

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 378**

51 Int. Cl.:

**C12P 7/64**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2014 PCT/US2014/041708**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.12.2014 WO14201001**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2014 E 14810409 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2020 EP 3008200**

54 Título: **Producción de biodiésel y productos obtenidos a partir del mismo**

30 Prioridad:

**11.06.2013 US 201361833504 P**

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

**21.10.2020**

73 Titular/es:

**RENEWABLE ENERGY GROUP, INC. (100.0%)  
416 S. Bell Avenue  
Ames, IA 50010, US**

72 Inventor/es:

**ELLENS, CODY, J.;  
SLADE, DAVID, A.;  
ALBIN, BRADLEY, NEIL;  
WINKEL, DEREK, J. y  
DOWNEY, JARED, A.**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 788 378 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 biodiésel y productos obtenidos a partir del mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere en general al procesamiento de materias primas de bajo coste en biodiésel de alta calidad que cumple con múltiples especificaciones comerciales del biodiésel.

10 **Antecedentes**

El biodiésel es un sustituto del diésel de petróleo de combustión limpia, renovable, que aumenta la independencia del petróleo importado, reduce las emisiones de gases de efecto invernadero, apoya las economías agrícola y rural, y crea puestos de trabajo.

15 Mientras que el biodiésel proporciona muchos beneficios, la producción de biodiésel debe ser económica con el fin mantener el suministro del biocombustible avanzado. Los productores deben adaptarse para cambiar las condiciones del mercado con nuevos procesos para convertir materias primas de bajo coste mientras cumplen las especificaciones estrictas de calidad del producto.

20 Los estándares de calidad del producto de biodiésel acabado han evolucionado en los últimos años. Normalmente, para asegurar la consistencia del producto y proteger al consumidor, la calidad del biodiésel está regulada conforme a varios estándares comerciales, incluyendo ASTM D6751, EN 14214, CAN/CGSB 3.524, y numerosas especificaciones específicas del consumidor. Las especificaciones mencionadas con anterioridad requieren que el biodiésel sea producido con estrechas tolerancias en cuanto a muchas propiedades, incluyendo el punto de inflamabilidad, el alcohol residual, agua y sedimentos, la viscosidad cinemática, la ceniza sulfatada, la estabilidad a la oxidación, el azufre, la corrosión en tira de cobre, el número de cetanos, el punto de enturbiamiento, los residuos de carbono, el Índice de Acidez, la filtrabilidad en remojo en frío, los monoglicéridos, la glicerina total y libre, el fósforo, la temperatura de destilación al 90%, el calcio y magnesio, el sodio y potasio, la contaminación particulada, y el contenido de éster. La revisión más reciente de la ASTM D6751, D6751-12, introdujo múltiples grados de biodiésel con diferentes límites para el tiempo de prueba de Cold Soak Filtration y contenido de monoglicéridos, incrementando además la importancia de estas dos propiedades para la aceptación del biodiésel por el consumidor.

35 Puesto que las especificaciones para el biodiésel se han vuelto más rigurosas que lo previsto por los diseñadores anteriores de procesos de producción y puesto que se incrementa la demanda en cuanto a materias primas no alimenticias y de coste más bajo, los productores de biodiésel tienen una necesidad urgente de mejorar sus procesos de producción para permitir el uso de materias primas nuevas y/o de bajo coste con el fin de competir y que siga siendo económicamente viable. Sin embargo, las materias primas de bajo coste contienen una diversidad de impurezas de bajo nivel que pueden impactar negativamente en la calidad del biodiésel según las especificaciones comerciales mencionadas con anterioridad.

45 El aceite de maíz es un ejemplo de materia prima prometedora de bajo coste, no alimenticia, para biodiésel, y contiene impurezas que impiden que las plantas tradicionales de biodiésel lo usen para producir biodiésel que cumpla todas las especificaciones comerciales. En 2005, los Estados Unidos produjeron un 42 por ciento del maíz del mundo. Desde septiembre de 2012, los Estados Unidos tienen la capacidad nominal para producir aproximadamente 14 mil millones de galones de etanol en 211 plantas de etanol operacionales. Desde hace solamente unos pocos años, las condiciones del mercado cambiaron permitiendo que el mismo sea aprovechable para que los productores de etanol separen el aceite de maíz de los subproductos de la producción de etanol. Para demostrar el volumen potencial de aceite de maíz que podría ser recuperado de las plantas de etanol, una planta de etanol de 100 MGPY está teóricamente capacitada para producir 7 millones de galones de aceite de maíz anualmente.

