

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 103**

51 Int. Cl.:

C11B 13/02 (2006.01)

C11B 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2016** E 16177219 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019** EP 3112444

54 Título: **Procedimiento de preparación de un aceite ácido combustible procedente de la acidificación de una pasta de neutralización de origen vegetal y/o animal**

30 Prioridad:

01.07.2015 FR 1556202

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

26.12.2019

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24, Cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**HAVIL, PATRICK;
MANSOZ, PHILIPPE;
JULIEN, LAURENT y
BARSİ, PATRICK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 736 103 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 preparación de un aceite ácido combustible procedente de la acidificación de una pasta de neutralización de origen vegetal y/o animal

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un aceite ácido combustible procedente de la biomasa, principalmente procedente de la acidificación de una pasta de neutralización obtenida por un procedimiento de refinado de un aceite vegetal y/o animal. La invención se refiere igualmente a un aceite ácido combustible y al uso de este aceite.

10 El aceite ácido combustible de la presente invención es más particularmente adecuado para uso en instalaciones de combustión que consumen exclusivamente, solos o en mezcla, gas natural, gases de petróleo licuados, fuel doméstico, carbón, fueles pesados y biomasa. El aceite ácido combustible de la invención no es por tanto un carburante.

15 Principalmente, el aceite ácido combustible de la presente invención se puede usar en instalaciones de combustión clasificadas en la Sección 2910 A (y con mayor razón en 2910 B y 2910 C) de la nomenclatura de instalaciones clasificadas para la protección del medio ambiente (nomenclatura ICPE) definida en el Decreto N° 2013-814 del 11 de septiembre de 2013, publicado en el Journal Officiel de la République Française del 13 de septiembre de 2013.

Técnica anterior

20 La industria del refinado de petróleo, al menos en Europa occidental, tiene tendencia a disminuir la producción de fuel pesado, debido a la disminución de la demanda. Esta disminución está relacionada con el paso a fuentes de energía alternativas por parte de los clientes, principalmente gas natural, así como a las restricciones ambientales que tienden a limitar las cantidades de NO_x, SO₂ y polvos emitidos a la atmósfera. Para cumplir con los requisitos reglamentarios más estrictos, las instalaciones de combustión de alta potencia deben recurrir a un fuel libre de nitrógeno, azufre y cenizas o a técnicas de tratamiento de humos, que no es económicamente viable en comparación con otras energías, tales como por ejemplo el gas natural.

25 Además, el fuel pesado generalmente necesita ser almacenado a una temperatura próxima a 50°C con el fin de que sea bombeable y pulverizable a una temperatura comprendida entre 85 y 130°C según la tecnología de los quemadores, en relación con la viscosidad del producto. Estas etapas de calentamiento representan un consumo energético no despreciable.

30 Además, el punto de inflamación del fuel pesado (generalmente comprendido entre 70 y 120°C) próximo a su temperatura de aplicación, puede ocasionar tensiones suplementarias en términos de seguridad (atmósferas explosivas).

Por tanto, existe la necesidad de un combustible de sustitución del fuel pesado que sea menos restrictivo durante su aplicación y que permita cumplir los requisitos cada vez más elevados relativos a las emisiones atmosféricas resultantes de su combustión.

35 Existen composiciones combustibles a base de fuel pesado y de productos elaborados a partir de la biomasa, tal como por ejemplo las composiciones combustibles elaboradas por la sociedad solicitante y descritas en los documentos WO2013/098524 y WO2014/102492. Las composiciones combustibles descritas en el documento WO2013/098524 son una mezcla de fuel pesado y un aceite de tall o un aceite de neutralización (composición de ácidos grasos neutralizados por una base y luego acidificados), permitiendo el aceite de tall y el aceite de neutralización estabilizar la composición combustible. Las composiciones descritas en el documento
40 WO2014/102492 son mezclas de una pasta de neutralización y un combustible pesado de origen petrolífero. Sin embargo, estas diferentes composiciones combustibles no proceden completamente de la biomasa.

45 Existe la necesidad de un combustible de sustitución del fuel pesado que sea menos restrictivo durante su aplicación, que permita cumplir los requisitos cada vez más elevados relativos a las emisiones atmosféricas resultantes de su combustión y que sea completamente obtenido de la biomasa.

50 El documento US2011/0203168A1 describe la fabricación de composiciones de aceites que contienen triglicéridos y carburantes utilizando microorganismos particulares. La composición de aceites se obtiene cultivando estos microorganismos en presencia de una fuente de carbono. Por tanto, la composición de aceites no se obtiene del refinado químico de un aceite vegetal o animal, sino que es producida por microorganismos. Además, este documento menciona la fabricación de carburantes (biodiésel) por transesterificación del aceite producido por los microorganismos. Estos carburantes están compuestos por tanto de ésteres alquílicos de ácidos grasos de C₁₄-C₁₈ y no incluyen ácidos grasos libres.

El documento CA2541327A1 describe un procedimiento de purificación de biodiésel con ayuda de materiales adsorbentes. Este biodiésel se produce por reacción de los triglicéridos con un alcohol con el fin de formar ésteres

de ácidos grasos. El procedimiento de purificación del carburante así obtenido permite eliminar principalmente jabones, mono- y di-glicéridos así como triglicéridos polimerizados. El biodiésel descrito no incluye por tanto ácidos grasos libres.

Breve resumen de la invención

- 5 La sociedad solicitante propone un procedimiento de preparación de un combustible, principalmente un combustible líquido, procedente de la biomasa que puede sustituir a un fuel, principalmente para ser quemado en una caldera industrial o un horno industrial en lugar de un fuel.

Un primer objeto de la invención se refiere así a un procedimiento de preparación de un combustible procedente de la biomasa según la reivindicación 1.

- 10 Ventajosamente, la etapa b) puede permitir además reducir igualmente el contenido de metales alcalinos distintos del sodio, principalmente a un valor inferior o igual a 1 mg/kg.

