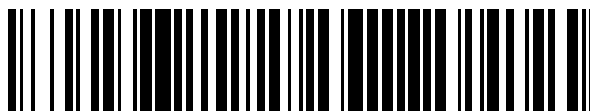


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 427**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/02** (2006.01)  
**C07C 67/29** (2006.01)  
**C07C 67/08** (2006.01)  
**C11B 3/12** (2006.01)  
**C11C 3/00** (2006.01)  
**B01J 14/00** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**B01J 19/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2006 PCT/KR2006/001620**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2007 WO07126166**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2006 E 06757588 (6)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2013319**

54 Título: **Procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso usando destilado de ácido graso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**31.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHUN, SHIN-HO;  
 CHO, HYUN-JUN;  
 ROH, HANG-DUK;  
 LIM, JAE-BONG;  
 LEE, JONG-IN;  
 MOON, CHAN-WOO y  
 KIM, BYUNG-HUI**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María**

ES 2 721 427 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 para preparar éster alquílico de ácido graso usando destilado de ácido graso

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso usando ácido graso, y más particularmente a un procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso para biodiésel haciendo reaccionar el ácido graso, específicamente destilado de ácido graso con alcohol, sin introducir un catalizador. El procedimiento no requiere el proceso de purificación para eliminar el catalizador y la glicerina, y tiene una relación de conversión de ácido graso superior.

**Antecedentes de la invención**

15 El diésel, entre los diversos combustibles derivados de aceites minerales crudos, tiene ventajas tales como buena eficiencia de combustible, bajo coste y baja generación de dióxido de carbono. Por otro lado, existe el problema de que la combustión del diésel produce una gran cantidad de contaminación del aire, especialmente de partículas. Para resolver el problema, se han realizado varias investigaciones sobre combustibles alternativos que tienen propiedades físicas similares al diésel, y son económicamente preferibles, y también pueden evitar la contaminación del aire. El biodiesel tiene una propiedad física similar al diésel, reduce de forma notable la contaminación del aire y es una fuente de energía de reciclado natural. En general, el biodiesel se produce mediante una reacción de transesterificación de aceite vegetal tal como aceite de colza, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de palma, etc., grasas animales, aceite de desecho de cocina, etc. con alcohol en presencia de un catalizador ácido o catalizador álcali. En la producción del biodiesel, alrededor del 10 % en peso de glicerina con respecto a la cantidad total de biodiesel se produce como un subproducto. Recientemente, dado que la construcción en planta del biodiesel progresa rápida y ampliamente a nivel mundial, se espera una sobreproducción de glicerina.

Por otra parte, los aceites y grasas generalmente contienen ácidos grasos libres, que existen en forma mezclada con triglicéridos de ácidos grasos. Los ácidos grasos libres se separan como subproducto en el proceso de refinación de aceites y grasas. Se han conocido varios procedimientos para preparar éster alquílico de ácido graso a partir de ácidos grasos libres separados. Los procedimientos para la esterificación de los ácidos grasos libres se describen en la publicación de patente europea n.º 127104A, publicación de patente europea n.º 184740A y patente de Estados Unidos n.º 4.164.506, etc. En los procedimientos, la reacción de esterificación se lleva a cabo calentando la mezcla de ácido graso y triglicérido de ácido graso con metanol a una temperatura de aproximadamente 65 °C en presencia de un catalizador de ácido sulfónico o un ácido sulfúrico. La solicitud de patente europea 0434390 A describe un proceso continuo para la esterificación de un ácido monocarboxílico C2-C24 con un monoalcohol C1-C5 en un reactor a una temperatura de reacción aumentada y una presión aumentada que se lleva a cabo en ausencia de cualquier catalizador de esterificación. En una realización preferida, el proceso se lleva a cabo en dos etapas con una primera etapa no catalítica y una segunda etapa en la que se lleva a cabo una reacción adicional a una conversión de al menos el 99 % en presencia de un catalizador de esterificación. La publicación de patente europea n.º 708813A describe el procedimiento para aumentar la producción del éster alquílico de ácido graso a partir de aceites y grasas. En el procedimiento, el ácido graso libre se separa de la fase de glicerina que es el producto de la reacción de transesterificación, y luego se esterifica el ácido graso libre separado. En este procedimiento, el ácido graso libre se obtiene mediante la neutralización de la fase de glicerina y el ácido graso libre obtenido se hace reaccionar durante 2 horas a una temperatura de aproximadamente 85 °C en presencia de un fuerte catalizador de ácido sulfúrico, lo que reduce la cantidad de ácido graso de 50 % a 12 %. Además, se divulga un procedimiento para mejorar la eficiencia de la reacción de esterificación del ácido graso (publicación de patente coreana no examinada n.º 2004-0101446, publicación internacional n.º WO 2003/087278), que utiliza un aparato mecánico u ondas supersónicas para provocar una turbulencia dinámica en un reactor. En este procedimiento, la esterificación se lleva a cabo haciendo reaccionar el ácido graso y/o el ácido graso contenido en aceites y grasas con alcohol a alta presión y alta temperatura utilizando ácido sulfúrico o resina de intercambio iónico como catalizador. Además, la publicación de patente coreana no examinada n.º 2004-87625 describe un procedimiento para eliminar ácidos grasos libres del aceite de cocina de desecho, utilizando un catalizador de ácido sólido. Los procedimientos mencionados anteriormente comúnmente usan un catalizador ácido, tal como el ácido sulfúrico, etc. Si dicho catalizador ácido no se elimina completamente después de la reacción, la calidad del biodiesel se deteriora. Por lo tanto, se necesitan procesos complicados para neutralizar, filtrar, lavar y limpiar el catalizador ácido. Además, el ciclo de vida del catalizador ácido sólido no es largo y el coste para reciclar el mismo es elevado. Además, en los procedimientos convencionales mencionados anteriormente, dado que la esterificación del ácido graso se lleva a cabo a baja temperatura, el agua producida durante la reacción no se elimina con eficacia al exterior del sistema de reacción. Por lo tanto, la relación de conversión de ácido graso en éster alquílico de ácido graso es baja, y las propiedades físicas del éster alquílico de ácido graso obtenido no son adecuadas para el biodiesel.