55 Gran parte del aceite de maíz que ha sido recuperado hasta la fecha ha sido vendido para su uso en alimentos animales y para usos industriales dado que plantea una cantidad de desafíos para la producción de biodiésel. El aceite de maíz contiene compuestos céreos que hacen que el biodiésel falle en cuanto a la prueba de Cold Soak Filtration en ASTM D6751 cuando se procesa en procedimientos de producción de biodiésel tradicionales. Ha resultado ser difícil extraer esas ceras del producto de biodiésel acabado, debido en parte a su solubilidad en los ésteres de alquilo del biodiésel a través de un amplio rango de temperatura. Las ceras pueden ser extraídas parcialmente usando tecnología de filtración en frío u otras técnicas de hibernación. Una realización de la invención divulgada en la presente memoria extrae con éxito una inmensa mayoría de esas a efectos de que se cumplan eficientemente los requisitos de la especificación ASTM D6751.

65 El aceite de maíz procedente de las plantas de etanol contiene también un elevado contenido de ácido graso libre (FFA). El contenido de FFA de este aceite de maíz puede estar entre alrededor de un 4 y un 15%. En general, las materias primas altas en FFA son difíciles de procesar para biodiésel mediante transesterificación catalizada por bases debido a que los FFA se convierten en jabones que conducen a consecuencias de procesamiento

indeseables (por ejemplo, formación de emulsión y costes de catalizador incrementados), pérdidas de producción, y caídas en la tasa de producción. La invención divulgada en la presente memoria permite que prácticamente la casi totalidad de cualquier materia prima pueda ser procesada, con independencia de su contenido inicial de FFA. Según se describe con detalle en lo que sigue, la invención incluye múltiples realizaciones para reducir el FFA en las materias primas (es decir, desacidificarlas) con anterioridad a la transesterificación, incluyendo la conversión en jabones seguido de una extracción física, extracción física por destilación, y/o conversión química por esterificación con un alcohol, tal como metanol, etanol o glicerol.

En algunos casos, incluso después del pretratamiento de la materia prima con un proceso de reducción de FFA, los niveles de FFA residual pueden seguir siendo todavía más altos de lo deseable para la producción de biodiésel tradicional, lo que puede dar como resultado valores de Índice de Acidez más altos en el biodiésel acabado. Esto es una preocupación particular en cuanto al biodiésel producido a partir de materias primas tales como aceite de maíz y algunos destilados de ácido graso. Cuando el aceite de maíz, el biodiésel de aceite de maíz y los destilados de ácidos grasos (junto con el biodiésel producido a partir de los mismos) se analizan con respecto al Índice de Acidez con el Método B de la ASTM D664, éstos ponen de relieve un segundo punto de inflexión en la curva de filtración ocasionado por compuestos que son neutralizados después de lo ácidos grasos libres. Este punto de inflexión adicional hace que la materia prima muestre un Índice de Acidez mayor que el que podría ser pronosticado por medio de su verdadero contenido de FFA, y este incremento del Índice de Acidez puede ser impartido al biodiésel resultante. Una de las realizaciones de la invención divulgada en la presente memoria reduce eficazmente las cantidades tanto de FFAs como de los compuestos que causan el segundo punto de inflexión de tal modo que el biodiésel acabado cumpla de forma más fácil y más predeciblemente las especificaciones del biodiésel comercial en cuanto a Índice de Acidez.