El aceite ácido proporcionado en la etapa a) se define como el obtenido de la acidificación de una pasta de neutralización.

- 15 Los aceites ácidos presentan así naturalmente contenidos bajos pero variables de azufre y nitrógeno, por lo que su combustión produce bajas emisiones de SO₂ y NO_x. Sin embargo, es necesario disminuir el contenido de sulfato (por lo tanto de azufre) con el fin de limitar las emisiones de partículas. Su contenido de agua y cenizas es sin embargo importante y conduce, por una parte, a una disminución del rendimiento de combustión y por otra parte a emisiones de partículas que no cumplen los requisitos medioambientales.

- 20 El procedimiento según la invención permite obtener un aceite ácido combustible, constituyendo el combustible derivado de la biomasa de la presente invención, que presenta un buen poder calorífico y que puede ser quemado produciendo bajas emisiones de contaminantes atmosféricos. Por lo tanto, puede sustituir a un carburante de tipo fuel pesado.

La invención permite así obtener un combustible derivado únicamente de la biomasa, es decir las pastas de neutralización, cuyas emisiones cumplen las elevadas restricciones medioambientales.

- 25 Además, a pesar de las composiciones variables de los aceites ácidos en función de su origen (principalmente en función de la naturaleza del aceite vegetal y/o animal del que proceden y de la calidad de este aceite), el procedimiento según la presente invención permite obtener un combustible que presenta características constantes en términos de emisiones de contaminantes atmosféricos, garantizando el uso del combustible en las instalaciones de combustión que utilizan habitualmente un fuel pesado o los otros tipos de combustible mencionados anteriormente (principalmente las instalaciones clasificadas según los tipos 2910A, 2910B, 2910C nomenclatura ICPE).

- 30 Otro objeto de la invención se refiere a un aceite ácido combustible, procedente de la acidificación de una pasta de neutralización obtenida por un procedimiento de refinado por saponificación de un aceite vegetal y/o animal, según la reivindicación 8.

- 35 Según formas ventajosas, el contenido de cenizas puede ser inferior o igual a 0,04% en peso.

Ventajosamente, el aceite ácido combustible según la invención puede comprender además un contenido de metales alcalinos distintos del sodio inferior o igual a 1 mg/kg.

El aceite ácido combustible según la invención presenta un contenido de agua inferior o igual al 1% en peso, ventajosamente inferior o igual al 0,8% en peso, en particular de 0,1% a 0,7% en peso.

- 40 Ventajosamente, el aceite ácido combustible según la invención puede presentar un punto de inflamación superior o igual a 200°C (medido según la norma NF EN ISO 2719 por medio de un aparato denominado de tipo Pensky Martens). Un elevado punto de inflamación permite reducir las restricciones de seguridad asociadas al almacenamiento con relación a un fuel pesado que presenta un punto de inflamación más bajo. Esto da como resultado costes de aplicación menos elevados y una aplicación más fácil.

- 45 Dicho aceite ácido combustible se puede obtener directamente por el procedimiento según la invención.

Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de combustión de un combustible en una instalación de combustión, principalmente del tipo 2910A o 2910B o 2910C según la nomenclatura ICPE, en la que se quema como combustible un aceite ácido combustible directamente obtenido por el procedimiento según la invención o un aceite ácido combustible según la invención.

- 50 **Descripción detallada de la invención**

Etapa a) de suministro de un aceite ácido

El aceite ácido suministrado en la etapa a) procede del refinado de uno o varios aceites elegidos entre un aceite vegetal y/o un aceite animal.

5 Se trata principalmente de un aceite procedente de la acidificación de una pasta de neutralización, obteniéndose esta pasta de neutralización del refinado de uno o varios aceites elegidos entre un aceite vegetal y/o un aceite animal. La pasta de neutralización se obtiene preferiblemente del refinado químico de uno o varios aceites vegetales.

Un aceite ácido se puede definir como composiciones de ácidos grasos neutralizados por una base y luego acidificados.

10 Ventajosamente, los ácidos grasos provienen directamente de la saponificación de un aceite vegetal y/o animal, tal como, sin limitación, un aceite de girasol, de soja, de colza, de palma, de coco, de cacahuete, de oliva, un aceite de pescado, y que comprende típicamente en su gran mayoría cadenas carbonadas de C₁₆-C₁₈, saturadas o insaturadas, entre las cuales se prefieren cadenas carbonadas insaturadas de C₁₈. Los aceites vegetales comprenden habitualmente ácido palmítico, oleico, linoleico y otros ácidos en cantidades más pequeñas. Las composiciones de ácidos grasos neutralizadas por una base son típicamente pastas de neutralización.

Típicamente, un aceite ácido contiene de 30 a 70% en peso de ácidos grasos.

15 El aceite ácido suministrado en la etapa a) presenta un contenido de agua inferior o igual a 1% en peso, o incluso inferior o igual a 0,8% en peso, en particular de 0,1% a 0,7% en peso.

20 La etapa a) puede comprender principalmente el suministro de un aceite ácido procedente del refinado de uno o varios aceites elegidos entre un aceite vegetal y/o un aceite animal, que tiene un contenido de agua inferior o igual a 3% en peso pero superior a 1% en peso, seguido de una etapa de centrifugación que permite obtener un contenido de agua inferior o igual a 1% en peso, incluso inferior o igual a 0,8% en peso, en particular de 0,1% a 0,7% en peso.

Según la invención, la etapa a) de suministro de un aceite ácido comprende:

25 a1) una etapa de extracción de los ácidos grasos presentes en una pasta de neutralización procedente de la saponificación de uno o varios aceites elegidos entre un aceite vegetal y/o un aceite animal, realizándose esta etapa de extracción en un medio ácido en condiciones eficaces para formar una fase acuosa y una fase orgánica que comprende dichos ácidos grasos,

a2) una etapa de separación durante la cual se separa dicha fase orgánica previamente formada y se recupera.