**Divulgación de la invención**65 **Problema técnico**

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso adecuado para combustible biodiesel.

5 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso esterificando ácido graso con alcohol a alta temperatura sin utilizar un catalizador, lo que difiere del procedimiento convencional para preparar éster alquílico de ácido graso y glicerina, que lleva a cabo la reacción de transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con alcohol en presencia de catalizador.

10 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para preparar de forma conveniente y económica el éster alquílico de ácido graso sin producir glicerina, utilizando como materia prima destilado de ácido graso, que se genera como un subproducto durante el proceso de refinación de aceites vegetales.

### Solución técnica

15 Para lograr estos objetos, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiesel, que comprende la etapa de esterificar la materia prima de ácido graso con alcohol, a una temperatura de 250 a 320 °C y una presión de presión atmosférica a 10 bar, en el que la reacción de esterificación se lleva a cabo sin utilizar un catalizador, en el que la materia prima de ácido graso, que reacciona con el alcohol, es destilado de ácido graso que se produce como un subproducto durante el proceso de refinación de  
 20 aceite vegetal crudo para obtener un aceite vegetal refinado y en el que el destilado de ácido graso contiene de 65 a 95 % en peso de ácido graso que tiene un número de átomos de carbono de la parte alifática de 14 a 24, que comprende además las etapas de: en primer lugar refinar un éster alquílico de ácido graso crudo producido en la etapa de esterificación del ácido graso con alcohol, alimentando el éster alquílico del ácido graso crudo a una columna de destilación y luego destilando las impurezas que tienen un punto de ebullición bajo del éster alquílico de  
 25 ácido graso crudo, manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación para que sea de 150 a 250 °C en condiciones de vacío de 0,133 a 200 mbar (0,1 a 150 torr); y en segundo lugar, refinar el éster alquílico de ácido graso refinado primeramente alimentando el éster alquílico de ácido graso refinado primeramente a una columna de destilación, manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación de 200 a 300 °C en condiciones de vacío de 0,133 a 200 mbar (0,1 a 150 torr) para obtener por destilación y eliminación de  
 30 residuos un ácido graso que tiene un número de átomos de carbono de la parte alifática de 14 a 24 . En una realización preferida, el alcohol se introduce en una cantidad de 0,5 a 5 veces en peso con respecto a la cantidad introducida de la materia prima de ácido graso, y la presión de reacción para la etapa de esterificación es la presión atmosférica a 5 bar. En una realización preferida adicional, el exceso de alcohol que no reacciona en la etapa de esterificación se extrae a través de la parte superior de un reactor con agua producida durante la etapa de esterificación, y se introduce en una sección de recuperación de alcohol instalada fuera del reactor y luego se recicla al reactor por destilación.

El procedimiento puede llevarse a cabo en un aparato para preparar éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiesel a una temperatura de 250 a 320 °C y una presión de presión atmosférica a 10 bar, que  
 40 comprende: el primer reactor para esterificar la materia prima de ácido graso con alcohol, en el cual de 80 a 90 % del ácido graso total se convierte en éster alquílico de ácido graso; y el segundo reactor para convertir el ácido graso restante no convertido en el primer reactor en éster alquílico de ácido graso. La presente divulgación también proporciona el aparato para preparar éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiesel, que comprende: una sección de reacción que tiene al menos un reactor, para hacer reaccionar la materia prima de ácido graso con alcohol para producir éster alquílico de ácido graso crudo; la primera sección de refinación para eliminar por  
 45 destilación las impurezas del éster alquílico de ácido graso que tienen un punto de ebullición bajo para producir un primer éster alquílico de ácido graso refinado; y la segunda sección de refinación para la destilación del éster alquílico de ácido graso refinado primeramente para obtener éster alquílico de ácido graso y eliminar residuos, en donde una sección de recuperación de alcohol está conectada a la parte superior de la sección de reacción, para reciclar un exceso de alcohol y eliminar el agua producida en la sección de reacción.