Adicionalmente a tener niveles de FFA más altos que las grasas y aceites de materias primas convencionales, las materias primas no alimenticias, de coste más bajo, para biodiésel, son con frecuencia de un color mucho más oscuro y con un contenido de azufre más alto. En los procesos de producción tradicionales, el color más oscuro y una porción significativa del contenido de azufre son impartidos en gran medida al biodiésel acabado, lo que puede crear barreras al cumplimiento de las especificaciones comerciales y a la aceptación del consumidor en general. Por ejemplo, el aceite de maíz procedente de los procesos de etanol conserva habitualmente un color rojo intenso. El color rojo del biodiésel resultante proporciona la apariencia de que el combustible se ha teñido, lo que constituye el método regulatorio gubernamental establecido para avisar claramente a los mayoristas, detallistas y consumidores de que se trata de un producto diésel que es solamente para su uso fuera de la carretera. El combustible diésel rojo teñido tiene implicaciones fiscales críticas y por lo tanto está regulado de manera estricta. En la distribución comercial de biodiésel fabricado a partir de aceite de maíz procedente del etanol, los detallistas y consumidores finales del combustible han expresado una profunda preocupación acerca del uso de este combustible para aplicaciones en carretera, incluso hasta el punto de rechazar la aceptación del producto. Es importante superar este fallo de aceptación del mercado. Nuestra investigación indica que esta coloración roja puede ser reducida hasta un naranja aceptable, a amarillo o incluso a coloraciones claras dependiendo de la realización de la presente invención que se elija para el procesamiento de la materia prima y la purificación del biodiésel. Por ejemplo, algunos coadyuvantes de filtración de biodiésel pueden reducir la intensidad del color rojo, pero solamente hasta un nivel limitado. Resulta costoso e ineficaz eliminar suficientemente el color rojo mediante el uso de coadyuvantes de filtración de biodiésel por sí solos. Sin embargo, la extracción de ácidos grasos libres del aceite de maíz mediante destilación, y a continuación la purificación del biodiésel eventual con coadyuvantes de filtro, producirá biodiésel con un color comercialmente aceptable.

De forma similar, algunos coadyuvantes de filtración pueden reducir el contenido de azufre del biodiésel fabricado a partir de materias primas no alimenticias, de bajo coste, con niveles de azufre altos, pero de nuevo este proceso tiene un coste prohibitivo para producir biodiésel que debe tener un precio competitivo con el diésel de petróleo. Una realización de la presente invención elimina las impurezas que causan colores inaceptables y/o el alto contenido de azufre del producto de biodiésel acabado, proporcionando con ello un combustible que va a tener una apariencia sin restricciones en el mercado.

Adicionalmente a los problemas de contenido de azufre más alto y de coloración, las materias primas no alimenticias, de bajo coste, pueden contener también cantidades significativas de componentes insaponificables de baja volatilidad, de alto peso molecular, que sean solubles tanto en el aceite como en el biodiésel resultante, y que por lo tanto no puedan ser eliminadas fácilmente en los procesos de biodiésel convencionales. La presencia de esas impurezas puede rebajar la calidad percibida del producto de biodiésel acabado y/o impactar en su rendimiento en determinadas condiciones operativas. Además, tales impurezas reducen el contenido de éster del biodiésel acabado y con ello crean posibles problemas de especificación bajo EN 14214, CAN/CGSB 3.524, y numerosas normas específicas del consumidor en los Estados Unidos. El aceite de maíz contiene en particular niveles considerablemente altos de componentes insaponificables. Una realización de la invención divulgada elimina eficazmente estas impurezas insaponificables para producir un biodiésel de calidad más alta con una aceptación mejorada en el mercado.

Aunque se espera que el suministro de aceite de maíz se incremente significativamente en un próximo futuro, las características descritas con anterioridad plantean retos significativos para los productores de biodiésel que quieran

fabricar y comercializar biodiésel fabricado a partir del mismo. Obstáculos similares de calidad del biodiésel y de aceptación del consumidor impiden también el uso presente y futuro de otras materias primas emergentes no alimenticias, de bajo coste, para la producción de biodiésel, incluyendo los aceites de cocinar usados, las grasas de aves de corral, la grasa marrón, los destilados de ácidos grasos, el aceite de pennycress, y el aceite de algas.

