

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 831**

51 Int. Cl.:

C11B 3/00 (2006.01)

C11C 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2016 PCT/IB2016/055422**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.03.2017 WO17042750**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016 E 16791081 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3347338**

54 Título: **Producción de éster de glicerol a partir de residuos que contienen aceites y/o grasas orgánicos**

30 Prioridad:

11.09.2015 PT 2015108810

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

16.01.2020

73 Titular/es:

**RESIWAY-SOLUÇÕES SUSTENTÁVEIS, LDA.
(100.0%)**

**Rua dos Terços, 575
4410-236 Canelas - Vila Nova de Gaia, PT**

72 Inventor/es:

**DOMINGUEZ DE MATOS, Ana Luísa y
MORAIS SEQUEIRA, Albina Raquel**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 737 831 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

Producción de éster de glicerol a partir de residuos que contienen aceites y/o grasas orgánicos

Campo técnico

5 La presente solicitud describe un proceso para recuperar FFA (*free fatty acids*, por sus siglas en inglés) de corrientes de residuos con aceites y/o grasas orgánicos, con el objeto de su transformación en un éster de glicerol.

Antecedentes

10 El aumento de la demanda de requerimiento de energía, asociado a las regulaciones de la UE, están atrayendo la atención sobre los combustibles alternativos. El cambio de un combustible fósil a un biocombustible se está asociando altamente a las tecnologías de gestión de residuos, con importantes beneficios ambientales y económicos, valorizando las corrientes de residuos específicos. Ciertos tipos de residuos pueden presentar un contenido significativo de aceite y grasa orgánicos, tales como los originados en plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), generalmente conocidas como grasa marrón, de las trampas de grasa, de la EDAR de varias industrias alimentarias y lácteas y del procesamiento de productos animales. Tales residuos son difíciles de tratar, a saber, debido a su composición heterogénea, presentando altos niveles de sólidos, agua y ácidos grasos libres (FFA) y habitualmente terminan en vertederos, aunque las políticas de gestión de residuos desalientan dicha conducción, o se dirigen a plantas de compostaje.

15 Además, los aceites y grasas con alto contenido de FFA no son adecuados para su uso directamente en el proceso de producción de biocombustible convencional. Los FFA son indeseables durante el proceso de transesterificación alcalina debido a la formación de jabón, la pérdida de rendimiento y la mayor dificultad en la separación del producto.

20 Las corrientes de residuos de aceites y grasas orgánicos que se recuperan de las plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), generalmente conocidas como grasa marrón, de las trampas de grasa y de las EDAR de varias industrias de alimentos y productos lácteos pueden contener cantidades considerables de FFA. Dependiendo de la fuente de la materia prima, el contenido de FFA puede estar entre el 0 % (p/p) y el 100 % (p/p), no obstante, las corrientes de residuos a los que se hace referencia de aceites y grasas orgánicos de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), generalmente conocidas como grasa marrón, de las trampas de grasa y de las EDAR de varias industrias de alimentos y lácteos generalmente tienen un contenido de FFA mayor del 50 % (p/p).

25 La presente invención desvela un proceso para extraer y valorizar FFA de corrientes de residuos que tienen un contenido potencialmente alto de aceites y/o grasas orgánicos, tales como la grasa marrón, los aceites/grasas de las trampas de grasa o de las EDAR de las industrias alimentarias, que, debido a su alto contenido de FFA, de lo contrario no se valorizarían, acabando principalmente en vertederos, con el impacto ambiental negativo asociado.

30 Este nuevo proceso de tratamiento de residuos es un proceso de dos fases, donde la primera fase consiste en un tratamiento físico para extraer y recuperar los aceites y/o grasas de la corriente de residuos y la segunda etapa es una reacción de glicerolisis donde los FFA presentes en los aceites y/o grasas, recuperados en la primera fase, se transforman en un éster de glicerol.

35 El documento EP 1051386B1 desvela un proceso para la producción de monoglicéridos mediante glicerolisis de éster metílico derivado de grasas y aceites animales o vegetales.