La fase orgánica recuperada en la etapa a2) constituye un aceite ácido que presenta generalmente un contenido de agua inferior o igual a 3% en peso.

30 Pasta de neutralización utilizada durante la etapa a1)

La pasta de neutralización tratada en la etapa a1) puede ser una mezcla de pastas de neutralización procedentes del refinado de diferentes aceites o puede ser una pasta de neutralización procedente del refinado de un solo aceite. Este refinado es preferentemente químico.

35 Dichas pastas de neutralización provienen, principalmente de manera directa, de la saponificación de un aceite vegetal y/o un aceite animal. En general, esta saponificación se realiza añadiendo una base, generalmente sosa, y permite eliminar los ácidos grasos libres presentes en el aceite, que se encuentran en la pasta de neutralización (en inglés « *soapstock* ») en forma de sales alcalinas de ácidos grasos. Antes de esta saponificación, el aceite vegetal y/o animal puede experimentar una operación de desengomado o desmucilagínación que tiene como objetivo eliminar los fosfolípidos, lecitinas, complejos de azúcares y otras impurezas. La separación del aceite y la pasta de neutralización resultante de la saponificación se puede realizar por centrifugación.

40 Las pastas de neutralización comprenden así esencialmente ácidos grasos neutralizados por una base. Típicamente comprenden de 30 a 70% en peso de ácidos grasos.

45 Además de los ácidos grasos neutralizados por una base, las pastas de neutralización pueden contener, dependiendo de su origen y la calidad de la saponificación, fosfolípidos o mono-, di- o tri-glicéridos sin reaccionar. Habitualmente, los ácidos grasos tienen cadenas carbonadas de C₁₂-C₂₄, preferiblemente de C₁₆-C₂₀ o mejor de C₁₆-C₁₈.

50 Una pasta de neutralización es, por tanto, un producto procedente de la biomasa. Las ventajas asociadas a dichas pastas de neutralización residen, por una parte, en su bajo coste de aplicación y, por otra parte, en la ausencia de sustancias tóxicas indeseables, tales como plaguicidas, aflatoxinas, metales pesados, precursores de dioxinas y furanos, PCB y nitritos.

Sin embargo, el contenido de agua de estas pastas de neutralización es prohibitivo en cuanto a su uso solo como combustible. De hecho, dichas pastas pueden contener proporciones importantes de agua que proceden de la

reacción de saponificación o de la adición de agua para la fluidificación en el proceso industrial. Típicamente, la fase acuosa representa al menos el 50% de la masa de la pasta de neutralización. Otra dificultad está relacionada con el hecho de que se trata según sea el caso de emulsiones, que conviene tratar de forma específica.

5 El uso como combustible necesita en consecuencia aplicar métodos para eliminar esta agua y otros residuos sólidos o líquidos viscosos no deseados.

Etapa a1) de extracción

10 La etapa a1) de extracción del procedimiento según la invención tiene como función extraer los ácidos grasos contenidos en la pasta de neutralización. Esta extracción se realiza en medio ácido en condiciones eficaces para formar una fase acuosa y una fase orgánica que comprende los ácidos grasos contenidos inicialmente en la pasta de neutralización.

Esta fase orgánica que comprende los ácidos grasos se denomina generalmente « aceite ácido » o incluso « aceite de neutralización ».

El ácido utilizado para extraer los ácidos grasos presentes en la pasta de neutralización en forma de sales es generalmente un ácido inorgánico, tal como por ejemplo ácido sulfúrico, ácido fosfórico o ácido clorhídrico.

15 Se prefiere sin embargo el ácido sulfúrico, porque permite una mejor extracción de los ácidos grasos a un coste económico favorable.

La extracción se realiza generalmente bajo calentamiento, a una temperatura comprendida entre 70 y 100°C (ambas incluidas), preferiblemente entre 80 y 90°C (ambas incluidas).

20 Con el fin de obtener una buena extracción de ácidos grasos, se mantiene preferiblemente un pH ácido durante el tiempo de reacción, por ejemplo, un pH inferior o igual a 6, preferiblemente inferior o igual a 4.

El tiempo de reacción se elige para permitir una extracción de todos los ácidos grasos. Por ejemplo, de 1 hora a 12 horas, en función de la geometría del reactor, de la naturaleza y de la composición de la carga que se ha de tratar.

La extracción se realiza preferiblemente con agitación.

De este modo se obtiene la formación de una fase acuosa y una fase orgánica que contiene los ácidos grasos.

25 Etapa a2) de separación

Durante esta etapa, se separa la fase orgánica formada durante la etapa a1) de la fase acuosa. En otras palabras, se aísla el aceite ácido que posteriormente se someterá a la etapa b) del procedimiento según la invención, opcionalmente después de una etapa a3) de centrifugación cuando su contenido de agua es superior a 1% pero inferior o igual a 3%.

30 Esta separación se puede realizar por destilación, decantación o incluso centrifugación. Esta etapa se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado, conocido y comercialmente disponible.

Ventajosamente, esta separación se realiza por decantación, seguida de una eliminación de la fase acuosa. La decantación depende de la diferencia de densidad de los líquidos y de su viscosidad, parámetros que se pueden modificar de una manera conocida por los expertos en la técnica si es necesario para favorecer la separación.

35 Ventajosamente, se puede realizar una filtración a 150 µm del aceite ácido antes de cualquier etapa posterior.

Etapa de centrifugación

Cuando el contenido de agua del aceite ácido es inferior o igual a 3% en peso, pero superior a 1% en peso, el aceite ácido se puede someter ventajosamente a una centrifugación previa a la etapa b). Un objetivo de esta centrifugación es disminuir el contenido de agua del aceite ácido.