5 En resumen, la industria del biodiésel ha usado históricamente una proporción mayoritaria de materias primas de pureza más alta (con frecuencia, aceites y grasas comestibles) y ha estado limitada por especificaciones de aceptación de producto más bajas y menos estrictas. Según ha evolucionado la industria y sus consumidores, el precio y la disponibilidad de materias primas de pureza más alta han empujado a la industria a explorar el uso de  
10 materias primas menos puras, de coste más bajo, mientras que se enfrenta de forma simultánea a un endurecimiento de las especificaciones de aceptación y de los requisitos comerciales para el producto acabado. Además, estas materias primas de coste más bajo no son acordes con la naturaleza y el contenido de sus impurezas y muestran una gran variación no solo en cuanto a la procedencia subyacente del aceite, sino también sobre su proceso de producción y otras variables asociadas a la recuperación de los aceites a partir de sus  
15 materiales de procedencia. Los procesos de pretratamiento convencionales de desgomado del aceite en sí mismos ya no podrán permitir la producción de biodiésel que sea comercialmente aceptable a nivel universal. Como resultado, lo que se ha echado en falta en los procesos de producción de biodiésel son métodos, sistemas y composiciones que permitan que los productores de biodiésel conviertan de forma económica materias primas no alimenticias, de bajo coste, tal como el aceite de maíz, aceite de cocinar usado, grasas de aves de corral, grasa  
20 marrón, destilados de ácidos grasos, aceite de pennycress y aceites de algas, en biodiésel de alta calidad que puedan ser, y que sean, acordes con las diversas especificaciones del biodiésel comercial en sus formas actuales y futuras. De manera más concreta, es necesario estar capacitados para producir biodiésel a partir de tales materias primas mediante métodos y sistemas que subsanen los problemas de especificación eventuales asociados a las materias primas que contienen cualquier combinación de una diversidad de propiedades problemáticas tales como  
25 ceras, insaponificables, niveles variables de FFA, color inaceptable, y altos niveles de azufre. El documento US 2012/0266527 describe un sistema para convertir materia prima lípida que incluye glicéridos, en combustible biodiésel, que comprende un reactor de esterificación, un reactor de transesterificación presente en comunicación con el reactor de esterificación, y una unidad de procesamiento.

### 30 **Breve descripción de los dibujos**

Las ventajas de la tecnología descrita pueden ser mejor comprendidas mediante referencia a las descripciones que siguen con los dibujos que se acompañan. Los dibujos no están a escala y representan ejemplos de configuraciones que muestran los principios generales de la tecnología. Las líneas de puntos en el interior de las Figuras son  
35 representativas de diferentes realizaciones que pueden ser incluidas como parte del proceso.

La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso que muestra varias realizaciones de métodos para la producción de biodiésel.

40 La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso que muestra más realizaciones específicas de los métodos para la producción de biodiésel que se muestran en la Figura 1.

### **Descripción detallada**

45 Los aparatos, dispositivos, sistemas, productos y métodos de la presente invención van a ser descritos ahora con detalle haciendo referencia a varias realizaciones, incluyendo las figuras que son solamente un ejemplo.

A menos que se indique otra cosa, todos los números que expresan dimensiones, capacidades y similares usados en la descripción y las reivindicaciones, han de ser entendidos como que pueden ser modificados en todos los casos  
50 por el término “alrededor de”.

La presente invención puede ser puesta en práctica mediante la implementación de etapas de proceso en órdenes diferentes a los que se definen específicamente en la presente memoria. Todas las referencias a una “etapa” pueden incluir múltiples etapas (o subetapas) dentro de lo que significa una etapa. De igual modo, todas las referencias a  
55 “etapas” en forma plural pueden ser entendidas también como una única etapa de proceso o varias combinaciones de etapas.

La presente invención puede ser puesta en práctica mediante la implementación de unidades de proceso en órdenes diferentes a los que se definen específicamente en la presente memoria. Todas las referencias a una “unidad”  
60 pueden incluir múltiples unidades (o subunidades) dentro del significado de una unidad. De igual modo, todas las referencias a “unidades” en forma plural pueden ser entendidas también como una única unidad de proceso o varias combinaciones de unidades.

Según se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones anexas, las formas en singular de “un”, “uno” y “el”  
65 incluyen los referentes en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Según se usa en la presente descripción y en las reivindicaciones anexas, el término “grasas y aceites” se refiere a cualquier material de origen biológico tanto vegetal como animal que sea una materia prima útil para la fabricación de biodiésel. La materia prima puede estar en forma cruda conteniendo impurezas y se considera como una “materia prima cruda” o un “aceite crudo”. Por otra parte, la materia prima puede ser pretratada usando otro equipamiento para eliminar impurezas. El proceso de pretratamiento puede ocurrir en una instalación de producción de biodiésel o en un lugar de procedencia o en ambos, produciendo una “materia prima pretratada” o un “aceite pretratado”. El término “materia prima refinada” se refiere a materias primas que tienen un contenido de ácido graso libre tan bajo como para ser usadas directamente en transesterificación. La materia prima refinada puede incluir ésteres de alquilo crudos. El término “ácido graso libre” se refiere a ácidos carboxílicos alifáticos que tienen cadenas de carbono con alrededor de 6 a alrededor de 24 átomos de carbono. Los ácidos grasos libres pueden ser encontrados en grasas y aceites entre un 0% a un 100% en peso y son susceptibles de formar ésteres tras su reacción con un alcohol bajo condiciones de esterificación. El término “éster” se usa para referirse a ésteres orgánicos, incluyendo los mono-ésteres, di-ésteres, tri-ésteres y más en general los multi-ésteres. El término “biodiésel” se usa para describir un combustible que comprende ésteres alquilo de ácido graso de los ácidos grasos de cadena larga derivados de grasas y aceites. El término “alcohol” se usa para referirse a un alcohol orgánico, incluyendo los alcoholes monohídricos, alcoholes dihídricos, y alcoholes polihídricos en general.