El documento EP0334154 desvela la esterificación de FFA con ácido sulfúrico, ácido toluensulfónico, ácido clorosulfónico y ácidos metilsulfónicos en alcohol, mientras que el documento US6965044 desvela la esterificación de aceites o grasas ácidos con ácido sulfúrico junto con metanol.

40 Se describen métodos adicionales para la esterificación de FFA usando diferentes tipos de catalizadores sólidos, tales como resinas de intercambio iónico (documentos EP20070254389, EP1921131 y US7256301). El documento US2011/0105775A1 desvela el uso de un catalizador sólido ácido disuelto en un alcohol. El documento US 2014/221675 desvela la esterificación de ácidos grasos con glicerol a presión reducida.

Sumario

45 La presente solicitud desvela un proceso para la producción de éster de glicerol a partir de una corriente de residuos que contiene entre el 25 % (p/p) y el 50 % (p/p) de aceite y/o grasa orgánicos, con ácidos grasos libres (FFA), que comprende las siguientes etapas:

- 50 - filtración gruesa, donde el agua de proceso a 80 °C se usa para licuar el contenido de aceite y/o grasa en la corriente de residuos para mejorar la etapa de decantación dinámica, en donde los sólidos de tamaño superior a 15 mm se separan y se retiran;
- etapa de decantación dinámica en donde los sólidos de tamaño superior a 1 mm se separan y se retiran;
- etapa de centrifugación a una temperatura entre 80 °C y 90 °C en donde una corriente de aceite ácido resultante tiene un contenido de agua inferior al 5 % (p/p) y un contenido de FFA, superior al 50 % (p/p);

- etapa de reacción de glicerolisis de la corriente de aceite ácido, obtenida en la etapa anterior, con glicerol y sin el uso de un catalizador.

En una realización, la corriente de residuos filtrada de la etapa de filtración gruesa se mantiene a una temperatura entre 40 °C y 85 °C y con una agitación máxima de 20 rpm.

- 5 En otra realización, en la etapa de filtración dinámica, la velocidad diferencial varía entre 5 rpm y 15 rpm y el nivel del radio de salida del líquido varía entre 102 mm y 106 mm.

En otra realización más, en la etapa de centrifugación, el tiempo de centrifugación varía entre 15 min y 99 min y el nivel del radio de salida del líquido está entre 102 mm y 127 mm.

En otra realización, en la etapa de la reacción de glicerolisis, el glicerol se añade durante el tiempo de reacción.

- 10 En otra realización más, la temperatura de reacción de la glicerolisis es a 200 ° C.

En otra realización, en la etapa de la reacción de glicerolisis, la presión varía de 100 kPa a 5 kPa (1000 mbar a 50 mbar).

En otra realización más, después de la etapa de glicerolisis, el glicerol no reaccionado se separa de la corriente de éster de glicerol por decantación.

15 Breve descripción de los dibujos

Sin intención de limitar la divulgación en el presente documento, esta solicitud presenta dibujos adjuntos de realizaciones ilustradas para una comprensión más fácil.

- Figura 1: Representación esquemática de la producción de éster de glicerol a partir de residuos que contienen aceites y/o grasas orgánicos**, que se ha usado en una realización del proceso descrito en la presente divulgación, en donde: S1 representa la primera fase del proceso y S2 representa la segunda fase del proceso; a representa la corriente de residuos de aceites y/o grasas orgánicos de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), generalmente conocidas como grasa marrón, de las trampas de grasa y de la EDAR de varias industrias de alimentos y lácteos, u otras corrientes de residuos que contienen aceites y/o grasas orgánicos; **b** representa el filtrado obtenido de la etapa de filtración gruesa (**CF**) que contienen sólidos cuyo tamaño es superior a 15 mm; **c** representa la corriente que contiene sólidos cuyo tamaño es superior a 1 mm y el agua obtenida de la etapa de decantación dinámica (DD); **d** representa la corriente que contiene sólidos residuales cuyo tamaño es inferior a 1 mm y el agua obtenida de la etapa de centrifugación a alta velocidad (**C**); **e** representa la corriente resultante de la fase de centrifugación a alta velocidad que contiene corriente de aceite y/o grasa con un alto contenido de FFA, también designada una corriente de aceite ácido; **f** representa la corriente resultante de la etapa de glicerolisis (**G**) que contiene agua y glicerol no reaccionado; y **g** representa la corriente resultante de la etapa de glicerolisis que contiene éster de glicerol.