40 La centrifugación se realiza ventajosamente de un aceite ácido obtenido en las etapas a1) y a2) descritas anteriormente.

Esta operación de centrifugación permite obtener un aceite ácido que presenta muy ventajosamente un contenido de agua inferior o igual a 1% en peso, o incluso inferior o igual a 0,8% en peso, en particular de 0,1% a 0,7% en peso.

45 Además de eliminar el agua, recuperada en una fase acuosa, la centrifugación permite igualmente la eliminación de una parte de los residuos sólidos en suspensión.

La etapa de centrifugación presenta la ventaja de una realización simplificada, evitando recurrir a métodos complejos de separación química, tales como destilación, que pueden ser restrictivos en términos de precauciones y corrosión no deseables y costosas.

La etapa de centrifugación puede ser ventajosamente una centrifugación trifásica.

5 Sin embargo, la etapa de centrifugación puede ser en sí misma una combinación de etapas, en particular comprender una primera etapa de centrifugación de tipo bifásico, que permite separar los materiales sólidos en suspensión en forma de lodos, acoplada a una segunda etapa de centrifugación trifásica, que separe la fase orgánica, la fase acuosa purificada y los materiales sólidos en suspensión residuales de la primera centrifugación. Esta etapa se puede realizar en cualquier dispositivo adecuado, conocido y comercialmente disponible.

Habitualmente, la centrifugación se puede realizar con velocidades de 4000 - 6000 rpm.

10 La duración de la centrifugación depende de la naturaleza de las especies que se han de separar, de su coeficiente de reparto, de la diferencia de densidad entre la fase acuosa, la fase orgánica oleosa y las partículas, del tamaño de las partículas, de la tensión superficial de las especies que se han de separar, de la temperatura y de la velocidad de centrifugación. La duración de separación (denominada tiempo de permanencia) es por tanto adaptada caso por caso por los expertos en la técnica por medios convencionales de medición y control.

Etapa b) de reducción del contenido de cenizas, azufre, calcio, fósforo, sodio y eventualmente de metales alcalinos distintos del sodio

15 Durante esta etapa b), se reduce el contenido de cenizas, azufre, calcio, fósforo, sodio y eventualmente de metales alcalinos distintos del sodio, del aceite ácido suministrado en la etapa a) por medio de una o varias sub-etapas de filtración y/o precipitación.

Esta etapa b) se puede realizar en cualquier dispositivo apropiado, conocido y comercialmente disponible.

20 La filtración se puede realizar por tanto por medio de un filtro prensa o de un filtro de cartucho o de una membrana filtrante o puede ser una ultrafiltración, una nanofiltración o incluso una filtración por ósmosis inversa.

La etapa b) puede comprender ventajosamente al menos una etapa de filtración efectuada con ayuda de al menos un pase a través de un filtro de celulosa. Dicho filtro de celulosa puede permitir la mejora de la eficacia de la filtración evitando la obstrucción.

25 La etapa de precipitación se puede realizar ventajosamente en condiciones eficaces para precipitar los sulfatos presentes en el aceite ácido. Estos sulfatos pueden provenir de la saponificación del aceite y/o de la extracción con ácido de los ácidos grasos.

Sin querer estar limitado por ninguna teoría, la precipitación de sulfatos parece estar asociada a la precipitación de calcio, fósforo, sodio y eventualmente metales alcalinos distintos del sodio, lo que tiene por efecto disminuir el contenido de cenizas del producto.

30 En general, las condiciones de realización de la precipitación serán determinadas por los expertos en la técnica por medios convencionales en función de las especies que se han de precipitar.

La precipitación de los sulfatos se puede realizar principalmente por adición de iones Ca^{2+} , por ejemplo, en forma de CaCl_2 (cloruro de calcio).

35 La elección y el número de estas sub-etapas podrán ser determinados fácilmente por el experto en la técnica controlando el contenido de cenizas, azufre, calcio, fósforo y sodio de la fase orgánica final, que constituye el aceite ácido combustible según la invención.

En un modo de realización, la etapa b) puede comprender al menos dos etapas de filtración sucesivas con filtros con una abertura de la malla cada vez menor. A modo de ejemplo, las filtraciones se pueden efectuar por medio de un primer filtro de 20 a 30 μm y de un segundo filtro de 0,5 a 1,5 μm .

40 En otro modo de realización, la etapa b) puede comprender una etapa de filtración seguida de una etapa de precipitación, principalmente de sulfatos.

Eventualmente, estas etapas de filtración y precipitación pueden estar precedidas o seguidas de una o varias etapas de filtración, incluso de una o varias etapas de precipitación. Ventajosamente, la última etapa puede ser una etapa de filtración.

45 El procedimiento puede comprender una sucesión de filtraciones por medio de filtros de mallas decrecientes para alcanzar el objetivo final, por ejemplo, desde 200 μm hasta 25 μm . Ventajosamente, la última etapa de filtración se realiza entonces por medio de un filtro que presente una abertura de mallas de 0,5 a 1,5 μm .

Gracias a esta etapa b), es posible obtener un aceite ácido que constituye un aceite ácido combustible final que presenta contenidos muy ventajosos de:

50 • cenizas inferior o igual a 0,1%, idealmente inferior a 0,05% en peso,

- azufre inferior o igual a 150 mg/kg, preferiblemente inferior a 100 mg/kg,
- calcio inferior o igual a 5 mg/kg, preferiblemente inferior a 1 mg/kg,
- fósforo inferior o igual a 150 mg/kg,
- sodio inferior o igual a 10 mg/kg, preferiblemente inferior a 1 mg/kg,

5 y eventualmente un contenido de metales alcalinos distintos del sodio inferior o igual a 1 mg/kg.

El contenido de cenizas se podrá medir según la norma NF EN ISO 6245.

El contenido de azufre se podrá medir según la norma NF EN ISO 20846.

El contenido de calcio se podrá medir según la norma NF T 60106.