El término “cera” o “compuestos céreos” se refiere a moléculas relativamente grandes con al menos una cadena de carbono saturada larga que se encuentran en aceites tales como aceite de maíz, aceite de canola, aceite de girasol, aceite de oliva, grasa de aves de corral, aceite de pennycress, y posiblemente en aceites de algas. Los compuestos céreos tienen un punto de fusión alto (algunos son de 80 °C) y pueden provocar que el aceite se enturbie cuando se enfría. Las ceras han sido agrupadas bajo la categoría de material insaponificable a los efectos de la presente discusión. Los compuestos céreos pueden provocar que el biodiésel falle en cuanto a determinadas pruebas de filtrabilidad por maceración en frío, incluso a concentraciones menores de un 0,1% en peso. El término “goma” o “gomas” se refiere a compuestos (por ejemplo, fosfolípidos) que pueden estar presentes en una materia prima cruda que tienden a formar precipitados insolubles cuando entra en contacto con el agua y emulsiones en procesos de transesterificación catalizada por bases. Cuando se añade agua a la materia prima cruda bajo las condiciones apropiadas, las gomas pueden resultar hidratadas (absorben agua) e insolubles de modo que pueden ser extraídas mediante un separador centrífugo.

El término “Índice de Acidez” se refiere a una medición común de la cantidad de grupos funcionales ácidos en las moléculas de una muestra. Específicamente se refiere a la cantidad de base fuerte (típicamente KOH) requerida para valorar los grupos funcionales ácidos en una muestra. El Índice de Acidez se expresa convencionalmente como miligramos de hidróxido de potasio por gramo de la muestra.

El término “azufre” se refiere a la cantidad total de azufre en combustibles líquidos definido como mg/kg o partes por millón (ppm). El término “insaponificables” se refiere a los compuestos en aceites y grasas que no contienen una porción de ácido graso que pueda ser convertida en una molécula de éster de alquilo y que por lo tanto pueda reducir el contenido de éster y/o la producción de biodiésel. El término “pruebas de filtrabilidad por maceración en frío” se refiere a métodos de prueba incluidos en especificaciones comerciales tales como ASTM D7501, CAN/CGSB 3.524 apéndice A, y EN 14214 que se usan para evaluar el comportamiento potencial en tiempo frío del biodiésel y de las mezclas de biodiésel.

Los métodos de la invención pueden albergar una amplia gama de materias primas. En algunas realizaciones de la invención, ejemplos no exclusivos de materia prima son las grasas y los aceites incluyendo el aceite de coco, aceites de palma, aceite de semilla de palma, aceite de semilla de algodón, aceite de colza, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de semilla de lino, aceite de babasú, aceite de té, aceite de sebo chino, aceite hueso de aceituna, aceite de hierba de la pradera, aceite de chaulmoogra, aceite de cilantro, aceite de canola, aceite de soja, aceite de maíz, aceite de camelina, aceite de ricino, aceite de pennycress, aceite de colza, aceite de jatrofa, aceite de girasol, aceites de algas, aceites de cocina usados, grasa de tocino, grasa blanca, grasa amarilla, grasa marrón, grasa de aves de corral, sebo de vaca, manteca de cerdo y aceites de pescado. Adicionalmente, las materias primas pueden incluir grasas y aceites purificados o destilados incluyendo los destilados de ácidos grasos, tal como destilado de ácido graso de palma, y otros. En algunos casos, los fondos de destilación pueden ser considerados como una materia prima cruda de grado bajo, incluyendo los fondos procedentes de la destilación del biodiésel crudo.