Descripción de las realizaciones

Refiriéndose a los dibujos, en el presente documento se describen realizaciones opcionales con más detalle, que, sin embargo, no pretenden limitar el alcance de la presente solicitud.

- 35 La presente invención se refiere a un proceso para extraer y valorizar aceites y/o grasas, con alto contenido de FFA, a partir de corrientes de residuos que contienen aceites y/o grasas orgánicos, en una primera fase, y una segunda fase en una reacción de glicerolisis donde los FFA se transforman en un éster de glicerol. La primera fase consiste en una extracción física y la segunda fase consiste en una transformación química.

- 40 Las corrientes de residuos que han de procesarse son aquellos con un contenido significativo de aceites y/o grasas orgánicos, entre el 25 % (p/p) y el 50 % (p/p), tales como corrientes de residuos de aceites y grasas orgánicos de plantas de tratamiento de aguas residuales (EDAR), generalmente conocidas como grasa marrón, aceites/grasas de las trampas de grasa o de las EDAR de las industrias alimentarias y lácteas.

- 45 Debido a la heterogeneidad y composición de estos residuos, a saber, alto contenido de sólidos y agua, se aplican métodos físicos para extraer el contenido de aceite y/o grasa de la corriente. El contenido de sólidos se puede retirar mediante métodos convencionales tales como por ejemplo mediante filtración gruesa (sólidos de más de 15 mm) y se procede por decantación dinámica para reducir su contenido a valores inferiores al 1 % (p/p).

Debido a las diferentes densidades de fase líquida, el agua puede retirarse mediante centrifugación a alta velocidad obteniendo al final una corriente de aceite y/o grasa, también designada una corriente de aceite ácido con un contenido de agua inferior al 5 % (p/p) y un alto contenido considerable de FFA.

- 50 En una segunda fase del proceso, este aceite ácido con alto contenido de FFA se trata después mediante una reacción de glicerolisis, para transformar los FFA en mono-, di- y triglicéridos.

En la primera fase de esta invención se somete la corriente de residuos seleccionada, a un tratamiento físico de tres etapas, sin ninguna adición química, para extraer y recuperar aceite y/o grasa, con un alto contenido considerable de FFA, de las corrientes de residuos. El método físico consiste, en una primera etapa, en la retirada de sólidos de la corriente bruta por filtración gruesa, donde se retiran los sólidos con un tamaño superior a 15 mm.

5 En la etapa de filtración gruesa, el agua de proceso a 80 °C se usa para licuar el contenido de aceite y/o grasa en la corriente de residuos para mejorar la etapa de decantación dinámica y retirar sólidos con un tamaño superior a 15 mm. Esta corriente de residuos filtrada se almacena en tanques calentados y agitados donde la temperatura se mantiene entre 40 °C y 85 °C y con una agitación máxima de 20 rpm para evitar la emulsificación de grasa.

10 En la etapa de decantación dinámica, la velocidad diferencial y el nivel del radio de salida del líquido se ajustarán de acuerdo con el tipo de residuo, el contenido de sólidos y la clase de sólidos presentes en la corriente de residuos, a saber, sólidos sedimentables y sólidos suspendidos pero no limitados a los mismos, y el contenido de aceites y grasas. La velocidad diferencial varía entre 5 rpm y 15 rpm y el nivel del radio de salida del líquido entre 102 mm y 106 mm. Al final de esta etapa de filtración, se obtiene una corriente que contiene aceite y/o grasas, un contenido de agua y sólidos de <1 % (p/p).

15 En la tercera etapa, el agua y también algunos sólidos restantes se retiran mediante centrifugación a alta velocidad (casi 5200 rpm). La etapa de centrifugación se produce en un intervalo de temperatura de 80 °C a 90 °C, en un tiempo de centrifugación entre 15 min y 99 min y nivel de radio de salida del líquido entre 102 mm y 127 mm. El ajuste del tiempo de centrifugación será determinante para evitar la acumulación de sólidos en la operación. Al final, se obtiene una corriente de aceite con un contenido de agua inferior al 5 % (p/p) y un alto contenido considerable de FFA, superior al 50 %.

