohol alifático en un triturador tridimensional de microbolatr99ps.

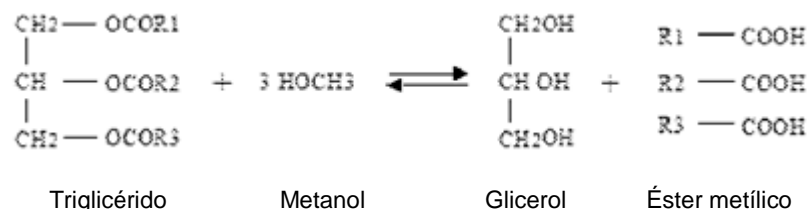
Antecedentes técnicos

- 10 Los ésteres alquílicos de ácidos grasos se utilizan actualmente en numerosas aplicaciones, como combustibles diésel, combustibles domésticos, disolventes ecológicos, compuestos de base para la fabricación de sulfonatos de alcoholes grasos, de amidas, de dímeros de ésteres, etc.

En particular, una de las aplicaciones principales de los ésteres alquílicos de ácido graso se refiere a la producción de biodiesel destinado a ser incorporado en un combustible de gasóleo. El biodiesel es particularmente un biocombustible de origen agrícola que constituye una alternativa al combustible de origen fósil habitual.

- 15 De forma conocida, el biodiesel o los ésteres alquílicos de ácido graso son el producto de la reacción de transesterificación entre triglicéridos (TG) y un monoalcohol, como metanol, en presencia de un catalizador homogéneo o heterogéneo. Un segundo producto, el glicerol, es producido también por medio de esta reacción. Según la naturaleza del aceite implicado de partida, el glicerol puede representar de 10 al 15% en peso de los productos formados. Este glicerol puede ser útil en diversas aplicaciones, pero necesita ser previamente purificado (eliminación de metales, sales o agua).

La reacción de transesterificación puede estar representada de la forma siguiente cuando el alcohol de partida es metanol:



- 25 en la que R1, R2 y R3 corresponden a cadenas hidrocarbonadas de ácidos grasos.

Por tanto, la molécula de triglicérido se hace reaccionar con tres moléculas de alcohol metílico (o metanol) para producir una molécula de glicerol (triacolol líquido que proporciona, mediante esterificación, ácidos grasos) y tres ácidos denominados ésteres metílicos (biodiesel en bruto). Entre las fuentes de triglicéridos se encuentran los aceites vegetales o animales o incluso aceites utilizados en cocina.

- 30 Normalmente, el monoalcohol puede ser escogido entre metanol, etanol o incluso butanol; no obstante, el metanol es el alcohol reactivo más extendido debido a su bajo precio.

Seguidamente, el biodiesel en bruto es refinado y seguidamente utilizado como combustible.

- 35 Como ejemplo, en Francia, según las disposiciones de 30 de junio de 2014 y de 31 de diciembre de 2014, los ésteres metílicos de ácidos grasos o EMAG pueden ser incorporados como máximo a un 8% en volumen de gasóleo. Las exigencias requeridas se definen particularmente en la norma NF EN 14214: 2013. Por tanto, el biodiesel debe contener poca cantidad de diglicéridos (contenido máximo de 0,20% en moles), monoglicéridos (contenido máximo de 0,20% en moles) y poco glicerol libre (contenido máximo de 0,02% en moles). Además, con el fin de reforzar las exigencias relativas al contenido en frío de gasóleos basados en biodiesel, el contenido de ésteres saturados debe ser, en peso con respecto al peso total, inferior a 30% en verano y a 16% en invierno. En efecto, es importante un contenido mayor de ésteres saturados en un combustible y es bueno un contenido menor en frío.

No obstante, la reacción química de transesterificación anteriormente descrita presenta dos inconvenientes: es lenta y equilibrada, a saber, cuando el aceite y el alcohol se transforman en biodiesel y glicerol, el biodiesel y el glicerol pueden transformarse nuevamente en alcohol y aceite.

- 45 Este es el motivo con el que, con el fin de atenuar estos inconvenientes, generalmente se considera necesario utilizar un catalizador y trabajar bajo presión y a temperatura elevada. También, una forma de impulsar la conversión de aceite hacia la formación de éster alquílico (metílico) es trabajar con un gran exceso de monoalcohol con

respecto a la estequiometría y efectuar dos etapas de reacción entre las cuales se elimina el glicerol producido de forma que se desplace el equilibrio hacia la producción de éster alquílico.

Han sido desarrollados en la técnica anterior numerosos procedimientos de fabricación de ésteres alquílicos de ácidos grasos de forma continua o discontinua.

- 5 Una primera propuesta consiste en utilizar las vías clásicas de catálisis homogénea con catalizadores solubles en el medio de reacción, como sosa o el metilato de sodio, haciendo reaccionar un aceite neutro y un alcohol (metanol). Se puede citar como representativo de este tipo de procedimiento el procedimiento descrito en la solicitud de patente EP-0.523.767, con la actuación continua de un catalizador homogéneo básico.

10 Este tipo de procedimiento presenta no obstante varios inconvenientes. Una vez que termina la reacción, es necesario neutralizar el exceso de catalizador homogéneo presente esencialmente en la fase de glicerina en forma de alcoholatos y de jabones y seguidamente eliminar el agua y el monoalcohol (metanol) por evaporación. El monoalcohol (metanol) evaporado a menudo debe ser destilado. Para la fracción de éster, se eliminan los restos de compuestos alcalinos mediante lavado con agua y secado.

15 El documento US 7.145.026 describe un procedimiento para fabricar ésteres metílicos de ácidos grasos de forma continua a una temperatura de 80 a 180 °C haciendo intervenir también un catalizador homogéneo. En particular, según un modo de realización particular, este procedimiento consiste especialmente en hacer reaccionar el metanol previamente mezclado con un catalizador cáustico, como NaOH, con TG en un reactor de flujo de pistón formado por tubos de cobre enrollados, por ejemplo, de aproximadamente 2 metros (en general de 3 a 9 m para un diámetro medio de 15 cm) durante un tiempo de 9 a 16 segundos y a una temperatura de 50 °C a 87 °C. Cuanto más se
20 aumente la temperatura, más elevado es el grado de conversión de ésteres: por ejemplo, es de 78% para un tiempo de residencia de 9 segundos a 86,8 °C y 43% para un tiempo de residencia de 9 segundos a 65 °C. Está también indicado que el grado de conversión aumenta al aumentar la presión, por ejemplo, de 1 bar a 15 bares o incluso el intervalo de tiempo. La subida de la temperatura y de la presión se puede llevar a cabo en dispositivos apropiados colocados con anterioridad al reactor. Con el fin de obtener ésteres metílicos de ácidos grasos, los productos de la
25 reacción (glicerol, catalizador o ésteres metílicos) se separan en un separador previsto para este propósito (separación de los productos por calentamiento, seguidamente los ésteres metílicos se limpian con agua).

En consecuencia, incluso cuando los grados de conversión son relativamente elevados, se sitúan lejos de los grados óptimos de 90% o más, y este procedimiento presenta también el inconveniente de la necesidad de eliminar el catalizador de los productos de la reacción. Además, necesita etapas de calentamiento y de subida de la presión
30 que complican la realización de este procedimiento.

Una segunda propuesta utiliza catalizadores heterogéneos, a saber, insolubles en el medio de reacción.

El documento EP 0.924.185 describe particularmente un procedimiento de fabricación de ésteres alquílicos derivados de aceites vegetales que comprende tres etapas:

- 35
- una primera etapa (a) consiste en hacer reaccionar un aceite vegetal con un exceso de monoalcohol en presencia de un catalizador heterogéneo, seguido de una eliminación del monoalcohol en exceso y una separación de glicerina, de forma que se obtiene un éster en bruto que contiene monoglicéridos residuales;
 - una segunda etapa (b), en la que se somete el éster en bruto así obtenido a una reacción de reesterificación de los monoglicéridos residuales en di- y triglicéridos, en presencia de un catalizador heterogéneo; y
 - una tercera etapa (c), en la que se procede a una evaporación bajo presión reducida del éster con reciclado del
40 residuo de evaporación hacia el aceite de partida de la etapa (a).

El inconveniente principal de este procedimiento es el coste económico muy considerable que representa la destilación bajo vacío de toda la producción. Además, la presencia de un reciclado representa también un sobrecoste. Finalmente, los experimentos muestran que, incluso bajo presión muy reducida, la temperatura del fondo de la columna de evaporación del éster es considerable, lo que supone un riesgo grave de degradación del
45 residuo. Este último por tanto no puede ser totalmente reciclado y debe ser periódicamente purgado, lo que penaliza el rendimiento del procedimiento.