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

55 La Figura 1 muestra la configuración completa del aparato para preparar éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente divulgación. Tal como se muestra en la Figura 1, la materia prima de ácido graso (1, a continuación, si es necesario, simplemente "ácido graso") y el alcohol (2) se introducen en una sección de reacción (10) y luego la reacción de esterificación se lleva a cabo a una temperatura y presión constantes. El éster alquílico de ácido graso crudo (4) producido en la reacción de esterificación se transfiere a la primera sección de refinación (20), y las impurezas (5) que tienen un punto de ebullición bajo pueden eliminarse por destilación a través de la parte superior de la columna de destilación de la primera sección de refinación (20). El éster alquílico de ácido graso refinado primeramente (6) se transfiere a la segunda sección de refinación (30) y se destila para dejar residuos (impurezas residuales, 8) en la segunda sección de refinación (30) y para expulsar o descargar el éster alquílico de ácido graso refinado en segundo lugar (7) a través de la parte superior de la columna de destilación de la segunda sección de refinación (30). Por otro lado, la sección de reacción (10) se conecta a una sección de recuperación de alcohol (40) de manera que una mezcla (alcohol/agua, 3) de agua producida en la sección de reacción (10) y el exceso de

alcohol que no haya reaccionado en la sección de reacción (10), se introduce en la sección de recuperación de alcohol (40). En la sección de recuperación de alcohol (40), el alcohol (2) se destila y se recicla a la sección de reacción (10) y el agua (9) se transfiere a una planta de eliminación de aguas residuales.

5 En la presente invención, como materia prima de ácido graso (1) para preparar el éster alquílico de ácido graso (7), se utiliza destilado de ácido graso que se produce como un subproducto durante el proceso de refinación de aceite vegetal crudo para obtener acetite vegetal refinado. El destilado de ácido graso se produce como un subproducto durante el proceso de refinación del aceite vegetal crudo recolectado de vegetales como la colza, la soja, el girasol, la palma, etc. para obtener aceite vegetal refinado, como el aceite de colza, el aceite de soja, aceite de girasol o  
10 aceite de palma, etc. El destilado de ácido graso generalmente contiene de 65 a 95 % en peso, preferiblemente de 80 a 85 % en peso del ácido graso RCOOH en el que el número de átomos de carbono de la parte alifática (R) es de 14 a 24. Los componentes restantes del destilado de ácido graso incluyen  $\beta$ -carotina, ácido graso en el que el número de átomos de carbono de la parte alifática (R) es menor que 14 o mayor que 24, etc. En el procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención, es económicamente ventajoso usar el destilado de ácido graso como materia prima. Como alcohol para la presente invención, se pueden usar  
15 alcoholes monovalentes que tienen de 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente alcoholes monovalentes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, propanol, etc., y más preferiblemente metanol.

En la presente invención, la reacción de esterificación se puede llevar a cabo en una o dos etapas. En la reacción de esterificación en una sola etapa, la sección de reacción (10) está constituida por un reactor y una columna de destilación. En la reacción de esterificación en dos etapas, la sección de reacción (10) puede estar constituida por dos reactores y una columna de destilación, usándose en común la columna de destilación, o se pueden usar un reactor y una columna de destilación en cada etapa como se muestra en la Figura 2. Además, el reactor y la columna de destilación pueden no estar separados sino integrados, en donde la parte inferior del aparato integrado funciona como el reactor, y la parte superior del aparato integrado funciona como la columna de destilación. En este caso, se puede instalar una bandeja de sellado entre la parte superior para columna de destilación y la parte inferior para reactor para evitar que el agua caiga de la parte superior a la parte inferior. La reacción de esterificación de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo mediante un proceso discontinuo o un proceso continuo, y se puede llevar a cabo en una o dos etapas como se describió anteriormente. En el proceso continuo, si el tiempo de retención (permanencia) es suficiente, la reacción en una etapa puede proporcionar una relación de conversión suficientemente alta, sin embargo, es preferible llevar a cabo la reacción de dos etapas. En el caso del proceso discontinuo, si la relación de conversión de la primera reacción es insuficiente, la relación de conversión puede mejorarse llevando a cabo la segunda reacción con condiciones de reacción modificadas.

La Figura 2 muestra una realización de la sección de reacción (10) en la Figura 1, que está constituida por dos reactores (11, 12) y dos columnas de destilación (13, 14). Con referencia a la Figura 2, un producto (4a) que se obtiene por la reacción en el primer reactor (11) se introduce en el segundo reactor (12) junto con alcohol (2) para la segunda reacción en el segundo reactor (12). El éster alquílico de ácido graso crudo (4), que es el producto de la segunda reacción en el segundo reactor (12), se transfiere a las secciones de refinación (20, 30) en la Figura 1. Las mezclas (3a) que contienen el agua producida en cada reactor (11, 12) y el exceso de alcohol que no ha reaccionado se vacían en las columnas de destilación (13, 14), respectivamente. La mezcla (3a) se separa en las columnas de destilación (13, 14) para que el alcohol puro o el azeótropo de alcohol/agua (3b) se vacíe a través de la parte superior de las columnas de destilación (13, 14) y la mezcla (3) que contiene alcohol y agua, en la que la concentración de agua es alta, se vacíe a través de la parte inferior de las columnas de destilación (13, 14). Aquí, el alcohol puro o el azeótropo de alcohol/agua (3b) obtenido en la parte superior de las columnas de destilación (13, 14) se puede reutilizar como un alcohol que se introduce en la sección de reacción (10). La mezcla de alcohol/agua (3), en la que la concentración de agua es alta, se transfiere a la sección de recuperación de alcohol (40) de la Figura 1.