20 El rendimiento de recuperación de FFA de esta primera fase es de entre el 65 % (p/p) y el 85 % (p/p).

Los parámetros de funcionamiento deben ajustarse de acuerdo con las características del material de entrada que, debido a su origen - la corriente de residuos - es muy heterogéneo en términos de sólidos, contenido de agua y aceite. La temperatura del proceso está entre la temperatura ambiente y 90 °C y a la presión atmosférica. La temperatura ambiente se considera ser una temperatura, a la cual la persona está acostumbrada a trabajar cómodamente, variando aproximadamente entre 15 °C y 30 °C, preferentemente de 20 °C a 25 °C, más preferentemente entre 21 °C y 23 °C, sin embargo, sin restringir las temperaturas por encima o por debajo de estos límites y provistas como aceptables y reconocidas como temperatura ambiental o "temperatura ambiente", es decir, el interior del edificio. El proceso de la primera fase, que comprende las tres etapas de tratamiento físico a las que se hace referencia, puede ser un proceso continuo o en lotes.

La segunda fase del proceso consiste en la conversión química de los FFA presentes en la corriente de aceite por reacción de glicerolisis en ausencia de un catalizador, por lo que los FFA reaccionan con glicerol convirtiéndose en éster de glicerol, a saber mono-, di- y triglicéridos y agua. La reacción se puede resumir de la siguiente manera:



35 en donde R son cadenas de hidrocarburo.

El funcionamiento de esta segunda fase es un proceso en lotes. El aceite y/o grasa, con alto contenido de FFA (superior al 50 %), obtenidos en la primera fase, o de alguna otra corriente de aceite y/o grasa, con alto contenido de FFA (superior al 50 %), entra en el reactor (etapa de carga), donde; en esta etapa de carga el glicerol también se añade durante el transcurso de la reacción, de acuerdo con el contenido de mono-, di- y triglicéridos deseados.

40 La reacción química es altamente endotérmica y se realiza a alta temperatura y baja presión, por lo tanto el contenido del reactor se calienta durante el proceso de carga hasta que la temperatura alcanza los 200 °C. Si después de la etapa de carga no se logra la temperatura requerida, el calentamiento continúa hasta los 200 °C. Esta temperatura se mantiene durante la reacción de glicerolisis.

45 La reacción de glicerolisis también depende del glicerol usado. La cantidad de glicerol necesaria para la reacción de glicerolisis se determina atendiendo a la relación estequiométrica y de acuerdo con el nivel de FFA en la corriente de suministro bruta (Figura 1, a) y el nivel residual de FFA deseado en la corriente de éster de glicerol (Figura 1, g) a producirse. El momento de añadir el glicerol se determina de acuerdo con el contenido de mono-, di- y triglicéridos deseados. Si todo el glicerol se añade al principio, en la etapa de carga junto con los FFA, se promueve la producción de monoglicéridos, que es la reacción de glicerolisis más sencilla. Si la adición de glicerol se dosifica a lo largo de la reacción, se promueve la producción de di- y triglicéridos.

Durante la reacción la mezcla se agita, la temperatura se mantiene a 200 °C y la presión se controla. El contenido de agua y la acidez en la mezcla se verifica cada hora.

La reacción química es reversible por lo que, con el fin de desplazar la reacción hacia los productos, el agua se retira de la reacción a medida que se genera. La retirada de agua, junto con otros vapores, se logra reduciendo la presión.

55 La presión de reacción varía entre el nivel atmosférico y 5 kPa (50 mbar). Al comienzo de la reacción, la presión es de casi 100 kPa (1000 mbar), a medida que se producen los vapores, la presión se reduce y puede alcanzar los 5 kPa (50 mbar). El control de presión debe asegurar que la vaporización de glicerol sea mínima, para garantizar la eficiencia en el uso de consumibles. Los vapores se retiran después hacia un recipiente de condensado. El tiempo

de reacción depende de los niveles de FFA en el suministro, los niveles requeridos en la salida y en el contenido de agua deseado. Para un lote de 8 m³ con FFA > 80 % (p/p) y agua < 5 % (p/p), la duración promedio de la reacción es de 6 horas para lograr FFA < 1 % (p/p) y agua < 500 ppm.