El documento FR 2.838.433 describe también un procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol en presencia de un catalizador heterogéneo, aluminato de zinc. Este procedimiento consiste en una sucesión de tres reacciones equilibradas que se desarrollan en paralelo:

- 50
- un aceite, como aceite de colza, de palma, de girasol, etc. (que representa de 20 a 80%, preferentemente de 45 a 55% en peso) se hace reaccionar con una molécula de monoalcohol, como metanol, para proporcionar una molécula de éster alquílico y un diglicérido;

- el diglicérido así obtenido (que representa de 20 a 80%, preferentemente de 45 a 55% en peso) se hace reaccionar con una molécula de monoalcohol (metanol) para proporcionar una molécula de éster alquílico (metílico) y un monoglicérido;

5 • el monoglicérido así obtenido se hace reaccionar con una molécula de monoalcohol (metanol) para proporcionar una molécula de éster alquílico (metílico) y una molécula de glicerina.

10 La reacción se hace en general en varios reactores de lecho fijo sucesivos que se hacen funcionar en flujo ascendente y en fase líquida, siendo alimentado cada uno de los reactores mediante una mezcla de aceite de colza y monoalcohol (metanol) (primer reactor) o mayoritariamente por éster alquílico (metílico) y monoalcohol (metanol) (segundo reactor y, eventualmente, los reactores siguientes). Las reacciones se realizan a una temperatura de 180°C a 220°C bajo una presión de 30 bares a 80 bares. Entre las reacciones, el monoalcohol en exceso es eliminado por evaporación con el fin de ser reciclado y el producto obtenido se somete a decantación en un balón decantador con el fin de separar las fases con elevado contenido de éster alquílico de la fase con elevado contenido de glicerol.

15 A la salida del reactor, se obtiene el éster metílico y un coproducto de la reacción, glicerol, así como el metanol en exceso.

En consecuencia, este presenta el inconveniente de ser muy complejo, de necesitar el empleo de numerosos dispositivos colocados de forma sucesiva (reactores/ evaporadores/ condensadores/ decantadores, etc.). Además, es necesario trabajar a temperaturas elevadas (180 °C a 220 °C) y bajo presiones elevadas (30 bares a 80 bares).

20 El documento US 2007/0260079 describe un procedimiento de fabricación de biodiesel que puede hacer intervenir un catalizador homogéneo, un catalizador heterogéneo, o ambos.

En particular, este procedimiento consiste en:

25 • hacer reaccionar los TG, el alcohol (metanol) y el catalizador en una primera zona de reacción formada por un mezclador seguido de un reactor tubular (intervalo de tiempo de 20 a 30 segundos a una presión de 3,5 a 20 bares y una temperatura de 70 a 200 °C) con el fin de formar una primera mezcla intermedia que comprende el producto de éster de ácido graso transesterificado, el alcohol que no ha reaccionado, los TG que no han reaccionado o han reaccionado parcialmente;

• eliminar el glicerol y el alcohol que no ha reaccionado de esta mezcla intermedia por medio, particularmente, de un hidrociclón que permite separar la fase más pesada, a saber, el glicerol, de los ésteres metílicos de los ácidos grasos formados comprendidos en una segunda mezcla intermedia;

30 • llevar esta segunda mezcla intermedia a una segunda zona de reacción que comprende también un mezclador seguido de un reactor tubular;

35 • añadir a esta segunda zona de reacción el alcohol y el catalizador (al nivel del mezclador) con el fin formar una tercera mezcla intermedia, que una vez llevada al nivel del reactor (intervalo de tiempo de aproximadamente 30 a 60 segundos a una presión de 10 a 27,5 bares y una temperatura de 70 a 200 °C) permitirá formar ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol;

• separar el alcohol, el glicerol y los ésteres alquílicos de los ácidos grasos por medio de un hidrociclón.

En consecuencia, este procedimiento presenta también el inconveniente de necesitar el empleo de numerosos dispositivos (mezclador/ reactor e hidrociclón) colocados sucesivamente con el fin de realizar la reacción de transesterificación y necesitar etapas de calentamiento y de aplicación de presión.

40 Se conoce también en el estado de la técnica el documento. US 2015/0336067 que describe la fabricación de biodiesel a partir de un aceite vegetal, metanol y un catalizador. Estas materias primas se colocan en un depósito que está asociado a un dispositivo de vibración que permite la reacción de transesterificación.

45 El documento US 2015/336067 divulga un procedimiento de preparación de biodiesel, en el que un aceite vegetal es emulsionado con metanol y un catalizador. Seguidamente, esta emulsión es introducida en un reactor en el que la reacción de transesterificación tiene lugar a una temperatura de 20 °C.

En resumen, para fabricar biodiesel, actualmente es necesario recurrir a todas estas etapas numerosas que solamente en las grandes instalaciones pueden ser en general económicamente rentables.

50 Por tanto, existe una necesidad real de un nuevo procedimiento de fabricación de ésteres alquílicos de ácidos grasos que permitan la fabricación de estos compuestos de forma sencilla y económica, por ejemplo, teniendo un número más reducido de etapas, utilizando menos dispositivos de aplicación (reactor, decantador, evaporador, condensador, etc. colocados sucesivamente), y que además rápido (tiempo de residencia reducido).

Existe también una necesidad de suministrar un nuevo procedimiento en el que la fabricación de estos ésteres alquílicos de ácidos grasos no necesite ningún calentamiento particular o la utilización de presión, que pueden aumentar los costes de fabricación.

5 El objetivo de la presente invención es, en consecuencia, proponer un nuevo procedimiento de fabricación de ésteres alquílicos de ácidos grasos que evite al menos en parte los inconvenientes anteriormente citados.

Objeto de la invención

Con esta finalidad, la presente invención tiene como objeto un procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol que utiliza un conjunto de reacciones de transesterificación entre al menos un aceite vegetal o animal y al menos un monoalcohol alifático que comprende las etapas siguientes:

10 1 (A) la introducción en un triturador tridimensional de microbolas, separadamente o en mezcla, de al menos un aceite vegetal y/o animal, al menos un monoalcohol alifático y al menos un catalizador heterogéneo y/u homogéneo para formar una mezcla inicial;

15 2 (B) la trituración de dicha mezcla inicial a una temperatura inferior o igual a 50 °C, preferentemente inferior o igual a 25 °C, en un triturador tridimensional de microbolas, durante un tiempo de residencia inferior o igual a 5 minutos, preferentemente de 5 a 30 segundos y normalmente de 5 a 15 segundos;

3 (C) la recuperación a la salida del triturador tridimensional de una mezcla final que comprende al menos ésteres alquílicos de ácidos grasos, glicerol, catalizador y el monoalcohol alifático que no ha reaccionado; y

4 (D) la separación de esta mezcla final de una primera fase que comprende los ésteres alquílicos de ácidos grasos, una segunda fase que comprende el glicerol y el monoalcohol alifático que no ha reaccionado y el catalizador.

20 Para el resto de la descripción, a menos que se especifique otra cosa, la indicación de un intervalo de valores “de X a Y” o “entre X e Y” en la presente invención, se entiende que incluye los valores de X e Y.

Según la invención, una temperatura inferior o igual a 50 °C incluye los valores siguientes o cualquier intervalo entre estos valores: 50; 49; 48; 47; 46; 45; 44; 43; 42; 41; 40; 39; 38; 37; 36; 35; 34; 33; 32; 31; 30; 29; 28; 27; 26; 25; 24; 23; 22; 21; 20; 19; 18; 17; 16; 15; 14; 13; 12; 11; 10; etc.

25 También, mediante tiempo de residencia inferior o igual a 5 minutos, se entiende un tiempo de residencia inferior o igual a los valores siguientes o cualquier intervalo comprendido entre estos valores: 5 minutos; 4 minutos; 3 minutos; 2 minutos; 1 minuto; 50 segundos; 45 segundos; 40 segundos; 35 segundos; 30 segundos; 25 segundos; 20 segundos; 15 segundos; 10 segundos; 8 segundos; 5 segundos; etc. Generalmente, el tiempo de residencia de la mezcla inicial corresponde al caudal utilizado durante el procedimiento sobre el volumen de la mezcla inicial en este triturador (el volumen de la mezcla inicial es igual al volumen del triturador - el volumen ocupado por las microbolas).

30 Otras características no limitativas y ventajosas del procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos según la invención, consideradas individualmente o según todas las combinaciones técnicamente posibles, se describirán a continuación.

35 La invención tiene también por objeto un producto susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento anteriormente mencionado, que comprende al menos ésteres de ácidos grasos, glicerol, un catalizador y un monoalcohol, caracterizado porque comprende menos de 30% en peso, con respecto al peso total del producto, de dicho monoalcohol.

Descripción detallada de un ejemplo de realización

40 La descripción que sigue con respecto a los dibujos anejos, que se proporcionan como ejemplos no limitativos, ayudará a comprender en qué consiste la invención y cómo puede ser realizada.