En lo sucesivo, se describirán con detalle las condiciones de preparación del éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención. El catalizador no se introduce en la reacción de esterificación de la presente invención. La reacción de esterificación de la presente invención se lleva a cabo a alta temperatura. De este modo, se puede obtener una alta velocidad de reacción y una alta relación de conversión de ácido graso en éster alquílico de ácido graso. La temperatura para la reacción de esterificación de la presente invención es de 250 a 320 °C. La presión para la reacción de esterificación de la presente invención es la presión atmosférica a 10 bar, preferiblemente la presión atmosférica a 5 bar. La reacción de esterificación de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo mediante el proceso discontinuo o el proceso continuo. En el caso del proceso discontinuo, la reacción de esterificación se puede realizar mientras se mantiene la presión constante de la presión atmosférica a 10 bar. De manera alternativa, la reacción de esterificación inicial se lleva a cabo a una presión relativamente alta de 3 bar a 10 bar para aumentar la velocidad de reacción, y luego la última reacción de esterificación se lleva a cabo a una presión relativamente baja de presión atmosférica a 3 bar para eliminar el agua del reactivo, mejorando así la relación de conversión de la reacción. En el caso del proceso continuo, la presión en todo el procedimiento de reacción puede ser la presión constante de la presión atmosférica a 10 bar, o el primer reactor de la reacción en dos etapas se mantiene a una presión de 3 bar a 10 bar y el segundo reactor de la reacción en dos etapas se mantiene a una presión de la presión atmosférica a 3 bar. Si la temperatura de reacción y la presión de reacción se desvían de

los rangos mencionados anteriormente, la velocidad de reacción y la relación de conversión de ácido graso se reducen o pueden ocurrir reacciones secundarias adversas.

Debido a que la reacción de esterificación convencional de ácido graso usando catalizador se lleva a cabo a baja temperatura de menos de 100 °C y el agua producida durante la reacción de esterificación no puede eliminarse del sistema de reacción, la reacción de esterificación no puede progresar más allá del equilibrio de reacción. Sin embargo, la reacción de esterificación de la presente invención se realiza a una temperatura alta de 250 a 320 °C, por lo que el agua producida durante la reacción de esterificación se puede eliminar continuamente del sistema de reacción junto con el exceso de alcohol. Por consiguiente, la reacción de esterificación de acuerdo con la presente invención progresa más allá del equilibrio de reacción, de modo que la relación de conversión de ácido graso es excelente cerca de la reacción completa. Específicamente, para usar el éster alquílico de ácido graso como biodiésel, el índice total de acidez (mg KOH/g) del éster alquílico de ácido graso debe ser menor que un valor predeterminado. Sin embargo, si el componente de ácido graso sin reaccionar permanece, el índice total de acidez (mg KOH/g) del éster alquílico de ácido graso producido aumenta, y el éster alquílico de ácido graso no puede satisfacer los criterios de calidad para el biodiésel. Dado que el componente de ácido graso sin reaccionar tiene un punto de ebullición similar al del éster metílico del ácido graso, es muy difícil que el componente de ácido graso sin reaccionar se separe por destilación. Por lo tanto, el componente de ácido graso sin reaccionar debe evitarse mediante la reacción de esterificación completa. El procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso según la presente invención muestra más del 99,7 % de relación de conversión del ácido graso en éster alquílico de ácido graso, que satisface los criterios de calidad del índice de acidez total para el biodiésel. Por otro lado, con el procedimiento convencional para preparar éster alquílico de ácido graso usando catalizador, es difícil aumentar la relación de conversión de ácido graso para que sea más del 99,7 %.

En el proceso continuo, el alcohol se introduce en una cantidad de aproximadamente 0,5 a 5 veces en peso, preferiblemente de 1 a 3 veces en peso, con respecto a la cantidad introducida de ácido graso. El tiempo de retención del proceso de reacción total es de 1 a 10 horas, preferiblemente de 3 a 5 horas. Si la cantidad introducida de alcohol se desvía del intervalo mencionado anteriormente, la velocidad de reacción y el rendimiento de la reacción pueden reducirse y ser económicamente indeseables. En el proceso discontinuo, el ácido graso y el alcohol se introducen inicialmente en un reactor, en el que la cantidad de alcohol es de 0,1 a 3 veces en peso con respecto a la cantidad de ácido graso. Cuando la temperatura y la presión del reactor alcanzan una temperatura y presión predeterminadas, se introduce alcohol en el reactor para inducir la reacción principal. En este caso, la cantidad total de alcohol a introducir durante el tiempo total de reacción es de 0,5 a 5 veces en peso, preferiblemente de 1 a 3 veces en peso con respecto a la cantidad de ácido graso. El tiempo de reacción es de 1 a 10 horas, preferiblemente de 3 a 5 horas. Además, en el último período (segunda mitad) de la reacción del proceso continuo o del proceso discontinuo, si la cantidad introducida de alcohol aumenta de 1 a 3 veces, preferiblemente de 1,5 a 3 veces con respecto a la cantidad introducida inicial de alcohol, la relación de conversión de la reacción puede mejorarse adicionalmente.

El reactor de esterificación a modo de ejemplo de la presente divulgación incluye un reactor de tanque de agitado continuo (tipo CSTR) en el que se instala un agitador, un reactor de flujo de tapón (PFR) en el que se monta un deflector para proporcionar un tiempo de retención suficiente, y demás. En un reactor preferible, al menos una pared de compartimentación está instalada en el reactor para dividir el interior del reactor en varios compartimentos. Los reactivos rebosan de forma consecutiva la pared de compartimentación para ser transferidos consecutivamente al compartimiento adyacente, lo que proporciona un tiempo de retención suficiente.