5 La reacción se detiene cuando se logra el contenido deseado de FFA y agua. Los resultados mínimos que pueden lograrse son FFA < 1 % (p/p) y agua < 500 ppm.

Al final, el aceite con bajo contenido de FFA producido se transfiere a un tanque de sedimentación donde el glicerol no reaccionado se separa del aceite por decantación, debido a su diferencia de densidades, para reutilización futura.

10 Una ventaja adicional del uso del proceso de dos fases descrito es que la reacción de glicerolisis de la segunda fase puede realizarse en ausencia de catalizador y, por lo tanto, no requiere operaciones de purificación adicionales del producto final que dan lugar a la pérdida del producto y a un menor rendimiento general del proceso. El hecho de que no sean necesarias más operaciones también reduce la complejidad del proceso descrito en general.

Ejemplo de funcionamiento

Estos ejemplos de funcionamiento ilustran la divulgación pero no pretenden implicar restrictivamente ninguna limitación en el alcance de la presente divulgación.

15 El proceso consiste en la extracción de aceite ácido/FFA de una corriente de residuos por decantación y centrifugación y la reacción de glicerolisis del aceite ácido/FFA con glicerol. Para la reacción de glicerolisis, la configuración experimental incluía un recipiente de reacción de acero inoxidable con 250 ml, un condensador conectado a una bomba de vacío y un agitador mecánico con control de revolución ajustable. La temperatura en el
20 recipiente de reacción se controló mediante calentamiento eléctrico. La materia seca (que consiste en sólidos, aceite y grasa), la humedad y los aceites y las grasas se determinaron en la corriente de residuos y la acidez se determinó tanto en aceite ácido como en el éster de glicerol.

Todos los experimentos descritos a continuación se llevaron a cabo en lotes y siempre usando el mismo equipo.

Ejemplo 1

Fase 1 Extracción de aceite ácido/FFA	Origen de los residuos	EDAR
	Temperatura de la mezcla de residuos	80 °C
	Tiempo de decantación	4 h
	Velocidad de centrifugación	4000 rpm
	Tiempo de centrifugación	20 min

Fase 2 Glicerolisis de aceite ácido/FFA	Mezcla de reacción	50 g de aceite ácido/FFA	
		25 g de glicerol	
	Condiciones de reacción	Temperatura	200 °C
		Agitación	100 rpm
		Tiempo	2,5 h

25

Resultados experimentales	
Caracterización de la corriente de residuos	
Materia seca	44,5 % (p/p)
Humedad	55,6 % (p/p)
Aceites y grasas	12,7 % (p/p)

(continuación)

Caracterización del aceite ácido/FFA	
Acidez	57,8 % (p/p)
Caracterización del éster de glicerol	
Acidez	2,43 % (p/p)

Ejemplo 2

Fase 1 Extracción de aceite ácido/FFA	Origen de los residuos	Trampas de grasa
	Temperatura de la mezcla de residuos	80 °C
	Tiempo de decantación	12 h
	Velocidad de centrifugación	4000 rpm
	Tiempo de centrifugación	30 min

Fase 2 Glicerolisis de aceite ácido/FFA	Mezcla de reacción	50 g de aceite ácido/FFA	
		25 g de glicerol	
	Condiciones de reacción	Temperatura	200 °C
		Agitación	100 rpm
		Tiempo	7 h

Resultados experimentales	
Caracterización de la corriente de residuos	
Materia seca	65,7 % (p/p)
Humedad	34,3 % (p/p)
Aceites y grasas	27,8 % (p/p)
Caracterización del aceite ácido/FFA	
Acidez	73,3 % (p/p)
Caracterización del éster de glicerol	
Acidez	1,2 % (p/p)