En los dibujos anejos:

• la figura 1 es una vista esquemática de las diferentes etapas del procedimiento según un modo de realización particular de la invención. En esta figura se representan también, en trazos interrumpidos, variantes de realización de la invención;

45 • la figura 2 representa una vista en corte según el eje longitudinal XX de un triturador tridimensional de microbolas en fase húmeda, según una variante de realización que conviene para una realización del procedimiento según la invención;

50 • la figura 3 representa vistas en corte según el eje XX y el eje AA, de variantes de trituradores tridimensionales de microbolas en fase húmeda según la figura 2, en las cuales: (a) el agitador es de discos, (b) el agitador comprende tetones y (c) la cámara de trituración es anular;

• la figura 4 es un cromatograma procedente del análisis HPLC de un aceite vegetal de girasol antes de la trituración y el análisis HPLC del aceite de girasol transformado después de la trituración, obtenido en el ejemplo nº 3 según el procedimiento de invención.

5 También, la tabla 3 siguiente en la parte de los ejemplos es una tabla de resultados de los porcentajes de conversión obtenidos considerando diferentes aceites y haciendo variar las condiciones experimentales, como la relación en moles, el contenido en peso de catalizador, el caudal de paso, el diámetro de las bolas, etc.

El solicitante ha abordado el desarrollo de un nuevo procedimiento de fabricación de ésteres alquílicos de ácidos grasos adaptado a una utilización a escala industrial, que sea menos costoso y que sea simplificado con respecto a los procedimientos tradicionales anteriormente descritos.

10 En particular, el solicitante ha descubierto de forma sorprendente que el empleo de un triturador tridimensional de bolas, habitualmente utilizado en la industria, como la industria farmacéutica para reducir el tamaño de partículas o para realizar mezclas homogéneas entre dos compuestos, permitiría realizar una reacción de química orgánica y sintetizar ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de un aceite vegetal y/o animal y un monoalcohol y todo ello con un grado de conversión muy elevado, para un solo paso, en general superior o igual a 95%, preferentemente superior o igual a 98%.

15 La instalación utilizada para la realización de este procedimiento es en efecto muy simple y, puede estar compuesta solamente de un triturador tridimensional de microbolas seguido de un separador. Además, esta instalación puede ser de dimensiones variables y ser fácilmente implantada cerca de los lugares de recuperación de los aceites usados.

20 Además, como se demostrará en la parte experimental que sigue, el empleo de este triturador permite realizar de forma simple y no costosa un biodiesel en un tiempo muy reducido sin necesitar etapas de calentamiento y/o de aplicación de presión particulares. En efecto, el trabajo se efectúa generalmente a temperatura y presión ambientales. Además, el procedimiento de la invención requiere preferentemente una relación en moles "monoalcohol/ aceite vegetal y/o animal" cercana a la estequiométrica sin que sea necesario eliminar el monoalcohol en el transcurso del procedimiento o incluso sin que sea necesario una adición con el fin de desplazar el equilibrio de la reacción de transesterificación.

También, este procedimiento permite limitar el consumo de agua, particularmente cuando el catalizador utilizado es un catalizador homogéneo, con respecto a los procedimientos de la técnica anterior.

30 El procedimiento según la presente invención presenta también la ventaja de poder ser utilizado de forma continua. Por tanto, estas características son importantes para una aplicación a escala industrial.

Por lo tanto, como se mencionó con anterioridad, la presente invención se dirige a un procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol que utiliza un conjunto de reacciones de transesterificación entre al menos un aceite vegetal y/o animal y al menos un monoalcohol alifático que comprende las etapas siguientes:

35 1 (A) la introducción en un triturador tridimensional de microbolas separadamente o en mezcla de al menos un aceite vegetal y/o animal, al menos un monoalcohol alifático y al menos un catalizador heterogéneo y/u homogéneo para formar una mezcla inicial;

2 (B) la trituración de dicha mezcla inicial a una temperatura inferior o igual a 50 °C, preferentemente inferior o igual a 25 °C, en un triturador tridimensional de microbolas, durante un tiempo de residencia inferior o igual a 5 minutos, preferentemente de 5 a 30 segundos y normalmente de 5 a 15 segundos;

40 3 (C) la recuperación a la salida del triturador tridimensional de una mezcla final que comprende al menos ésteres alquílicos de ácidos grasos, glicerol, el catalizador y el monoalcohol alifático que no ha reaccionado; y

4 (D) la separación de esta mezcla final de una primera fase que comprende los ésteres alquílicos de ácidos grasos y de una segunda fase que comprende el glicerol, el monoalcohol alifático que no ha reaccionado y el catalizador.

45 Preferentemente, este procedimiento comprende además una etapa (E) de eliminación del monoalcohol antes y/o después de la etapa (D) de separación.

Haciendo referencia a la figura 1, el procedimiento 100 según la invención se va a describir ahora más explícitamente en lo que sigue.

50 En primer lugar, la fabricación de ésteres alquílicos de ácidos grasos según la invención puede comprender inicialmente (A) una etapa de mezclar al menos un aceite vegetal y/o animal con al menos un monoalcohol alifático, por ejemplo, mediante cualquier medio mecánico.

Para esto, el monoalcohol puede ser almacenado en un primer recipiente 101, el aceite vegetal y/o animal en un segundo recipiente 102 y el catalizador en un tercer recipiente 103.

Según un modo de realización particular, el catalizador puede ser previamente mezclado y puesto en suspensión con el monoalcohol (por ejemplo, cuando el catalizador utilizado es un catalizador homogéneo). También puede ser previamente mezclado y puesto en suspensión con aceite (por ejemplo, cuando el catalizador utilizado es un catalizador heterogéneo), siendo colocada esta mezcla previa en el recipiente 102.

- 5 El aceite vegetal y/o animal que contiene eventualmente el catalizador, el monoalcohol que contiene el catalizador y el catalizador pueden ser introducidos también directamente en el triturador de microbolas 105.

10 El monoalcohol conveniente para la presente invención puede ser escogido, por ejemplo, entre todos los monoalcoholes alifáticos primarios y secundarios que tienen en general de 1 a 8 átomos de carbono. El monoalcohol preferido para el procedimiento de transesterificación de la presente invención se escoge, por ejemplo, entre uno o más de los siguientes monoalcoholes siguientes: metanol, etanol, propanol, isopropanol o incluso butanol; el monoalcohol particularmente preferido es metanol o etanol y es normalmente metanol.

En particular, el metanol es conveniente para llevar a cabo el procedimiento según la invención debido a su bajo coste, a que es capaz de reaccionar rápidamente y a que numerosos catalizadores homogéneos, como NaOH, se disuelven fácilmente en él.

15 Según la invención, el aceite vegetal y/o animal corresponde a sustancias naturales o elaboradas, de origen animal o vegetal, que contienen mayoritariamente triglicéridos (TG), a saber, al menos 50% en peso con respecto al peso total del aceite, preferentemente al menos 60% y normalmente al menos 70%. En particular, los TG correspondientes al glicerol, cuyos grupos hidroxilo están sustituidos con ácidos grasos presentan independientemente una cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada, que tiene preferentemente de 4 a 24
20 átomos de carbono y, en particular, de 12 a 18 átomos de carbono por grupo de ácidos grasos.

Preferentemente, el aceite vegetal y/o animal puede ser cualesquiera aceites conocidos por un experto en la técnica y ser escogido, por ejemplo, entre uno o varios de los siguientes aceites: aceite de maíz, aceite de lino, aceite de colza, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de canola, aceite de copra, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de cacahuete, aceite de jatrofa, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de copra, aceite de babasú, aceite de ricino y cualesquiera aceites procedentes, por ejemplo, de girasol o de colza mediante
25 modificación genética o hibridación o incluso procedente de algas, de sebo, de grasa de cerdo, de aceites de pescado, aceite de foca, manteca de cerdo o incluso un aceite usado, como un aceite de fritura usado, grasas procedentes del tratamiento de aguas usadas e incluso grasas de aves.

En efecto, es posible utilizar aceites usados, como aceites de fritura, de residuos animales, etc. ya que los ésteres fabricados a partir de ciertos alcoholes, como el alcohol etílico, isopropílico o butílico, permiten aumentar más de 10
30 °C el punto de fluidez y, en consecuencia, utilizar de partida aceites más saturados. No obstante, cuando se utilizan aceites de fritura, que constituyen una materia prima muy barata para producir un biodiesel, es necesario eliminar de la mezcla de reacción los polímeros de ácidos grasos con el fin de que la mezcla de ésteres cumpla las especificaciones de la norma EN 14214. El objetivo continúa siendo mantener el índice de acidez del aceite, preferentemente inferior a 0,5 mg de KOH/g. En efecto, la presencia de ácidos grasos en el medio puede implicar reacciones de esterificación que producen demasiada agua, lo que puede reducir la pureza de la fase de glicerina coproducida.
35

Entre los aceites utilizados, se puede indicar incluso aceites parcialmente modificados, por ejemplo, mediante polimerización u oligomerización, como, por ejemplo, los derivados de aceite de linaza, de girasol y los aceites vegetales soplados. Los aceites utilizados son neutros o ácidos, vírgenes o reciclados.
40

Según una característica de la invención, es posible hacer pasar previamente (a saber, antes de la etapa de mezcla (B)), el aceite según la invención por un secador bajo vacío de forma que se obtenga un contenido de agua inferior a 700 ppm en peso, también denominado "aceite seco".