El contenido de fósforo se podrá medir según la norma NF T 60106.

10 El contenido de sodio se podrá medir según la norma NF T 60106.

El contenido de metales alcalinos distintos del sodio se podrá medir según la norma NF T 60106.

Se observará que el procedimiento según la invención puede permitir obtener aceites cuyos contenidos de cenizas, azufre, calcio, fósforo, sodio y eventualmente metales alcalinos distintos del sodio son muy inferiores a los umbrales antes citados, incluso nulos o casi nulos e indetectables por los medios habituales de cuantificación.

15 Además, el aceite ácido de combustible final presenta un contenido de agua inferior o igual a 1%, incluso inferior o igual a 0,8%, en particular de 0,1% a 0,7% en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

20 La Tabla 1 recoge algunas características físico-químicas típicas de un aceite ácido y de un fuel pesado de muy bajo contenido de azufre (MBCA) (fuel pesado sin aditivos), así como las especificaciones impuestas por la CSR 500 para un fuel pesado. Estas especificaciones están establecidas por la *Chambre Syndicale du Raffinage* en Francia.

La etapa a) del procedimiento según la invención puede proporcionar principalmente un aceite ácido que presenta características tales como las mostradas en la Tabla 1. Se observará que un aceite ácido típico cumple con las especificaciones CSR 500.

25 Tabla 1

	Aceite ácido	Fuel pesado MBCA	Especificaciones CSR 500	Unidad
Viscosidad a 100°C - NF EN ISO 3104	5 a 10		<40	cSt
Contenido de azufre - NF EN ISO 20846	<0,01		<1	% en peso
Punto de inflamación - NF EN ISO 2719	>200		>70	°C
Contenido de agua - NF EN ISO 12937	<1		<0,6	% en peso
Contenido de insolubles - NFM 07-063	<0,05	<0,25		% en peso

Ejemplo 2: Ensayo piloto de combustión

30 Este ensayo piloto se llevó a cabo en un aceite decantado, pero que no había sido sometido a centrifugación ni filtración/precipitación. En otras palabras, el aceite ensayado corresponde a un aceite ácido que tiene un contenido de agua inferior o igual al 3% en peso.

Obtención del aceite ácido

Una pasta de neutralización fue sometida al tratamiento siguiente:

- 5 a1) inyección de 120 L de ácido sulfúrico al 97% en un reactor que contenía 4000 kg de pasta de neutralización, donde la temperatura era de 80 a 90°C. El tiempo de reacción fue 24 horas bajo control continuo del pH con el fin mantener el pH en un valor inferior a 4
- a2) decantación de la fase acuosa y de la fase orgánica formadas durante la etapa a1) y luego eliminación de la fase acuosa.

Se obtuvo un aceite ácido (Muestra A) que no fue sometido a un tratamiento posterior, tal como una centrifugación y una precipitación/filtración.

- 10 Le tabla 2 presenta las características de este aceite ácido (Muestra A) en comparación con las de un fuel pesado de muy bajo contenido de azufre (MBCA) (Muestra B, fuel pesado MBCA sin aditivos) y de un combustible líquido según la invención (Muestra D).

El combustible líquido según la invención (muestra D) se preparó según la metodología descrita en el Ejemplo 4 a partir de pastas de neutralización obtenidas esencialmente a partir de aceites de colza, de soja y de girasol.

- 15 Tabla 2:

Muestra	A	B	D	Unidad
Densidad a 15°C - NF EN ISO 3675	924,7	999,9	916	kg/m ³
Viscosidad a 100°C - NF EN ISO 3104	7,614	32,67	6	cSt
Punto de inflamación - NF EN ISO 2719	>200	96,5	>200	°C
PCI (*)	35,895	40,42	35,4	MJ/kg
Contenido de agua - NF EN ISO 12937	2,6	0,05	0,73	% en peso
Contenido de azufre - NF EN ISO 20846	<0,1	0,68	0,005	% en peso
Contenido de nitrógeno - ATSM D 3228	0,11	0,49	0,02	% en peso
Contenido de cenizas NF EN ISO 6245	0,819	0,032	0,027	% en peso
Contenido de sodio - NF T 60106	4746	3	33	mg/kg
Contenido de calcio - NF T 60106	129	4	3	mg/kg
Contenido de fósforo - NF T 60106	248	1	26	mg/kg
Residuo Conradson - NF EN ISO 10370, ASTM D 4530	0,82	16,41		% en peso
Contenido de insolubles - NFM 07-063	<0,01	0,43		% en peso

(*) Medición realizada según el método de la Union Française des Industries Pérolière (UFIP) y la Association Technique Energie Environnement (ATEE).

Ensayo de combustión

- 20 Cada combustible (muestras A, B y D) se quemó por separado en una caldera de tubos de humos de 1 MW, 1 quemador con pulverización mecánica sin asistencia. Los humos se analizaron por medio de analizadores colocados en los humos de combustión (analizadores colocados en los conductos de evacuación).

La Tabla 3 siguiente recoge las condiciones de combustión de este ensayo, así como las emisiones medidas.

Tabla 3

Muestra	A	B	D	
Temperatura de cebado	40	65	40	°C
Presión de cebado	2	2	2	bares
Temperatura de pulverización	60	136	75	°C
Presión de pulverización	30	30	30	bares
Rendimiento de combustión	94,4	95,5	94,2	%
Emisión de CO - NF EN 15058	0	6	0	mg/m ³ (n)
Emisiones de SO ₂ - NF EN 14791	0	1511	7	mg/m ³ (n)
Emisiones de NO _x - NF EN 14792	197	631	140	mg/m ³ (n)
Emisiones de polvos - NF EN 13284-1	252	102	8	mg/m ³ (n)

m³(n): metros cúbicos normales, medidos a P=101,3 kPa y T= 273K

5 Se observará que los rendimientos de combustión de la muestra A y del fuel pesado son sustancialmente equivalentes, mostrando que un aceite ácido se puede sustituir por un fuel pesado en una instalación de combustión. Además, la temperatura de pulverización y la temperatura de cebado son inferiores para el aceite ácido, tratado (Muestra D) o no (Muestra A), por lo que el consumo energético total de la instalación es reducido respecto a la combustión de un fuel pesado. El empleo del aceite ácido es también más sencillo.