La Figura 3 y la Figura 4 muestran realizaciones preferibles del reactor que pueden usarse como el aparato para preparar éster alquílico de ácido graso. Como se muestra en la Figura 3, el reactor de esterificación incluye el primer reactor (30) para convertir 80 a 90 % del total de ácido graso en éster alquílico de ácido graso y el segundo reactor (40) para convertir el ácido graso restante que no se convirtió en el primer reactor (30) en éster alquílico de ácido graso. Las materias primas, ácido graso (1) y alcohol (2) se introducen en el primer reactor (30) para la primera reacción. El producto (4a) de la primera reacción se extrae a través de la parte inferior del primer reactor (30) y la mezcla (3a) que contiene agua producida en la primera reacción y el exceso de alcohol que no reaccionó en la primera reacción, se extrae en fase gaseosa a través de la parte superior del primer reactor (30). El segundo reactor (40) incluye un cuerpo de reactor (42) y al menos una pared de compartimentación (46a, 46b). Las paredes de compartimentación (46a, 46b) dividen el interior del reactor (40) en dos o más compartimentos (44a, 44b, 44c), en donde las partes superiores de las paredes de compartimentación (46a, 46b) están abiertas de manera que los reactivos se desbordan por encima de las paredes de compartimentación (46a, 46b). Los compartimentos divididos (44a, 44b, 44c) del segundo reactor (40) se pueden formar en el mismo plano y los compartimentos adyacentes (44a, 44b, 44c) se pueden conectar de manera fluida entre sí a través de la parte superior de las paredes de división (46a, 46b). Por consiguiente, cuando el producto (4a) de la primera reacción y el alcohol (2) se introducen en el primer compartimento (44a), y reaccionan suficientemente en el primer compartimento (44a). A medida que aumenta la cantidad introducida del producto (4a), el producto (4a) fluye al segundo compartimento (46b) por encima de la primera pared de compartimentación (44a). En el segundo compartimento (44b), el producto (4a) reacciona nuevamente con alcohol (2) y luego se desborda en el tercer compartimento (44c) por encima de la segunda pared de compartimentación (46b). En el tercer compartimento (44c), el producto (4a) reacciona nuevamente con el alcohol (2) y se convierte en éster alquílico de ácido graso crudo (4). Luego, el éster alquílico de ácido graso crudo (4) se

extrae del segundo reactor (40). En este momento, la mezcla (3a) que contiene agua producida durante la reacción y el alcohol se vacía a través de la parte superior del segundo reactor (40). Además, se pueden instalar agitadores (38, 48) para agitar los reactivos en el primer reactor (30) y en los compartimentos (44a, 44b, 44c) del segundo reactor (40).

5 El reactor de esterificación mostrado en la Figura 4 incluye el primer reactor (30) para convertir del 80 al 90% del total de ácido graso en éster alquílico de ácido graso y el segundo reactor (50) para convertir el ácido graso restante que no se convirtió en el primer reactor (30) en éster alquílico de ácido graso. El primer reactor (30) tiene la misma estructura descrita en la Figura 3. El segundo reactor (50) incluye un cuerpo de reactor (52) y al menos una pared de compartimentación (56a, 56b). Las paredes de compartimentación (56a, 56b) dividen el interior del segundo reactor (50) en dos o más compartimentos (54a, 54b, 54c). Los compartimentos (54a, 54b, 54c) en el segundo reactor (50) están dispuestos en forma de pila vertical, y las paredes de compartimentación (56a, 56b) forman las planchas inferiores de los compartimentos (54a, 54b). Es decir, el primer compartimento (54a) y el segundo compartimento (54b), que se encuentra debajo del primer compartimento (54a), están separados por la primera pared de compartimentación (56a). Un camino de guía de líquido (62) y un camino de guía de gas (64) están instalados en la primera pared de compartimento (56a). El camino de guía de líquido (62) y el camino de guía de gas (64) penetran en la primera pared de compartimentación (56a). Un extremo del camino de guía de líquido (62) está ubicado a la altura correspondiente a la superficie de los reactivos ubicados en el primer compartimento (56a), y el otro extremo del camino de guía de líquido (62) está ubicado a una altura más alta que la superficie de los reactivos ubicados en el segundo compartimento (54b). Un extremo del camino de guía de gas (64) está ubicado a una altura más alta que la superficie del reactivo ubicado en el primer compartimento (54a), y el otro extremo del camino de guía de gas (64) está ubicado a una altura más alta que la superficie del reactivo ubicado en el segundo compartimento (54b). El camino de guía de líquido (62) y el camino de guía de gas (64) se instalan en cada una de las paredes de compartimentación (56a, 56b) de la manera descrita anteriormente. Por lo tanto, los compartimentos adyacentes verticalmente (54a, 54b, 54c) se comunican entre sí a través del camino de guía de líquido (62) y el camino de guía de gas (64) instalados en las paredes de compartimentación (56a, 56b). Como resultado, el producto (4a) de la primera reacción y el alcohol (2) se introducen en el primer compartimento (54a), y reaccionan suficientemente en el primer compartimento (54a). A medida que aumenta la cantidad introducida del producto (4a) de la primera reacción, el producto del primer compartimento (54a) se desborda a través del camino de guía de líquido (62) en el segundo compartimento (54b) para reaccionar con el alcohol (2) introducido en el segundo compartimento (54b) y nuevamente se desborda en el tercer compartimento (54c) a través del camino de guía de líquido (62) instalada en la segunda pared de compartimentación (56b). En el tercer compartimento (54c), el producto del segundo compartimento (54b) reacciona con el alcohol (2) y se convierte en éster alquílico de ácido graso crudo (4). El éster alquílico de ácido graso crudo (4) se extrae del segundo reactor (50). En este momento, la mezcla (3a) que contiene agua producida durante la reacción y el exceso de alcohol se desplaza secuencialmente a los compartimentos superiores (54b, 54a) a través del cambio de guía de gas (64), y finalmente se vacía del segundo reactor (50) a través del parte superior del primer compartimento (54a).