45 El catalizador o los catalizadores convenientes para el procedimiento de la invención pueden ser escogidos entre un catalizador homogéneo líquido y/o un catalizador heterogéneo sólido.

Como ejemplo, un catalizador homogéneo puede corresponder a compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos son solubles en el monoalcohol, como hidróxidos y metóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y ácidos como H₂SO₄.

50 Preferentemente, se pueden citar los siguientes catalizadores homogéneos siguientes: NaOH, LiOH, KOH, K₂CO₃, KNO₃ o LiNO₃.

Los catalizadores según la invención pueden ser catalizadores heterogéneos sólidos, como describe por Marinkovich *et al.* en los artículos "Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives" (Renewable and Sustainable Energy Reviews 56 (2016)1387-1408) y los descritos en la patente US-7.145.026.

- Preferentemente, el catalizador heterogéneo sólido conveniente para el procedimiento según la invención se escoge entre uno o varios de los compuestos siguientes: óxido de calcio, óxido de zinc, una mezcla de óxido de zinc y de alúmina, aluminato de zinc de fórmula $ZnAl_2O_4$, $(ZnO)_x(Al_2O_3)_y$, en que x e y están comprendidos cada uno entre 0 y 2, zincato de calcio o digliceróxido de calcio. Preferentemente, el catalizador heterogéneo sólido se escoge entre
- 5 óxido de calcio, zincato de calcio, digliceroóxido de calcio o una de sus mezclas.
- En particular, el catalizador según la invención es el zincato de calcio de fórmula $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$, previamente calcinado a una temperatura de 400 °C a 600 °C. En general, la calcinación tiene lugar en presencia de aire o bajo atmósfera de al menos un gas neutro. Preferentemente, el zincato de calcio presenta una superficie específica superior o igual a 10 m²/g.
- 10 En particular, el catalizador de zincato de calcio puede ser preparado según la solicitud de patente que tiene el número de depósito FR 15 52884 y el catalizador basado en óxido de zinc puede ser preparado según la solicitud de patente que tiene el número de publicación FR 2.962.727 o FR 2.752.242.
- Conviene apreciar que el catalizador puede ser una combinación de catalizadores homogéneos y heterogéneos.
- Para llevar a cabo la etapa (A) del procedimiento, el monoalcohol, el aceite vegetal y/o animal que contiene el catalizador (como se representa según un modo de realización de la figura 1) se llevan, generalmente sin etapa de calentamiento particular (a saber, a temperatura ambiente entre 15-25 °C), por ejemplo a través de conductos
- 15 específicos, hasta un mezclador 104 que tiene la función de homogeneizar los diferentes constituyentes con el fin de formar la mezcla inicial según la invención. Este mezclador 104 es bien conocido por un experto en la técnica y no se describirá más en detalle en lo que sigue. Como ejemplo, se pueden citar los mezcladores de paletas.
- 20 En una variante, la preparación de la mezcla inicial se puede efectuar de forma previa e independiente del procedimiento de la invención y ser introducida como tal en el triturador 105 o realizarse directamente en el triturador 105.
- En general, el catalizador presente en la mezcla inicial representa, en peso, con respecto al peso total del aceite vegetal y/o animal menos de 4%, preferentemente de 1 a 4%.
- 25 En el contexto de la invención, un contenido en peso de 4% o menos incluye los valores siguientes, o cualquier intervalo comprendido entre estos valores: 4; 3,5; 3; 2,5; 2; 1,5; 1; 0,5, etc.
- Preferentemente, la relación en moles de "monoalcohol origen/aceite y/o animal vegetal" en la mezcla inicial es inferior o igual a 15, preferentemente inferior o igual a 6 y más preferentemente inferior o igual a 4. Normalmente, la relación en moles de "monoalcohol/aceite vegetal y/o animal" en la mezcla inicial es superior o igual a 3, que es el
- 30 valor estequiométrico de la reacción.
- En el contexto de la invención, una relación en moles inferior o igual a 15 incluye los valores siguientes, o cualquier intervalo entre los siguientes valores: 15; 14; 13; 12; 11; 10; 9; 8; 7; 6; 5; 4; 3.
- También, la relación en peso "catalizador/aceite + monoalcohol" en la mezcla inicial es preferentemente inferior o igual a 5%, preferentemente inferior o igual a 3% y normalmente inferior o igual a 2%.
- 35 La mezcla inicial no comprende más agua que la que está en estado residual, a saber, la mezcla inicial tiene generalmente un contenido de agua de inferior o igual a 1500 ppm.
- La mezcla inicial, cuando se prepara previamente a su introducción en el triturador 105, es canalizada de forma homogénea hacia el triturador tridimensional de microbolas 105 según la invención de forma que se proceda a la etapa de trituración (B).
- 40 Esta canalización se efectúa también preferentemente sin calentamiento particular, a saber, a una temperatura inferior o igual a 50 °C, preferentemente a una temperatura inferior o igual a 35 °C y normalmente a una temperatura inferior o igual a 25 °C. Se puede efectuar, por ejemplo, a través de los conductos previstos para estos fines.
- Para comprender mejor el procedimiento objeto de la invención, el triturador tridimensional de microbolas capaz de permitir la producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol, que así forma parte de la invención, se describirá a continuación haciendo referencia a las figuras 2 y 3.
- 45 Como se ilustra en la figura 2, un triturador tridimensional de microbolas 1 comprende al menos:
- una cámara de trituración 2 estacionaria de forma generalmente cilíndrica que se extiende según un eje longitudinal XX, estando rellena dicha cámara 2 al menos, en parte, por dichas microbolas (no representadas) y que comprende: una primera extremidad 3, al menos una entrada 5 que sirve para introducir dicha mezcla inicial y
- 50 en una segunda extremidad 4, una salida 6 que comprende un medio de separación 7 adecuado para evacuar solamente la mezcla final así formada (producto formado en el triturador que comprende, esencialmente, los ésteres alquílicos de ácidos grasos, el glicerol, el catalizador y el monoalcohol alifático que no haya reaccionado) en dicha cámara 2; y

- un agitador 8, dispuesto en la cámara de trituración 2 estacionaria, que se presenta en forma de una varilla alargada según el eje longitudinal XX, siendo adecuado dicho agitador 8 poner en movimiento el conjunto de microbolas/mezcla inicial.

5 En particular, la entrada 5 está generalmente conectada a una bomba peristáltica (no representada). Esta bomba permite llevar la mezcla de partida, contenida en el mezclador 104, al interior de la cámara de trituración 2 a través de la entrada 5. Además, la bomba permite, durante el funcionamiento del triturador tridimensional, llevar esta mezcla inicial según un cierto caudal que es regulable, denominado en lo sigue “caudal de paso”. Este caudal de paso forma además una corriente en la cámara de trituración 2 que permite conducir la mezcla inicial desde la entrada 5 hasta la salida 6.

10 La salida 6 de la cámara de trituración 2 comprende, en particular, el sistema de separación 7 de las microbolas de la mezcla final. Este medio de separación 7 puede ser un tamiz cuyos orificios presenten un tamaño inferior al de las microbolas o una abertura de separación cuya anchura está igualmente adaptada para retener las microbolas en el interior de la cámara 2.

15 La pared interna 9 de la cámara de trituración 2 comprende, según un primer modo de realización una superficie interna lisa. No obstante, según una variante de realización que se describirá con posterioridad, se puede disponer sobre esta superficie interna 9 de los tetones 11.

Como se mencionó con anterioridad, en el interior de la cámara de trituración 2 se dispone el agitador 8 que, además del caudal de paso, permite también poner en movimiento la mezcla inicial.

20 En particular, el agitador 8 es adecuado para girar alrededor del eje X a través de un árbol rotatorio (14, figura 3) para conferir en el interior de la cámara de trituración 2 un movimiento turbulento a la mezcla inicial y efectuar así una mezcladura entre esta mezcla inicial y las microbolas presentes en la cámara 2 a lo largo de la pared interna 9 de esta cámara 2.

Con el fin de mejorar esta mezcladura, el agitador 8, así como la pared interior 9 de la cámara 2, puede tener diversas configuraciones posibles presentadas, por ejemplo, en la figura 3.

25 Según una primera configuración ilustrada en la figura 3a, el agitador 8 comprende lo largo de su eje alargado los discos 10, dispuestos perpendicularmente a este. Su número puede variar de 2 a 8, preferentemente de 2 a 5. Estos discos 10 permiten, por una parte, mejorar la trituración de la suspensión de partida mediante una mezcladura adicional de las microbolas y, por otra parte, acelerar tiempo de reacción.