10 Debido a la naturaleza de un aceite ácido, las emisiones de NO_x y SO₂ son nulas o muy bajas. Por el contrario, la emisión de polvos de un aceite ácido es mayor que para un fuel pesado y no permite cumplir con las restricciones reglamentarias relacionadas con las emisiones de las instalaciones de combustión, (siendo el valor límite de exposición (VLE) para polvos entre 20 y 50 mg/m³). El combustible según la invención cumple estas restricciones, con emisiones aún más bajas de NO_x.

Ejemplo 3: Ensayo de combustión industrial

15 Análisis de combustibles

Las características físico-químicas de los combustibles ensayados figuran en la tabla 4.

Al contrario que en el ensayo piloto, el fuel pesado (Muestra C) es un fuel pesado MBCA aditivado con un aditivo de combustión que tiene por efecto disminuir las emisiones de polvos.

Tabla 4:

Muestra	A	C	D	
Densidad a 15°C - NF EN ISO 3675	924,7	986	916	kg/m ³
Viscosidad a 100°C - NF EN ISO 3104	7,614	29,5	6	cSt
Punto de inflamación - NF EN ISO 2719	>200	124,5	>200	°C
PCI (*)	35,895	40,66	35,4	MJ/kg
Contenido de agua - NF EN ISO 12937	2,6	0,1	0,73	% en peso

ES 2 736 103 T3

Muestra	A	C	D	
Contenido de azufre - NF EN ISO 20846	<0,1	0,9	0,005	% en peso
Contenido de nitrógeno - ATSM D 3228	0,11	0,43	0,02	% en peso
Contenido de cenizas - NF EN ISO 6245	0,819	0,039	0,027	% en peso
Contenido de sodio - NFT 60106	4746	32	33	mg/kg
Contenido de calcio - NFT 60106	129	9	3	mg/kg
Contenido fósforo - NFT 60106	248	1	26	mg/kg

(*) Medición realizada según el método de la Union Française des Industries Pétrolière (UFIP) y la Association Technique Energie Environnement (ATEE).

Ensayo de combustión industrial

- 5 Las muestras A y C se quemaron en una caldera de tubos de agua de 39 MW, que comprendía 3 quemadores con pulverización mecánica con asistencia por vapor. La muestra D se quemó en una caldera de tubos de agua de 52 MW, que comprendía 4 quemadores con pulverización mecánica con asistencia por aire.

Los combustibles se quemaron entre otros combustibles: el ensuciamiento de la caldera antes de cada uno de los ensayos de combustión podía por tanto ser diferente.

Las condiciones de combustión y las emisiones medidas se recogen en la tabla 5.

- 10 Tabla 5

Muestra	A	C	D	
Presión del combustible	2,3	2,3	12,1	bares
Presión del fluido de asistencia	3,4	3,4	9,4	bares
Temperatura de pulverización	78	130	45	°C
Rendimiento de combustión	86,8	89,8	89	%
Emisión de CO - NF EN 15058	2,4	1,6	41	mg/m ³ (n)
Emisiones de SO ₂ - NF EN 14791	50	1495	38	mg/m ³ (n)
Emisiones de NO _x - NF EN 14792	247	648	188	mg/m ³ (n)
Emisiones de polvo - NF EN 13284-1	423	45	21	mg/m ³ (n)
Cd (*)	0,0018	0,004	0,00064	mg/m ³ (n)
Hg - NF EN 13211	0,0018	0,0008	0,0002	mg/m ³ (n)
TI (*)	0,0018	0,008	0	mg/m ³ (n)
Cd+Hg+TI (*)	0,0053	0,014	0,00083	mg/m ³ (n)
As (*)	0,0028	0,16	0,0034	mg/m ³ (n)

ES 2 736 103 T3

Muestra	A	C	D	
As+Se+Te (*)	0,0063	0,033	0,00356	mg/m ³ (n)
Pb (*)	0,007	0,02	0,0137	mg/m ³ (n)
Sb+Cr+Co+Cu+Sn+Mn+Ni+V+Zn (*)	0,999	2,1	0,632	mg/m ³ (n)

m³(n): metros cúbicos normales, medidos a P=101,3kPa y T=273K

(*) NF EN 14385

5 Aunque los rendimientos no sean directamente comparables debido a un ensuciamiento potencialmente diferente de la caldera antes de la combustión de las Muestras A y C, se observa un rendimiento de combustión aceptable para el aceite ácido, para una temperatura de inyección muy inferior respecto al fuel pesado.

Se observará que el fuel pesado no cumple con el Valor Límite de Emisión de NO_x: 450 mg/m³(n) impuesto por las regulaciones.

Las emisiones de polvos del aceite ácido son muy importantes y no respetan los límites de las diferentes legislaciones.

10 Principalmente, las emisiones de polvos son muy superiores al VLE de 50 mg/m³. Para poder quemar un aceite ácido de este tipo, la instalación de combustión debería estar equipada con un tratamiento de humos, tal como un electrofiltro.

Sin querer estar vinculado a ninguna teoría, se supone que las emisiones de polvos se deben a los contenidos elevados en el aceite ácido de cenizas, calcio, sodio y eventualmente de fósforo.

15 La combustión de la muestra D según la invención muestra la obtención de un buen rendimiento de combustión y una baja emisión de polvos.

Se debe tener en cuenta que la combustión de un fuel pesado sin aditivos en una caldera, tal como en la que se quemó la muestra D requeriría el uso de un tratamiento de humos para cumplir los VLE.