40 Como se describió anteriormente, en la presente invención, del 80 al 90 % del ácido graso total se convierte en éster alquílico de ácido graso en el primer reactor (30), y el ácido graso no convertido restante se convierte en éster alquílico de ácido graso en el segundo reactor (40, 50) mientras atraviesa secuencialmente los compartimentos adyacentes del segundo reactor (40, 50). Por lo tanto, el tiempo de retención del ácido graso puede prolongarse, y la relación de conversión de ácido graso en éster alquílico de ácido graso (eficiencia de reacción de conversión) puede mejorarse.

45 La mayor parte del éster alquílico de ácido graso crudo (4) obtenido por la reacción de esterificación de la presente invención es éster alquílico de ácido graso. Sin embargo, para usar el éster alquílico de ácido graso de la presente invención como combustibles industriales o combustibles biodiesel, los ésteres alquílicos de ácido graso de bajo peso molecular, los ésteres alquílicos de ácido graso de alto peso molecular, los residuos, etc. deben eliminarse del éster alquílico de ácido graso crudo (4). Especialmente para el éster metílico de ácido graso, el éster alquílico de ácido graso que tiene un número de átomos de carbono de parte alifática menor que 14 o mayor que 24 y otras impurezas de bajo peso molecular se deben eliminar para satisfacer los criterios de calidad del biodiesel. Por lo tanto, en la presente invención, el éster alquílico de ácido graso crudo (4) se refina mediante el proceso de destilación en dos etapas. Con referencia a la Figura 1, en la primera sección de refinación (20) de la presente invención, del 1 al 10 % en peso, preferiblemente del 2 al 5 % en peso de una cantidad introducida (alimentación) se elimina a través de la parte superior de una columna de destilación manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación para estar entre 150 y 250 °C, preferiblemente entre 180 y 220 °C en condiciones de vacío de 0,133 a 200 mbar (0,1 a 150 torr), preferiblemente de 0,133 a 53,3 mbar (0,1 a 40 torr). Cuando la cantidad eliminada a través de la parte superior de la columna de destilación es inferior al 1 % en peso de la alimentación, las impurezas que tienen un punto de ebullición bajo no se pueden eliminar suficientemente. Cuando la cantidad eliminada a través de la parte superior de la columna de destilación es más del 10 % en peso de la alimentación, el rendimiento de la destilación se puede reducir. En este caso, la mayoría de las impurezas de bajo punto de ebullición que se eliminan a través de la parte superior de la columna de destilación son éster alquílico de ácido graso de bajo peso molecular. Por lo tanto, las impurezas eliminadas se pueden utilizar directamente como combustibles para calderas, etc., sin proceso adicional. En la segunda sección de refinación (30) de la presente invención, las impurezas de entre 1 y 25 % en peso de la alimentación introducida se dejan para eliminación en la

parte inferior de la columna de destilación, y se extrae el éster alquílico de ácido graso refinado de alta pureza a través de la parte superior de la columna de destilación manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación entre 200 y 300 °C, preferiblemente entre 220 y 280 °C en condiciones de vacío de 0,133 a 200 mbar (0,1 a 150 torr), preferiblemente de 0,133 a 53,3 mbar (0,1 a 40 torr). La cantidad de las impurezas eliminadas (residuo) se puede variar en función con la composición de la materia prima de ácidos grasos. Sin embargo, cuando la cantidad restante en la parte inferior de la columna de destilación es menor del 1 % en peso de la alimentación, la pureza del éster alquílico de ácido graso puede deteriorarse. Cuando la cantidad restante en la parte inferior de la columna de destilación es más del 25% en peso de la alimentación, el rendimiento de la destilación puede verse reducido. En este caso, la mayoría de las impurezas restantes son ésteres alquílicos de ácidos grasos con un número de átomos de carbono de la parte alifática que es mayor que 24. Por lo tanto, las impurezas restantes se pueden usar como combustibles para calderas, etc. El éster alquílico de ácido graso refinado por el procedimiento mencionado anteriormente, específicamente el éster metílico de ácido graso, cumple con todos los criterios de calidad de los biodiésel de este país y de los principales países extranjeros, incluidos Estados Unidos y Europa. Por lo tanto, el éster alquílico de ácido graso de la presente invención se puede usar directamente como biodiesel.

Por otra parte, el agua producida durante la reacción de esterificación de la presente invención se extrae de la sección de reacción (10) junto con el exceso de alcohol que no reacciona en la reacción de esterificación, y la mezcla se separa en la sección de recuperación de alcohol (40). Después de la separación, el agua se transfiere a la planta de eliminación de aguas residuales y el alcohol se recicla a la sección de reacción (10) para su reutilización. La sección de recuperación de alcohol (40) incluye una columna de destilación y sus instalaciones auxiliares. La temperatura de la parte inferior de la columna de destilación de la sección de recuperación de alcohol (40) se controla en función del punto de ebullición del alcohol para destilar el alcohol. El alcohol destilado y reutilizado puede contener de 0 a 10% en peso, específicamente de 0,001 a 10% en peso de agua. Si la cantidad de agua contenida en el alcohol es superior al 10% en peso, la velocidad de esterificación en la sección de reacción (10) puede reducirse. Además, en el caso de usar metanol, usando solo una columna de destilación única, el metanol se puede refinar con una pureza suficientemente alta y se puede reciclar a la sección de reacción (10). En caso de usar alcohol que tenga al menos 2 átomos de carbono, por ejemplo, etanol, el azeótropo alcohol / agua se extrae de la columna de destilación de la sección de recuperación de alcohol (40), se somete a un proceso de deshidratación para eliminar el agua y luego el alcohol sin agua se recicla a la sección de reacción (10).