30 Según una segunda configuración ilustrada en la figura 3b, el agitador 8 puede comprender también a lo largo de su varilla uno o varios discos 10 dispuestos perpendicularmente y que son adecuados además para cooperar con los tetones 11, dispuestos perpendicularmente, con respecto a la pared interna 9 de la cámara 2. Un tetón se presenta particularmente en forma de un anillo que se extiende perpendicularmente a partir de la pared 9. Para esta configuración, los discos 10 y los tetones 11 se disponen quince, a saber, los discos 10 y los tetones 11 están dispuestos de forma alternada en la cámara 2. Además, el grosor de la varilla 8 está aumentado con respecto a la configuración precedente (figura 3a), de forma que la periferia de los discos 10 esté cercana a la pared interna 9 y los tetones 11 estén próximos a la periferia de la varilla del agitador 8. Por tanto, en esta configuración, el volumen de la cámara se reduce con respecto a la configuración precedente, permitiendo en consecuencia una mejor mezcladura entre la mezcla inicial, las microbolas y la pared interna 9 de la cámara 2.

40 El volumen de la cámara 2 puede ser incluso reducido aún más, como se ilustra en la figura 3c. En esta configuración, el agitador 8 presenta un diámetro externo ligeramente inferior al diámetro interno de la cámara 2, formando así una cámara anular 12 de pequeño volumen dispuesta entre la pared externa del agitador 8 y la pared interna 9 de la cámara 2. Las microbolas (no representadas) están dispuestas en esta cámara anular 12. Durante el funcionamiento de esta configuración, la mezcla inicial es introducida a través de la entrada 5 con un cierto caudal, que seguidamente recorrerá la cámara anular 12 hasta la salida 6, quedando así homogeneizada por las microbolas.

45 En general, el triturador adecuado para realizar el procedimiento según la invención comprende una cámara de trituración que presenta un diámetro de 75 mm a 300 mm con una longitud de 80 mm a 900 mm y un agitador que presenta un tamaño que varía desde 65 mm a 260 mm. Por tanto, el volumen de la cámara de trituración varía de 0,35 l a 600 l, preferentemente de 0,35 l a 62 l.

50 La geometría de la cámara de trituración y el agitador se podrá ajustar por un experto en la técnica en función de la cantidad de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol que se desee, así como del tiempo de reacción deseado. Por ejemplo, es posible también que la cámara de trituración 2 comprenda un acelerador con el fin de mejorar la trituración de la mezcla inicial.

55 Además, las microbolas alojadas en la cámara de trituración 2 y que convienen para el procedimiento de la invención son sustancialmente de forma esférica y presentan un diámetro medio de 0,05 mm a 4 mm, preferentemente de 0,2 a 3 mm, en particular de 0,3 a 2 mm, y normalmente aproximadamente 0,5 a 1 mm. Preferentemente, el diámetro de las microbolas es inferior o igual a 1 mm.

ES 2 712 130 T3

Se escogen preferentemente entre microbolas que presentan una dureza elevada y que resisten relativamente bien la abrasión.

En particular, las microbolas presentan una dureza Vickers medida según EN ISO 6507-1 superior o igual a 900 HV1, preferentemente de 900 a 1600 HV1, normalmente de 1000 a 1400 HV1.

- 5 Ventajosamente, presentan una densidad real elevada. En general, las microbolas según la invención tienen una densidad real superior o igual a 2 g/cm^3 , en particular desde 2 a 15 g/cm^3 , preferentemente desde 3 a 12 g/cm^3 y normalmente de 4 a 10 g/cm^3 .

10 Por tanto, las microbolas según la invención pueden ser microbolas de cerámica (óxido de circonio ZrO_2 , silicato de circonio ZrSiO_4); microbolas de acero, microbolas de carburo de wolframio, microbolas de vidrio o una de sus combinaciones.

Preferentemente, las microbolas son de cerámica, ya que generalmente estas no contaminan por su desgaste.

En particular, las microbolas de óxido de circonio.

Ocasionalmente, la microbolas de óxido de circonio pueden ser estabilizadas mediante otro óxido como óxido de cerio, óxido de itrio y/o silicio.

- 15 Como ejemplos, las composiciones siguientes, resumidas en la tabla 1 a continuación, son adecuadas para formar las microbolas según la invención:

Tabla 1

Composición de microbolas	Dureza HV1	Densidad real (g/cm^3)	Fabricante
Microbolas de óxido de circonio estabilizadas por medio de óxido de cerio	1180	$\geq 6,10$	Saint-Gobain (Zirmil® Y Ceramic Beads) o EIP (Procerox® ZO Cer)
- 80% de ZrO_2			
- 20% de CeO			
Microbolas de óxido de circonio estabilizadas por medio de itrio	1250	$\geq 5,95$	EIP (Procerox® ZO (Y))
- 95% ZrO_2			
- <5% Al_2O_3			
- Resto: Y_2O_3 .			
Microbolas de óxido de circonio estabilizadas por itrio y silicio:	> 700	> 4,80	Saint-Gobain (ER120 Ceramic Beads)
- 78% de ZrO_2 ,			
- 12% de SiO_2 ,			
- 5% de Al_2O_3 y			
- 4% Y_2O_3			
Microbolas de silicato de circonio ZrSiO_4	≥ 800	> 6,5	Saint-Gobain (Rimax Ceramic Beads)
Microbolas de vidrio	500	> 3,76	-

ES 2 712 130 T3

Composición de microbolas	Dureza HV1	Densidad real (g/cm ³)	Fabricante
Microbolas de acero	700	> 7,7	-

En particular, las microbolas representan, en volumen con respecto al volumen total de la cámara estacionaria 2 desde 50% hasta 85%, preferentemente desde 55% hasta 70%.

5 Como ejemplo, el triturador tridimensional de microbolas en fase húmeda adecuado para realizar el procedimiento según la invención puede corresponder a uno de los trituradores comercializados por las empresas WAB, gama Dyno-Mill: Multi Lab, ECM y KD, Société NETZCH, por ejemplo, LABSTAR LS1, o incluso Alpine Hosokawa, por ejemplo, Agitate Media Mill AHM.

10 Durante la etapa de trituración (B), la mezcla inicial no es sometida preferentemente a tratamiento térmico. En efecto, la temperatura de la mezcla inicial es inferior o igual a 50 °C, preferentemente inferior o igual a 35 °C y normalmente inferior o igual a 25 °C.

Como se mencionó con anterioridad, el tiempo de residencia de la mezcla inicial en el interior del triturador es muy reducido, y es, en lo general, inferior a 5 minutos. Por tanto, el procedimiento según la invención presenta la ventaja de sintetizar ésteres alquílicos de ácidos grasos en un tiempo muy reducido, particularmente en comparación con los procedimientos clásicos de la técnica anterior.

15 A la salida del triturador 105, se recupera durante en la etapa (C) la mezcla final que comprende mayoritariamente ésteres alquílicos de ácido graso y minoritariamente glicerol, un excedente de monoalcohol alifático (alcohol que no ha reaccionado), así como el catalizador.

En general, esta mezcla final comprende, en peso, con respecto a su peso total:

- 20 • de 60% a 95%, preferentemente de 65% a 92% y normalmente de 67% a 90% de ésteres alquílicos de ácidos grasos
- de 0% a 30%, preferentemente de 0,5% a 25%, y normalmente de 1% a 20% de monoalcohol alifático que no ha reaccionado (excedente)
- 25 • de 2,5% a 25%, preferentemente de 5% a 20%, y normalmente de 7% a 15%, de una mezcla que contiene glicerol y el catalizador, pudiendo reaccionar o no estos dos compuestos, y esto de manera parcial o no, para formar un tercer compuesto.

La mezcla final puede contener también restos de otros componentes, como glicéridos parcialmente convertidos (monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos), y así como restos de agua y de iones metálicos, particularmente de iones alcalinos.

30 Los constituyentes que son no miscibles, como los ésteres alquílicos de ácidos grasos, glicerol y el catalizador se separan seguidamente durante la etapa (D) que tiene lugar en un separador 106.

35 En efecto, en esta mezcla final, el glicerol puro tiene una densidad cercana a 1,2 g.cm⁻³, mientras que la de los ésteres alquílicos de ácidos grasos es de aproximadamente 0,9 g.cm⁻³. En presencia de poco metanol, la fase que contiene mayoritariamente glicerol (G) es, por tanto, más densa que la fase éster (H) y tiene, por tanto, tendencia a situarse por debajo de esta última bajo el efecto de la gravedad. La fase éster constituye por tanto la fase sobrenadante durante el procedimiento de separación. En general, monoalcohol que no ha reaccionado se recupera, siempre como catalizador, con el glicerol en el fondo del separador 106, en forma de una fase viscosa y heterogénea.