20 Las especificaciones de VLE vigentes en Francia en 2016 se muestran en las tablas 6 y 7 a continuación. Se observa que estos valores se respetan durante la combustión de la muestra D, sin ningún tratamiento de los humos producidos.

25 La Tabla 6 recoge las especificaciones requeridas para los combustibles líquidos distintos del fuel doméstico, tales como los que figuran en el Decreto de 26/08/13 que modifica el Decreto de 25 de julio de 1997 sobre los requisitos generales aplicables a las instalaciones clasificadas para la protección del medioambiente sometidas a declaración en la Sección N° 2910 (Combustión).

La Tabla 7 recoge las especificaciones requeridas para los combustibles líquidos distintos del fuel doméstico, tales como los que figuran en el Decreto de 26/08/13 relativo a las instalaciones de combustión de una potencia superior o igual a 20 MW, sometidas autorización en el título de la Sección 2910 y de la Sección 2931.

Tabla 6

Potencia de la instalación	P < 10 MW	P ≥ 10 MW
Óxidos de azufre en equivalente de SO ₂ (mg/Nm ³)	1700	
Óxidos de nitrógeno en equivalente de NO ₂ (mg/Nm ³)	550	450
Polvos (mg/Nm ³)	50	

30

Tabla 7

Potencia de la instalación	P < 50 MW	50 ≤ P < 100 MW
SO ₂ (mg/Nm ³)	1700	350
NO _x (mg/Nm ³)	450(*)	400
Polvos (mg/Nm ³)	50	30

(*) Caldera de tubos de agua

Ejemplo 4: Características de combustibles líquidos obtenidos según el procedimiento de la invención.

Obtención de combustibles líquidos

Una pasta de neutralización fue sometida al tratamiento siguiente:

- 5 a1) inyección de 120 L de ácido sulfúrico al 97% en un reactor que contenía 4000 kg de pasta de neutralización, donde la temperatura era 80 a 90°C. El tiempo de reacción, con agitación para asegurar un mezclamiento homogéneo, fue 24 horas, bajo control continuo del pH con el fin mantener el pH en un valor inferior a 4,
- a2) decantación de la fase acuosa y de la fase orgánica formadas durante la etapa a1) y luego eliminación de la fase acuosa,
- 10 a3) centrifugación a 5000 vueltas·min⁻¹ durante 5 minutos utilizando un aparato de centrifugación Alpha Laval®, seguido de la eliminación de la fase acuosa,
- b) primera filtración en un filtro de papel de 25 μm seguida de una segunda filtración en un filtro de celulosa de 0,9 μm, efectuándose las dos filtraciones en serie con un caudal de una tonelada/hora.

- 15 Las características de los combustibles así obtenidos se recogen en la tabla 8. La muestra D se preparó a partir de pastas de neutralización obtenidas esencialmente a partir de aceites de colza, de soja y de girasol, la muestra E se preparó a partir de pasta de neutralización obtenida esencialmente a partir de aceite de colza.

Tabla 8

	Norma	D	E	Unidad
Densidad a 15°C	NF EN ISO 3675	916	918,2	kg/m ³
Viscosidad a 50°C	NF EN ISO 3104	19,05	21,09	cSt
Punto de inflamación	NF EN ISO 2719	>200	>200	°C
PCI (*)		35,4	36,655	MJ/kg
Contenido de agua	NF EN ISO 12937	0,73	0,7	% en peso
Contenido de azufre	NF EN ISO 20846	0,005	0,008	% en peso
Contenido de nitrógeno	ATSM D 3228	0,02	0,05	% en peso
Contenido de cenizas	NF EN ISO 6245	0,027	0,037	% en peso
Contenido de sodio	NFT 60106	33	<1	mg/kg
Contenido de calcio	NFT 60106	3	1	mg/kg

	Norma	D	E	Unidad
Contenido de fósforo	NFT 60106	26	129	mg/kg

(*) Medición realizada según el método de la Union Française des Industries Pétrolière (UFIP) y la Association Technique Energie Environnement (ATEE).).

Características físico-químicas del combustible líquido

5 La Tabla 9 permite visualizar la evolución de las características que influyen en las emisiones de polvos durante el procedimiento de fabricación del combustible, tal como se describe en la presente invención.

La Tabla 9 recoge las características físico-químicas de un aceite ácido almacenado en un depósito (Muestra N° 1). Este aceite ácido corresponde a un aceite ácido que presenta un contenido de agua superior al 1% en peso.

10 El aceite ácido almacenado en el depósito se sometió luego a un mezclamiento y una etapa de centrifugación (5000 rpm en un aparato Alpha Laval®) hasta que se obtuvo la muestra N° 2. La muestra N° 2 corresponde, por lo tanto, a un aceite ácido como el que se proporciona en la etapa a) del procedimiento según la presente invención, con un contenido de agua inferior a 1% en peso.

La muestra N° 3 resulta de la filtración de la muestra N° 2 a través de un filtro de 25 micrómetros seguida por un filtro de 0,9 micrómetros. La muestra N° 3 corresponde a un aceite ácido combustible, tal como el obtenido en la etapa b) del procedimiento según la presente invención.

15 En vista de estas características, se observa que la centrifugación permite reducir significativamente el contenido de cenizas y el contenido de sodio (véase la muestra No. 2). Igualmente se advierte una disminución del contenido de agua, así como del contenido de calcio y fósforo. Esta etapa de centrifugación se puede utilizar también para reducir el contenido de agua, pero igualmente para disminuir el contenido de cenizas en la medida en que la centrifugación parece también que permite reducir el contenido de fosfolípidos, que son el origen del fósforo, y el contenido de metales (véase la tabla 9).

Cada una de las filtraciones posteriores permite rebajar aún más estos contenidos (véase la Muestra N° 3).