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

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

La reacción de esterificación se llevó a cabo mediante una reacción en dos etapas utilizando los reactores de la Figura 3. En primer lugar, el primer reactor se controló a una temperatura de 300 °C y una presión de 3 bar. Se introdujeron 1 kg de destilado de ácido graso, que se obtuvo al destilar aceite de palma crudo y 1 kg de metanol en el reactor y la reacción se llevó a cabo durante 2 horas. Luego, la temperatura del segundo reactor se mantuvo igual a la del primer reactor, y la presión se redujo a la presión atmosférica, y la reacción en el segundo reactor se llevó a cabo durante 2 horas. Para la reacción en el segundo reactor, se dividieron 2 kg de metanol (dos veces la primera cantidad de alimentación) por 3, y cada parte dividida se introdujo en cada compartimento (44a, 44b, 44c). El producto de reacción se transfirió a la primera sección de refinación. En la primera sección de refinación, la parte inferior de la columna de destilación se mantuvo a 200 °C y 26,7 mbar (20 torr), y las impurezas que tenían un punto de ebullición bajo en un 3 % en peso de la alimentación introducida se eliminaron por destilación a través de la parte superior de la columna de destilación. El primer producto refinado se transfirió a la segunda sección de refinación. En la segunda sección de refinación, la parte inferior de la columna de destilación se mantuvo a 250 °C y 26,7 mbar (20 torr), y se obtuvo por destilación el éster metílico de ácido graso en un 80 % en peso de la alimentación introducida. Por otra parte, el agua producida en la sección de reacción y el metanol sin reaccionar se transfirieron a la sección de recuperación de alcohol, y el metanol se recuperó por destilación, y el metanol recuperado se recicló y se reutilizó. La relación de conversión para el éster metílico de ácido graso por el procedimiento mencionado anteriormente fue del 99,7 %.

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

La reacción de esterificación se llevó a cabo mediante una reacción de una etapa utilizando un reactor discontinuo. En primer lugar, se introdujeron en el reactor 1 kg de destilado de ácido graso y 0,5 kg de metanol. El reactor se controló a una temperatura de 300 °C y una presión de 3 bar, y se añadió 1 kg de metanol al reactor, y la reacción se llevó a cabo durante 2 horas. Después de eso, la presión del reactor se redujo a la presión atmosférica, y la reacción se llevó a cabo durante 1 hora, mientras se introducían 2 kg de metanol (dos veces la cantidad de la primera alimentación). El producto de reacción se refinó de acuerdo con el procedimiento y las condiciones del Ejemplo 1, y se obtuvo el éster metílico alquílico de ácido graso en un 90 % en peso de la alimentación para la segunda etapa de refinación. Por otra parte, el exceso de metanol sin reaccionar se recuperó y se reutilizó de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, y se eliminó el agua. La relación de conversión para el éster metílico de ácido graso por el procedimiento mencionado anteriormente fue del 99,8 %.

**Efectos ventajosos**

5 Tal como se describió anteriormente, en el procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso según la presente invención, el ácido graso y el alcohol reaccionan a alta temperatura y alta presión, sin catalizador. Por lo tanto, no se requieren los procesos de neutralización, filtrado, lavado y limpieza para eliminar el catalizador. En la presente invención, el éster alquílico de ácido graso de alta pureza se puede obtener mediante procesos de destilación de solo dos etapas, y por lo tanto el proceso total para producir éster alquílico de ácido graso se simplifica y el costo para las instalaciones del proceso y el funcionamiento de las mismas se reduce. Además, la presente invención es económicamente ventajosa ya que se utiliza como materia prima destilado de ácido graso sin valor y/o ácido graso barato. En la presente invención, el subproducto, como la glicerina, no se produce, y el exceso de alcohol se puede recuperar y reutilizar. El procedimiento para preparar el éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente invención puede ser aplicable a un aparato de fabricación a escala industrial, así como a una pequeña escala. Especialmente, el éster metílico de ácido graso preparado de acuerdo con la presente invención se puede usar directamente como el biodiesel sin un proceso adicional.

**Breve descripción de los dibujos**

20 La Figura 1 es un dibujo para mostrar la configuración completa del aparato para preparar éster alquílico de ácido graso de acuerdo con una realización de la presente divulgación.  
La Figura 2 es un dibujo para mostrar una realización de la sección de reacción en la Figura 1.  
La Figura 3 y la Figura 4 son dibujos para mostrar realizaciones del reactor que pueden usarse para un aparato para preparar éster alquílico de ácido graso de acuerdo con la presente divulgación.