40 Este separador 106 es bien conocido por un experto en la técnica y puede corresponder a cualquier dispositivo adecuado para separar la fase superior que comprende los ésteres alquílicos de ácidos grasos (H) y la fase inferior (G) que comprende glicerol y que se recoge en el contenedor 109. Como ejemplo, el separador 106 puede ser un decantador a contracorriente, un separador centrífugo, como un hidrociclón, un separador de membrana o un balón decantador.

Esta etapa se efectúa también sin calentamiento particular, a saber, a una temperatura inferior o igual a 50 °C, preferentemente inferior o igual a 35 °C y normalmente inferior o igual a 25 °C.

45 Generalmente, el rendimiento de la reacción de transesterificación al final de la etapa (D) es superior o igual a 95%, preferentemente superior o igual a 98% e incluso más preferentemente superior o igual a 99%.

- 5 Preferentemente, el procedimiento comprende además una etapa (E) de eliminación del monoalcohol antes y/o después de la etapa (D) de separación. El monoalcohol contenido en la mezcla final a la salida del triturador tridimensional de bolas 105 o a la salida del separador 106 (a saber, que se encuentra en la fase de glicerol) puede ser reciclado. Esta etapa de reciclado es también conocida por un experto en la técnica y podrá corresponder a una etapa de evaporación/condensación del monoalcohol como se describe en la técnica anterior.
- También, el catalizador podrá ser reciclado durante una etapa (F) según una técnica bien conocida por el experto en la técnica. Se podrá someter, por ejemplo, a uno o más lavados y ser tratado térmicamente antes de ser almacenado o reintroducido en los procedimientos.
- 10 Finalmente, la fase de ésteres alquílicos de ácidos grasos (H) procedente del separador 106 puede ser sometida a una etapa de tratamiento (I), en particular de forma que responda a la especificación relativa al contenido total de glicerina (libre y asociada) de la norma EN 14214:2013 relativa al biodiesel. Este tratamiento (I) puede ser de uno o más posos sobre una resina de intercambio iónico (108) que puede ser, por ejemplo, Purolite ® PD206, en el caso para atrapar de iones calcio.
- Este tratamiento del éster en bruto se puede hacer de diferentes formas a través de diferentes dispositivos 110.
- 15 Por ejemplo, se puede hacer pasar ocasionalmente el éster por un medio de purificación que elimine los últimos restos de glicerina libre insoluble (por ejemplo, mediante paso por un colector) y/o la glicerina disuelta, por ejemplo, sobre masas adsorbentes, como resinas de intercambio iónico, en un adsorbedor. El tratamiento del éster se puede hacer, en otros casos, a través de una o varias etapas de lavado con agua del éster o simplemente mediante filtración.
- 20 La presente invención puede dirigirse igualmente a un producto que puede ser obtenido mediante el procedimiento anteriormente mencionado, que comprende al menos ésteres de ácidos grasos, glicerol, un catalizador y un monoalcohol, caracterizado porque comprende menos de 40%, preferentemente menos de 30% en moles, con respecto a la estequiometría total del producto, de dicho monoalcohol.
- 25 Preferentemente, el monoalcohol, como el metanol, representa de 0,05 a 20% en moles con respecto a la cantidad total de producto.
- La invención tiene igualmente por objeto un producto que puede ser obtenido mediante el procedimiento anteriormente mencionado, que comprende al menos ésteres de ácidos grasos, glicerol, un catalizador y un monoalcohol, caracterizado porque comprende menos de 30% en peso, con respecto al peso total del producto, de dicho monoalcohol.
- 30 De forma evidente las características descritas para el procedimiento según la invención como se han definido con anterioridad, son también aplicables para el presente producto. Por tanto, no se describirán más en detalle en lo que sigue.

Ejemplos

- 35 La descripción de los ensayos que siguen se proporciona con carácter de ejemplo puramente ilustrativo y no limitativo. Salvo indicaciones en contra, los porcentajes se proporcionan en peso.

A. Caracterización por cromatografía en fase líquida de alto rendimiento HPLC

- 40 Los ensayos de cromatografía HPLC se realizaron utilizando un cromatógrafo JASCO equipado con una bomba de gradiente cuaternario PU-208, un detector de múltiple longitud de onda (MD-2015), un dispositivo de toma de muestras (AS-2055^o) y un horno de columna (co-2065) que utiliza una columna de fase invertida PHENOMENEX LUNA C18 (250 mm × 4,6 mm, 5 μm).

Los disolventes se filtraron a través de un filtro de 0,45 mm y se desgasificaron con helio. Se empleó un gradiente lineal de 100% de metanol a 50% de metanol + 50% de 2-propanol-hexano (5:4, v/v) en 35 minutos.

El volumen de inyección es de 15 ml y el caudal de 1 ml/min.

La temperatura de la columna se mantuvo constante a 40 °C.

- 45 Todas las muestras se disolvieron en 2-propanol-hexano (5:4, v/v).

- El contenido en peso denominado FAME (figura 4) determinado por HPLC se considera como representativo del rendimiento en % en peso de los ésteres alquílicos de ácidos grasos obtenidos mediante el procedimiento según la invención. Los picos de los ésteres alquílicos se identificaron entre 6 y 8 minutos, los de los mono- o diglicéridos entre los 10 y 15 minutos y finalmente los de los triglicéridos entre los 18 y 22 minutos. Esta figura corresponde al análisis de la referencia nº 3 presentada en la tabla 3 a continuación.
- 50

B. Procedimiento de preparación de las muestras ensayadas

Dispositivos

Los ensayos se llevaron a cabo en triturado tridimensional de microbolas Dyno MultiLab de la entidad Société Willy A. Bachofen AG, que contiene 1kg de microbolas.

5 Las microbolas son de óxido de circonio y presentan un diámetro de 500   m. Se comercializan particularmente bajo la denominación de marca Zirmil   Y Ceramic Beads por la entidad Saint-Gobain.

La cámara de trituración del triturador presenta una capacidad de 309 ml y est   llena, en volumen, con respecto a su volumen total y en función de los ensayos, con 80% de las microbolas anteriormente descritas.

En funcionamiento, las microbolas se ponen en agitación mediante un agitador a una velocidad de rotación de 2890 rev/min. El agitador comprende además dos discos mezcladores de poliuretano de 64 mm de diámetro.

10 Materias primas

Para los ensayos, las materias primas de partidason:

Tabla 2

Materias primas	Nombre comercial	referencia	características
Aceite			
aceite de girasol	Aceite de girasol refinado	Olvea n�� de lote 12596	winterizado según la Ph.Eur en vigor - Tonnelet 55 kg
aceite de soja	Aceite de soja refinado de identidad conservada	Olvea n�� de lote 12280	Conforme a la Ph.Eur en vigor - Tonnelet 28 kg
aceite de palma	Aceite de palma refinado	Olvea n�� de lote 12553	Cart��n 10 kg
Aceites usados	Aceite de girasol		Filtrado y deshidratado
Catalizador			
KOH	Hidróxido de potasio al 90%	Mon droguiste.com	Acondicionado en bolsa de 1 kg
Digliceróxido de calcio	CADG Digliceróxido de calcio	Easyl SA	Pureza > 99%
Zincato de calcio	ZnO-CaO 99%	Easyl SA	Calcinado en aire a 400 ��C
monoalcohol			
metanol	99,9%	PRODUITS CHIMIQUES PLATRET	

15 En particular, el catalizador heterogéneo de zincato de calcio se preparó siguiendo el procedimiento siguiente descrito en particular en la patente FR 15 52 884:

- se prepara una suspensión de partida en un dispositivo B  cher a partir de hidróxido de calcio (74 g) y óxido de zinc (162,8 g) en proporción estequiométrica, en agua desmineralizada, es decir, a una concentración "productos de partida/ agua desmineralizada de 300g/l; seguidamente la suspensión de partida se lleva a agitación por medio de un agitador magnético;

20 • seguidamente se lleva a través de una bomba peristáltica a un caudal regulable hasta el triturador Dyno MultiLab anteriormente descrito: los caudales de paso ensayados en el triturador son de 30 l/h correspondientes a los tiempos de residencia específicos de 8 s;

- la suspensión de partida se tritura seguidamente en un triturador que comprende microbolas de 0,5 mm de diámetro durante un cierto período (que depende, como se indicó con anterioridad, del caudal de paso de la

ES 2 712 130 T3

suspensión de partida) a temperatura ambiente (20-25 °C), permitiendo así, a la salida del triturador, la obtención de una suspensión de cristales de zincato de calcio;

- finalmente, la suspensión de cristales de zincato de calcio se recupera y se calcina a 400 °C durante 60 minutos.