5 Naturalmente, las presentes realizaciones no están limitadas de ninguna manera a las realizaciones descritas en el presente documento y una persona con conocimientos promedio en el campo será capaz de predecir muchos cambios posibles sin desviarse de la idea principal, como se describe en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de éster de glicerol a partir de una corriente de residuo que contiene entre el 25 % (p/p) y el 50 % (p/p) de aceite y/o grasa orgánicos, con ácidos grasos libres (FFA), que comprende las siguientes etapas:
- 5 - etapa de filtración gruesa, donde el agua de proceso a 80 °C se usa para licuar el contenido de aceite y/o grasa en la corriente de residuos para mejorar la etapa de decantación dinámica, en donde los sólidos de tamaño superior a 15 mm se separan y se retiran;
- 10 - etapa de decantación dinámica en donde los sólidos de tamaño superior a 1 mm se separan y se retiran;
- 10 - etapa de centrifugación a una temperatura entre 80 °C y 90 °C en donde una corriente de aceite ácido resultante tiene un contenido de agua inferior al 5 % (p/p) y un contenido de FFA, superior al 50 % (p/p);
- 10 - etapa de reacción de glicerolisis de la corriente de aceite ácido, obtenida en la etapa anterior, con glicerol y sin el uso de un catalizador.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación anterior, en donde una corriente de residuos filtrada de la etapa de filtración gruesa se mantiene a una temperatura entre 40 °C y 85 °C y con una agitación máxima de 20 rpm.
- 15 3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa de filtración dinámica, la velocidad diferencial varía entre 5 rpm y 15 rpm y el nivel del radio de salida del líquido varía entre 102 mm y 106 mm.
- 20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa de centrifugación, el tiempo de centrifugación varía entre 15 min y 99 min y el nivel del radio de salida del líquido está entre 102 mm y 127 mm.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa de reacción de glicerolisis, el glicerol se añade durante el tiempo de reacción.
6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la reacción de glicerolisis la temperatura es a 200 °C.
- 25 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en la etapa de reacción de glicerolisis, la presión varía de 100 kPa a 5 kPa (1000 mbar a 50 mbar).
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde después de la etapa de glicerolisis, el glicerol no reaccionado se separa de la corriente de éster de glicerol por decantación.

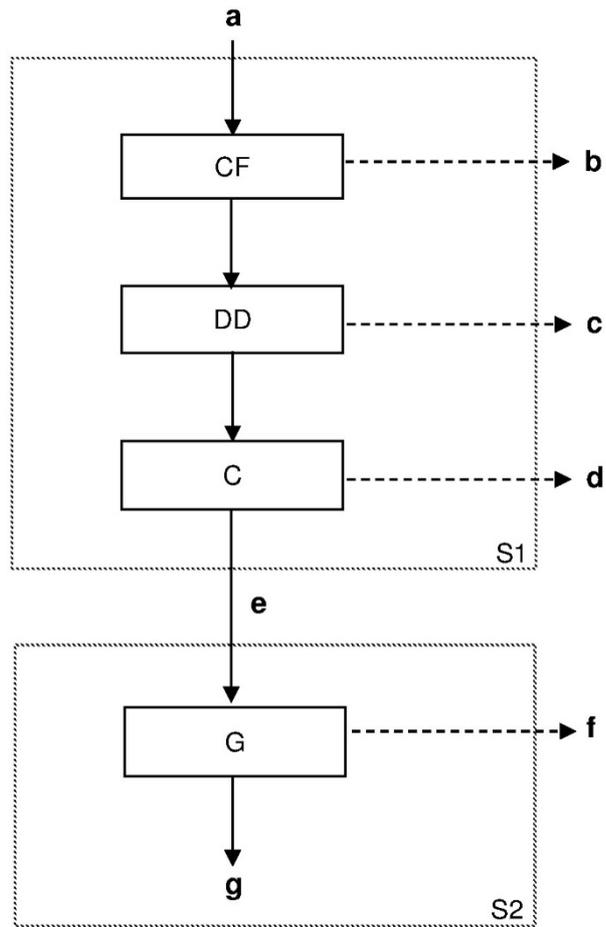


Figura 1