El aceite de maíz es una materia prima de significación comercial particular para la producción de biodiésel. El aceite de maíz es un coproducto de la industria del grano de etanol. El aceite de maíz se recupera típicamente desde los procesos de fabricación de etanol usando un número de métodos que incluyen extracción del solvente, centrifugación, filtro de prensado, y otros procesos. Aceites adicionales adecuados para la producción de biodiésel pueden ser recuperados a partir de otros procesos de grano de etanol incluyendo el aceite de sorgo, aceite de trigo, y otros, dependiendo de la materia prima para el proceso de producción de etanol. Tras la recuperación, el aceite crudo puede ser procesado además según se desee. En una realización, el aceite crudo recuperado a partir de un proceso de grano de etanol se usa para la producción de biodiésel.

Una realización de la presente invención incluye un método de uso de materias primas de bajo coste para producir biodiésel que cumpla con múltiples especificaciones de producto comercial. La invención incluye una o más

realizaciones de pretratamiento de materia prima, refinación de FFA, y refinación de biodiésel, que pueden ser elegidas dependiendo del contenido de FFA y de otros factores para superar los problemas de especificación potenciales asociados a las materias primas que tienen ceras, niveles altos de ácido graso libre, color inaceptable, niveles insaponificables altos, y niveles de azufre altos. Ciertas realizaciones de pretratamiento de materia prima, refinación de FFA y refinación de biodiésel descritas en la presente memoria pueden ser instaladas y usadas en una instalación de biodiésel única, proporcionando con ello al operador de la instalación la opción de elegir una vía de proceso para una materia prima particular y otra vía de proceso para otra materia prima dependiendo de las características de la materia prima o de otros factores. El método de producción de biodiésel divulgado puede incluir todas, o menos de la totalidad de las realizaciones de pretratamiento de materia prima, de refinación de FFA y de refinación de biodiésel descritas en la presente memoria. La(s) realización(es) particular(es) pondrán de manifiesto cuáles de las materias primas pueden ser usadas para producir biodiésel comercialmente aceptable. Un método para el pretratamiento de materia prima cruda y de refinación de biodiésel puede producir biodiésel que tenga propiedades físicas y químicas que sean conformes con las especificaciones comerciales con independencia de las propiedades de la materia prima.

Las materias primas (105) crudas que contienen varias impurezas, requieren pretratamiento y/o refinación de FFA con anterioridad a ser sometidas a un proceso de transesterificación para convertir la materia prima refinada en biodiésel (150) crudo, y finalmente a un proceso de purificación de biodiésel para hacer biodiésel (160) purificado de alta calidad que cumpla múltiples las especificaciones comerciales. Un ejemplo de método (100) con referencia a la Figura 1 está diseñado para procesar materia prima (105) cruda en glicerina (145) y biodiésel (160) purificado que cumple las especificaciones del producto comercial. La materia prima (105) cruda llega a la instalación de producción de biodiésel y se descarga en un almacén de materia prima cruda. Las materias primas compatibles pueden ser combinadas y/o almacenadas en un tanque compartido con anterioridad a ser procesadas. La materia prima (105) cruda se somete en primer lugar a un proceso (110) de pretratamiento de materia prima que depende de su contenido de FFA y de otras propiedades para producir una materia prima (115) pretratada.

La materia prima (115) pretratada puede ser sometida a continuación a un proceso (120) de refinación de FFA que extrae y/o convierte el FFA por medio de: extracción de FFA (línea punteada 2) o esterificación/glicerolisis (línea punteada 3) para producir una materia prima (125) refinada. Opcionalmente, la refinación (120) de FFA puede producir un flujo de biodiésel (150) crudo en el caso de la extracción de FFA seguido de esterificación del destilado de ácido graso. Según otra opción, la refinación (120) de FFA puede producir un flujo de glicéridos o de materia prima (125) refinada en el caso de extracción de FFA seguido de glicerolisis del destilado de ácido graso. En una realización, según se muestra mediante la línea punteada 1, la materia prima (115) pretratada que tiene niveles suficientemente bajos de FFA como para ser considerada como materia prima refinada (es decir, la materia prima cruda fue refinada químicamente para extraer el FFA en el pretratamiento (110) de materia prima o fue refinada de otro modo) se desvía de la unidad (120) de refinación de FFA. La materia prima (125) refinada se procesa en un proceso (130) de transesterificación para producir biodiésel (150) crudo y glicerina (135) cruda. La glicerina (135) cruda se refina en una unidad (140) de refinación de glicerina produciendo glicerina (145) que puede ser reciclada en el proceso (120) de refinación de FFA para glicerolisis. El biodiésel (150) crudo se somete a un proceso (155) de refinación de biodiésel final para producir un producto (160) de biodiésel purificado comercialmente aceptable. El alcohol mojado procedente de la refinación (155) de biodiésel y de la refinación (140) de glicerina se envía a una unidad (165) de recuperación de alcohol para separar el agua (175) y recuperar alcohol (170) seco. Las realizaciones de las operaciones unitarias de la Figura 1 se describen con mayor detalle en la Figura 2.