Procedimiento general de realización de los ensayos:

5 Para realizar cada ensayo que sigue, se realizan las siguientes etapas:

- el catalizador se mezcla previamente con metanol cuando este es homogéneo (KOH) o con aceite cuando es heterogéneo (zincato de calcio o digliceróxido de calcio);

- el aceite, el catalizador y el metanol se mezclan seguidamente en un mezclador mecánico de hélices durante 1 minuto a temperatura ambiente (~ 20-25 °C) de forma que se obtenga una mezcla inicial;

10 ● una vez homogeneizada, esta mezcla inicial se introduce en el triturador anteriormente descrito a temperatura ambiente (20-25 °C) según los parámetros indicados en la tabla 3 siguiente, de forma que se obtenga una mezcla final (un paso);

- esta mezcla final se decantó seguidamente en una ampolla de decantación durante 24 horas a temperatura ambiente (20-25 °C);

15 Las muestras obtenidas se analizaron seguidamente mediante HPLC, de forma que se determinara particularmente el % de conversión en peso FAME.

C. Resultados

20 Como se muestra en la tabla 3 siguiente, el procedimiento según la invención permite obtener excelentes proporciones conversión en ésteres metílicos de ácidos grasos (grado de conversión % FAME superior o igual a 95%) al mismo tiempo es fácil de poner en práctica, siendo rápido (tiempo de residencia inferior a 5 minutos en el triturador) y no requiriendo etapas calentamiento o de aplicación de presión particular.

Ensayo	Productos de partida		Cantidades										Parámetros del procedimiento					resultados	
	tipo de aceite	catalizador	ζ(g)	ζ(g)	ζ(moles)	ζ(moles)	relación en moles real	m _{catalizador} (g)	% en peso de catalizador	tipo y diámetro de las bolas	rotación (rev/min)	caudal medido (l/h)	T entrada (°C)	T salida (°C)	% peso FAME				
1	Girasol	Zincato de calcio	240	1660	7,50	1,87	4,00	66,4	3,5%	Zirmil 0,5 mm	2986	46,2	22	30	99,5				
2	Girasol	Zincato de calcio	120	830	3,75	0,94	4,00	16,6	1,7%	Zirmil 0,5 mm	2986	48,6	20	22	88,4				
3	Girasol	Zincato de calcio	120	830	3,75	0,94	4,00	16,6	1,7%	Zirmil 0,5 mm	2986	68	20	20	94,5				
4	Girasol	KOH	327,987	708,8	4,00	0,80	5,00	3,5	0,4%	Zirmil 0,5 mm	2986	45,8	20	22	95,5				
5	Soja	Zincato de calcio	120	830	3,75	0,94	4,00	33,2	3,5%	Zirmil 0,5 mm	2986	42,3	20	22	98				
6	Palma	Zincato de calcio	120	830	3,75	0,94	4,00	33,2	3,5%	Zirmil 0,5 mm	2986	45,1	36	38	95				
7	Aceites usados	Zincato de calcio	120	830	3,75	0,94	4,00	33,2	3,5%	Zirmil 0,5 mm	2986	44,9	20	22	87,5				
8	Girasol	Digliceróxido de calcio	120	830	3,75	0,94	4,00	33,2	3,5%	Zirmil 0,5 mm	2986	45,2	20	24	94,3				
9	Girasol	Digliceróxido de calcio	322	830	3,81	0,94	4,07	34,0	3,6%	Zirmil 0,5 mm	2986	45,2	20	22	97,5				
10	Girasol	Oxido de calcio	320	922	10,00	1,03	9,66	38,0	3,0%	Zirmil 0,5 mm	2986	30,9	18	20	98,5				

Tabla 3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol llevando a cabo un conjunto de reacciones de transesterificación entre al menos un aceite vegetal o animal y al menos un monoalcohol alifático, que comprende las etapas siguientes:
- 5 (A) la introducción en un triturador tridimensional de microbolas, separadamente o en mezcla, de al menos un aceite vegetal y/o animal, al menos un monoalcohol alifático y al menos un catalizador heterogéneo y/u homogéneo para formar una mezcla inicial;
- (B) la trituración de dicha mezcla inicial a una temperatura inferior o igual a 50 °C, preferentemente inferior o igual a 25 °C, en un triturador tridimensional de microbolas, durante un tiempo de residencia inferior o igual a 5 minutos, preferentemente de 5 a 30 segundos y normalmente de 5 a 15 segundos;
- 10 (C) la recuperación a la salida del triturador tridimensional de una mezcla final que comprende al menos ésteres alquílicos de ácidos grasos, glicerol, catalizador y el monoalcohol alifático que no ha reaccionado; y
- (D) la separación de esta mezcla final de una primera fase que comprende los ésteres alquílicos de ácidos grasos y una segunda fase que comprende el glicerol, el monoalcohol alifático que no ha reaccionado y el catalizador.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además una etapa (E) de eliminación del monoalcohol antes o después de la etapa (D) de separación.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la relación en moles de monoalcohol/aceite en la mezcla inicial es inferior a 15, preferentemente inferior a 6 y más preferentemente igual o inferior a 4, sin ser nunca inferior a 3.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la relación en peso de catalizador/aceite + monoalcohol en la mezcla inicial es inferior a 5%, preferentemente inferior a 3% y normalmente igual a 2%.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla inicial tiene un contenido de agua inferior a 1500 ppm.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el monoalcohol alifático se escoge entre uno o varios de los monoalcoholes siguientes: metanol, etanol, propanol, isopropanol o incluso butanol, preferentemente el monoalcohol es metanol o etanol.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es un catalizador heterogéneo sólido o un catalizador homogéneo líquido.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador heterogéneo sólido se escoge entre uno o varios de los compuestos siguientes: óxido de calcio, óxido de zinc, una mezcla de óxido de zinc y alúmina, un aluminato de zinc que responde a la fórmula $ZnAl_2O_4$, $(ZnO)_x(Al_2O_3)_y$ en la que x e y están comprendidos cada uno entre 0 y 2, zincato de calcio y digliceróxido de calcio.
- 35 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el catalizador heterogéneo sólido es zincato de calcio de fórmula $Ca[Zn(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$, previamente calcinado a una temperatura de 400 °C a 600 °C.
10. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el catalizador homogéneo es escogido entre hidróxidos y metóxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y ácidos como H_2SO_4 .
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende una etapa de recuperación y reciclado del catalizador en el procedimiento.
- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el rendimiento de la reacción de transesterificación al final de la etapa (D) es superior o igual a 95%, preferentemente superior o igual a 98%.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el triturador tridimensional de microbolas comprende al menos:
- 45 - una cámara de trituración estacionaria de forma generalmente cilíndrica que se extiende según un eje longitudinal XX, estando llena dicha cámara al menos en parte por dichas microbolas y que comprende: en una primera extremidad al menos una entrada que sirve para introducir dicha suspensión de partida, y en una segunda extremidad, una salida que comprende un medio de separación adecuado para evacuar solo la mezcla final así formada en dicha cámara; y

- un agitador dispuesto en la cámara de trituración estacionaria, que se presenta en forma de una varilla alargada según el eje longitudinal XX, siendo adecuado dicho agitador para poner en movimiento el conjunto de microbolas/suspensión de partida.

5 14. El procedimiento según la reivindicación 13, en el que las microbolas representan, en volumen, con respecto al volumen total de la cámara estacionaria, de 50% a 85%, preferentemente de 55% a 70%.