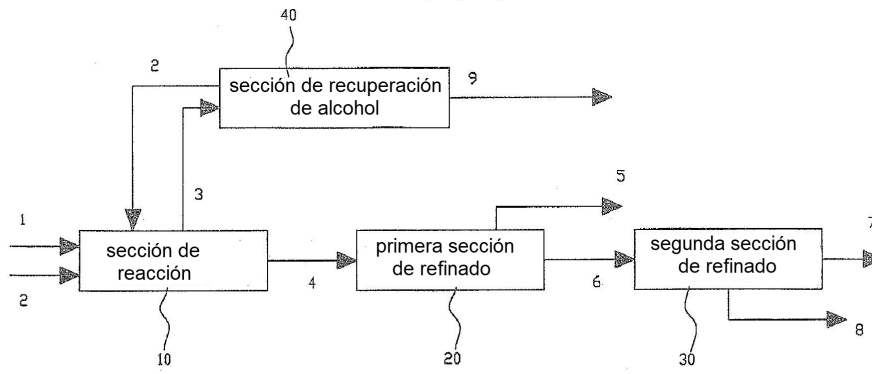
25



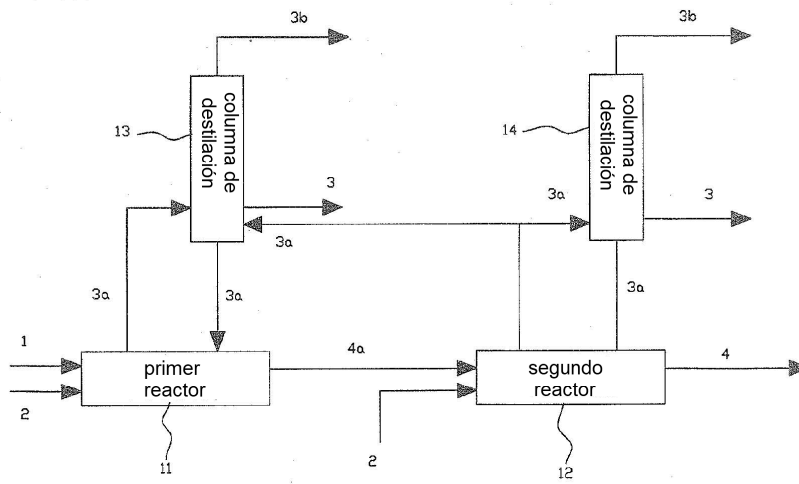
**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiesel, que comprende la etapa de esterificar materia prima de ácido graso con alcohol, a una temperatura de 250 a 320 °C y una presión de presión atmosférica a 10 bar, en donde la reacción de esterificación se lleva a cabo sin usar catalizador, en donde la materia prima de ácido graso, que reacciona con el alcohol, es un destilado de ácido graso que se produce como un subproducto durante el proceso de refinación de aceite vegetal crudo para obtener aceite vegetal refinado, y en donde el destilado de ácido graso contiene de 65 a 95% en peso de ácido graso que tiene un número de átomos de carbono de la parte alifática de 14 a 24, que comprende además las etapas de: en primer lugar, refinar un éster alquílico de ácido graso crudo producido en la etapa de esterificación del ácido graso con alcohol, mediante la alimentación del éster alquílico de ácido graso crudo a una columna de destilación y luego la destilación de las impurezas que tienen un punto de ebullición bajo del éster alquílico de ácido graso crudo, manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación para ser de 150 a 250 °C en condiciones de vacío de 0,133 a 200 mbar (0,1 a 150 torr); y en segundo lugar, refinar el éster alquílico de ácido graso refinado primeramente mediante la alimentación del éster alquílico de ácido graso refinado primeramente a una columna de destilación, manteniendo la temperatura de la parte inferior de la columna de destilación para ser de 200 a 300 °C en condiciones de vacío de 0.133 a 200 mbar (0,1 a 150 torr) para obtener por destilación y eliminación de residuos un ácido graso que tiene un número de átomos de carbono de la parte alifática de 14 a 24.
- 10
- 15
- 20 2. Procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiesel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcohol se introduce en una cantidad de 0,5 a 5 veces en peso con respecto a la cantidad introducida de la materia prima de ácido graso y la presión de reacción para la etapa de esterificación es la presión atmosférica a 5 bar.
- 25 3. Procedimiento para preparar éster alquílico de ácido graso para combustibles biodiesel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el exceso de alcohol que no reacciona en la etapa de esterificación se extrae a través de la parte superior de un reactor con el agua producida durante la etapa de esterificación, y se introduce en una sección de recuperación de alcohol instalada fuera del reactor, y luego se recicla al reactor por destilación.

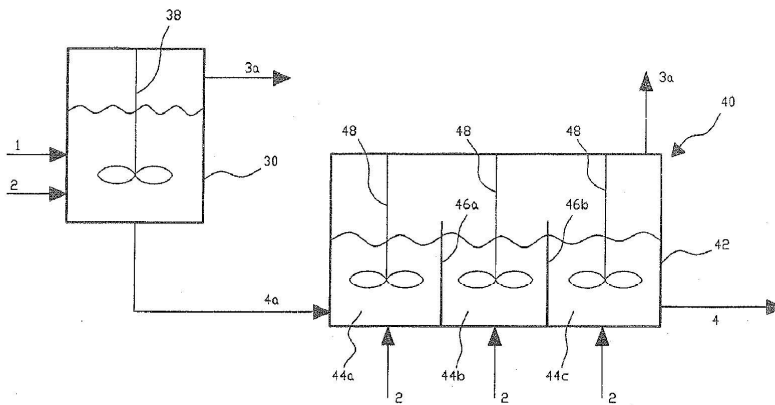
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