La Figura 2 muestra realizaciones de proceso similares a las realizaciones mostradas en la Figura 1, salvo en que la Figura 2 muestra realizaciones adicionales y etapas de proceso con mayor detalle. La materia prima (105) cruda se recibe en el almacén en la instalación de producción de biodiésel. Las materias primas compatibles pueden ser combinadas y almacenadas en un tanque compartido con anterioridad a un procesamiento adicional. Las materias primas (105) crudas son pretratadas y refinadas según lo aconseje su contenido de FFA y otras propiedades de la materia prima. La materia prima (105) cruda puede ser sometida ya sea a una etapa de pretratamiento de refinación química (205) (línea punteada A), de desgomado (210) (línea punteada B), o de decoloración y pulido (230) (línea punteada C), dependiendo de sus características físicas y químicas. Típicamente, la refinación (205) química (línea punteada A) se realiza para materias primas crudas que tengan una cantidad relativamente baja de FFA (< 4%, por ejemplo). En una realización, un ácido, tal como ácido fosfórico, puede ser añadido a la materia prima (105) cruda en la unidad (205) de refinación química con, o sin, agua adicional. En un proceso de ese tipo, el ácido y el agua realizan una función similar a la de la unidad (210) de desgomado. Con independencia de uso de ácido, una base (215) fuerte, tal como NaOH (sosa cáustica), se añade a la materia prima cruda desde la unidad (105) para reducir el contenido de ácido graso libre hasta un nivel deseado (< 0,2%, por ejemplo) convirtiendo los FFAs en jabones y también para neutralizar cualquier ácido añadido. En una realización, la pasta de neutralización está compuesta por agua, jabones, gomas hidratadas en caso de que estén presentes, y cualesquiera otros componentes hidratables, polares, o sólidos de la materia prima. Esta pasta de neutralización (225) se extrae a continuación en un separador (220) centrífugo.

Alternativamente, las materias primas que tienen más de alrededor de un 4% en peso de FFA, son típicamente pretratadas con una etapa (210) de desgomado (línea punteada B), aunque en situaciones particulares las materias primas con cantidades más bajas de FFA pueden ser también pretratadas con desgomado (210). Un ácido, tal como