25 Se observa igualmente que cada una de las muestras N° 2 y N° 3 presenta contenidos de agua, cenizas, calcio, fósforo y sodio más inferiores a los de la muestra A y contenidos de agua, ceniza, calcio y sodio del mismo orden de magnitud que los de la muestra C del ejemplo 3. Por lo tanto, se puede esperar que la combustión de estas muestras cumpla con los requisitos de emisiones, particularmente de polvos.

El procedimiento según la invención permite, por lo tanto, producir un aceite ácido combustible con un contenido reducido tanto de agua como de cenizas.

Tabla 9

Análisis	Norma	Unidad	Muestra N° 1, aceite ácido procedente del craqueo de los PDN	Muestra N°2 = Muestra N°1 + centrifugación	Muestra N° 3 = Muestra N°2 + filtraciones (25 y 0,9 µm)
Contenido de agua	NF EN ISO 12937	mg/kg	11 112	7 694	7 035
Contenido de cenizas	NF EN ISO 6245	% en masa	0,129	0,076	0,037
Contenido de azufre	NF EN ISO 20846	mg/kg	90	82	80
Calcio	NFT 60106	mg/kg	16	3	1
Fósforo	NFT 60106	mg/kg	188	157	129

ES 2 736 103 T3

Análisis	Norma	Unidad	Muestra Nº 1, aceite ácido procedente del craqueo de los PDN	Muestra Nº2 = Muestra Nº1 + centrifugación	Muestra Nº 3 = Muestra Nº2 + filtraciones (25 y 0,9 µm)
Sodio	NFT 60106	<i>mg/kg</i>	24	9	<1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un combustible procedente de la biomasa que comprende:

a) una etapa de suministro de un aceite ácido procedente del refino de uno o varios aceites elegidos entre un aceite vegetal y/o un aceite animal, teniendo el aceite ácido un contenido de agua inferior o igual a 1% en peso, incluso inferior o igual a 0,8% en peso, en particular de 0,1% a 0,7% en peso,

comprendiendo esta etapa a):

a1) una etapa de extracción de los ácidos grasos presentes en una pasta de neutralización procedente de la saponificación de uno o varios aceites elegidos entre un aceite vegetal y/o un aceite animal, realizándose esta etapa de extracción en medio ácido en condiciones eficaces para formar una fase acuosa y una fase orgánica que comprende dichos ácidos grasos,

a2) una etapa de separación durante la cual se separa dicha fase orgánica previamente formada y se recupera,

constituyendo la fase orgánica recuperada en la etapa a2) un aceite ácido que tiene un contenido de agua inferior o igual a 3% en peso, sometida a la etapa b), opcionalmente después de una etapa a3) de centrifugación cuando su contenido de agua sea superior a 1%, pero inferior o igual a 3%, permitiendo dicha etapa de centrifugación obtener un contenido de agua inferior o igual a 1% en peso, o incluso inferior o igual a 0,8% en peso, en particular de 0,1% a 0,7% en peso,

b) una etapa de reducción del contenido de cenizas, azufre, fósforo, calcio y sodio del aceite ácido obtenido en la etapa a), comprendiendo esta etapa de reducción una o varias sub-etapas elegidas entre una filtración y una precipitación, realizadas en condiciones eficaces para obtener un aceite ácido combustible que comprende un contenido de:

- cenizas inferior o igual a 0,1%, idealmente inferior a 0,05% en peso,
- azufre inferior o igual a 150 mg/kg, preferiblemente inferior a 100 mg/kg,
- calcio inferior o igual a 5 mg/kg, preferiblemente inferior a 1 mg/kg,
- fósforo inferior o igual a 150 mg/kg,
- sodio inferior o igual a 10 mg/kg, preferiblemente inferior a 1 mg/kg.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aceite ácido combustible obtenido en la etapa b) comprende además un contenido, de metales alcalinos distintos del sodio, inferior o igual a 1 mg/kg.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la etapa b) comprende al menos dos etapas de filtración sucesivas con filtros de abertura de malla cada vez más pequeñas.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa b) comprende una etapa de filtración seguida de una etapa de precipitación.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la etapa b) comprende al menos una etapa de filtración efectuada con ayuda de al menos un pase a través de un filtro de celulosa.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la etapa b) comprende al menos una etapa de precipitación realizada en condiciones eficaces para precipitar los sulfatos presentes en el aceite ácido obtenido en la etapa a).

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que se quema el aceite ácido combustible obtenido en la etapa b) en una instalación de combustión.

8. Aceite ácido combustible procedente de la acidificación de una pasta de neutralización obtenida por un procedimiento de refino por saponificación de un aceite vegetal y/o animal, siendo dicho aceite ácido combustible susceptible de ser obtenido por la realización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende un contenido de:

- cenizas inferior o igual a 0,1%, idealmente inferior a 0,05% en peso,
- azufre inferior o igual a 150 mg/kg, preferiblemente inferior a 100 mg/kg,
- calcio inferior o igual a 5 mg/kg, preferiblemente inferior a 1 mg/kg,
- fósforo inferior o igual a 150 mg/kg,

ES 2 736 103 T3

- sodio inferior o igual a 10 mg/kg, preferiblemente inferior a 1 mg/kg, y
- un contenido de agua inferior o igual a 1% en peso.

9. Aceite ácido combustible según la reivindicación 8, que tiene un contenido, de metales alcalinos distintos del sodio, inferior o igual a 1 mg/kg.

5 10. Aceite ácido combustible según la reivindicación 8 o 9, que tiene un punto de inflamación superior o igual a 200°C.

11. Aceite ácido combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, que comprende un contenido de agua inferior o igual a 0,8% en peso, particularmente de 0,1% a 0,7% en peso.

10 12. Procedimiento de combustión de un combustible en una instalación de combustión, en el que se quema un aceite ácido combustible según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.