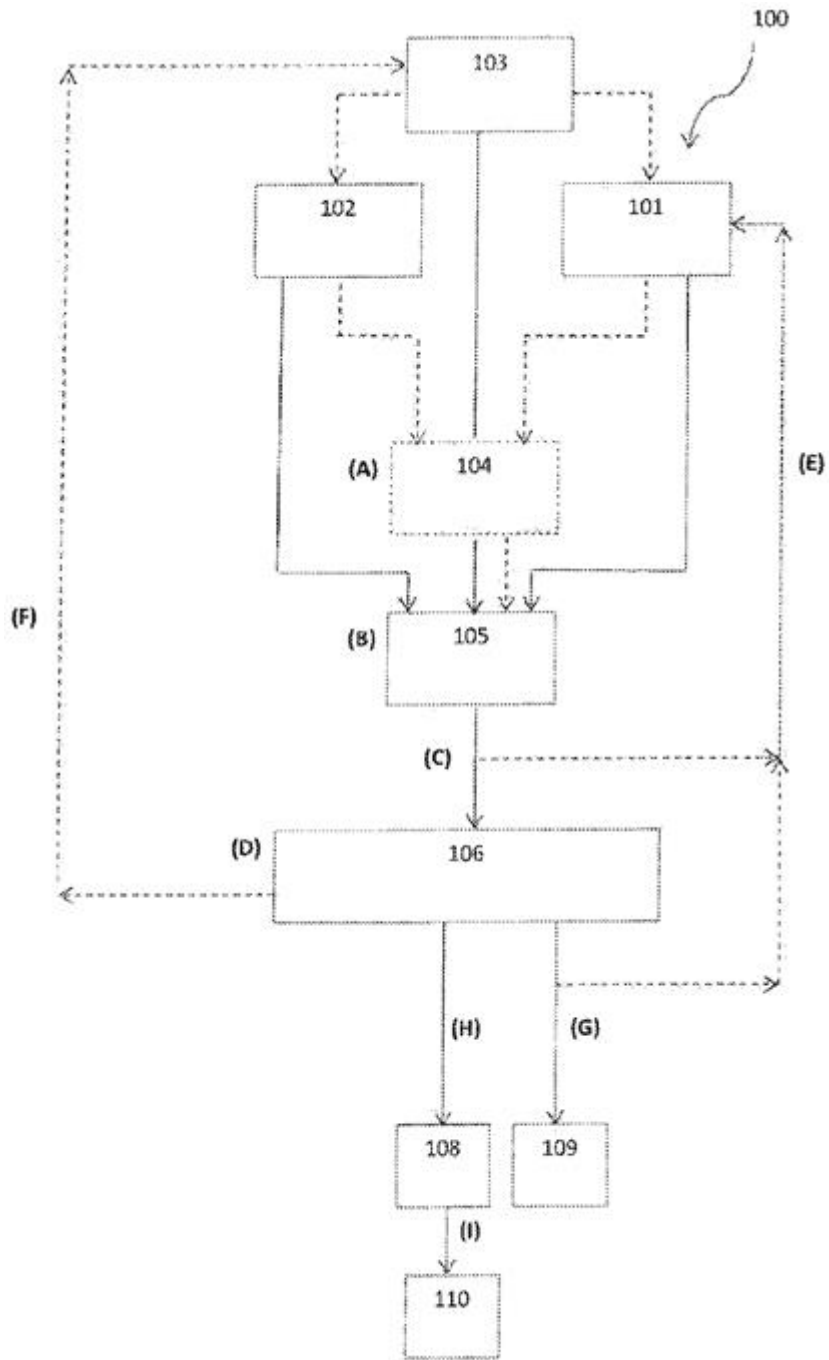


Figura 1

Figura 2

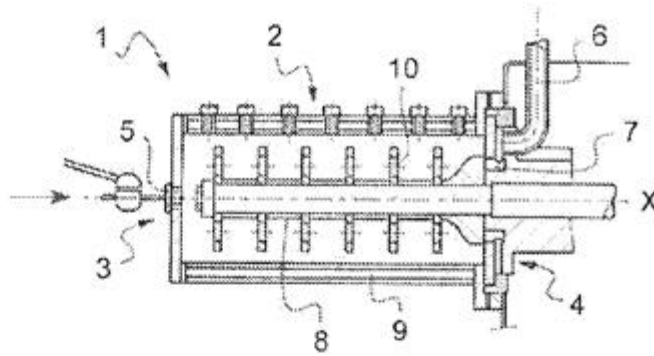
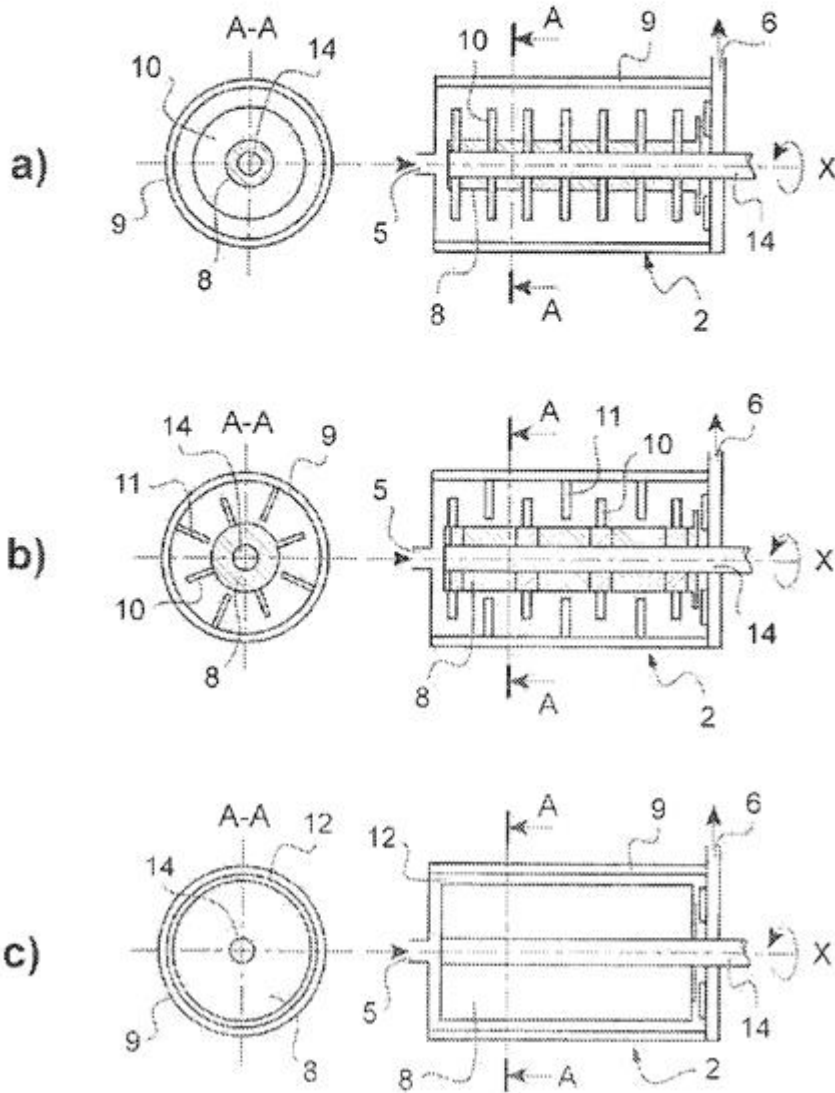


Figura 3



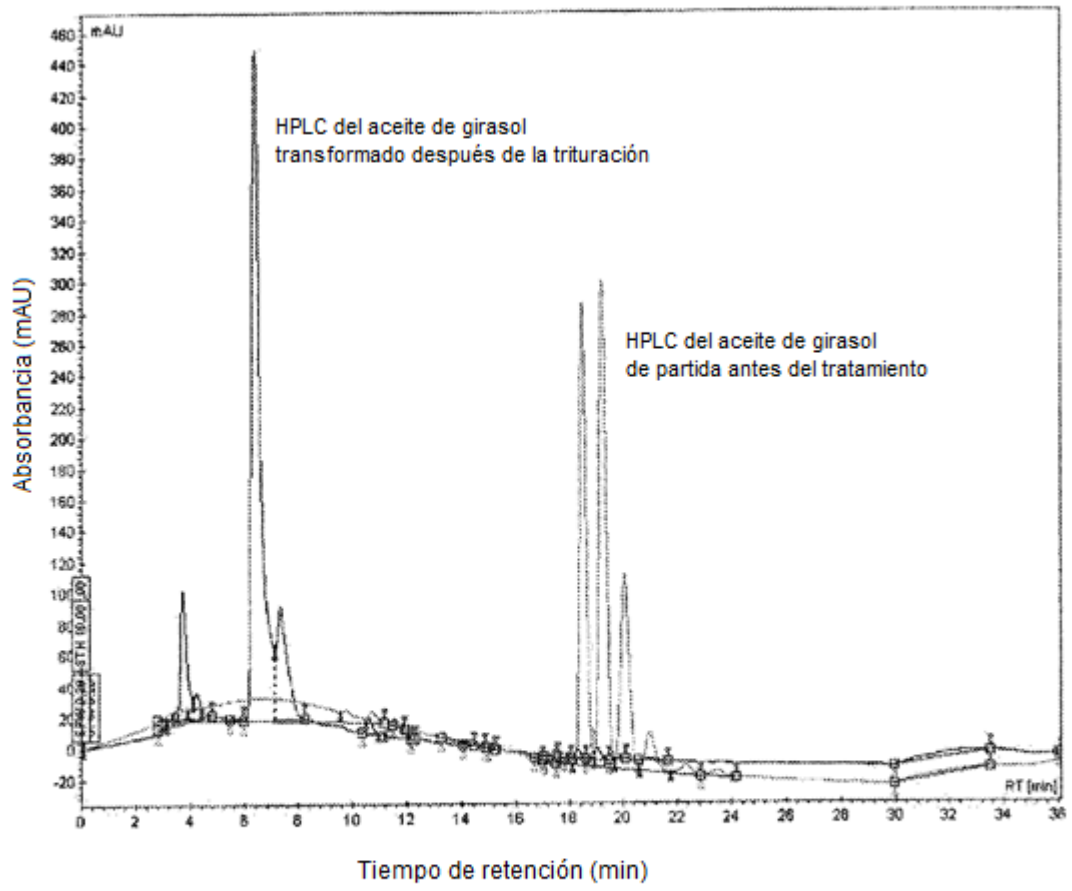


Figura 4