- ácido fosfórico, puede ser añadido a la materia prima (105) cruda en la unidad (210) de desgomado que puede ser calentado, por ejemplo, usando vapor (agua). En un proceso de ese tipo, el ácido y el agua hidratan gomas que se forman de manera natural en el aceite o la grasa de modo que pueden ser separadas de la materia prima cruda. La unidad (210) de desgomado está también capacitada para facilitar la extracción de otras impurezas hidratables y/o polares de la materia prima cruda así como los sólidos. Opcionalmente, una base (215), tal como hidróxido de sodio (sosa cáustica), puede ser añadida a la unidad (210) de desgomado con el fin de neutralizar el ácido usado para el desgomado. El exceso de base puede ser añadido también para neutralizar una porción minoritaria de los ácidos grasos libres.
- En ambas realizaciones descritas con anterioridad, la materia prima que abandona la unidad (205) de refinación química o la unidad (210) de desgomado, se procesa en un separador (220) centrífugo. La unidad (220) separadora centrífuga extrae la fase acuosa y cualesquiera compuestos hidratables o polares desde la materia prima cruda formada en la unidad (205) o (210) adicionalmente a cualquier sólido. Esta fase acuosa puede ser mencionada como soapstock (225) en ambas realizaciones.
- Una vez que la materia prima (105) cruda ha pasado a través del separador (220) centrífugo, esta puede ser sometida a una o más etapas de secado, decoloración y pulido en la unidad (230), incluyendo etapas de decoloración con calor o decoloración con arcilla para reducir el color, los sólidos, los jabones residuales, la humedad y otras impurezas de la materia prima parcialmente refinada. Con materias primas intensamente coloreadas, las etapas (230) de decoloración y pulido no eliminan típicamente suficiente color como para eliminar el potencial de rechazo comercial del biodiésel resultante. En el caso en que el aceite de maíz sea la materia prima cruda, las etapas (230) de decoloración y pulido no eliminan típicamente suficiente color rojo intenso característico como para impedir que el biodiésel resultante parezca combustible que ha sido tintado para uso de fuera de carretera solamente. En una realización, la materia prima se blanquea y se seca en la misma operación unitaria. En otra realización, la materia prima se seca mediante un secador de vacío, un tanque de destello, u otro medio de ese tipo hasta un contenido de agua deseado ya sea antes y/o ya sea después de que entre en la unidad de decoloración. El contenido de agua deseado depende del tipo de material de filtro que se use en la unidad de decoloración y de las impurezas que estén presentes en la materia prima en ese momento.
- Después de que la materia prima ha sido secada y decolorada, entra en un filtro de pulido donde se extrae cualquier impureza filtrable restante, junto con cualesquiera partículas finas de material de filtro procedentes de la etapa de decoloración. Las materias primas que contienen compuestos de cera, las etapas precedentes pueden extraer algo de cera si se opera a bajas temperaturas ( $< 83,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $150\text{ }^{\circ}\text{F}$ ), por ejemplo), pero debido a que la cera es algo soluble incluso a temperaturas relativamente bajas, algo de las ceras quedan retenidas en la materia prima y son transportadas a su través hasta el biodiésel. También, la viscosidad de los aceites y las grasas se incrementa drásticamente a temperatura más baja, lo que significa que las temperaturas de refinación más bajas pueden reducir drásticamente el rendimiento posible de cualquier unidad de proceso que tenga que operar a temperatura más baja.
- En una realización, donde se han pretratado aceite de maíz, aceite de cocinar usado, destilado de ácido graso u otras materias primas, la materia prima (105) puede no requerir necesariamente una refinación (205) química, un desgomado (210) o una centrifugación en la unidad (220), y puede en cambio pasar directamente (línea punteada **C**) a la unidad (230) de decoloración y pulido para producir una materia prima (115) pretratada seca. De hecho, algunas materias primas pueden formar una emulsión irresoluble en la centrifugadora (220) si se someten a un desgomado (210) y/o a una etapa de lavado con anterioridad a la centrifugación (220). Por lo tanto, en una realización, las materias primas (105) que emulsifican no son sometidas a las unidades (205) o (210) y (220), y pueden ser en cambio ser alimentadas directamente (línea punteada **C**) a la unidad (230) de decoloración y pulido después de pasar por alto los procesos de desgomado/refinación química y separación centrífuga para producir una materia prima (115) pretratada. Además, algunas materias primas (105) crudas tales como ciertos destilados de ácidos grasos, puede que no requieran pretratamiento (110) de la materia prima en absoluto, y pueden por lo tanto pasar directamente a la unidad (250) de conversión de FFA (línea punteada **3**) como materia prima (115) pretratada.
- Dependiendo de la efectividad de la estrategia de pretratamiento de la materia prima cruda inicial y del contenido de FFA de la materia prima pretratada, la materia prima (115) pretratada puede someterse opcionalmente a procesamiento adicional. Si se han extraído ácidos grasos libres en la unidad (205) de refinación química y en la centrifugación (220) en forma de soapstock (225), la materia prima (115) pretratada puede seguir directamente al proceso de transesterificación como materia prima (125) refinada según se ha mostrado mediante la línea punteada **1**. Sin embargo, si permanece una cantidad significativa de ácidos grasos libres ( $> 0,2\%$ , por ejemplo) debido a que la materia prima (105) cruda fue pretratada mediante un proceso (210) de desgomado (línea punteada **B**) y/o una etapa (230) de decoloración y pulido (línea punteada **C**), la materia prima (115) pretratada requiere un procesamiento adicional ya sea en la unidad (235) de extracción de FFA o ya sea en la unidad (250) de conversión de FFA. Los ácidos grasos libres en la materia prima (105) cruda son generalmente indeseables en el proceso (130) de transesterificación debido a que forman jabones en el aceite cuando reaccionan con el catalizador base usado para conducir la reacción de transesterificación. Por lo tanto, deben ser extraídos o bien convertidos, o ambos. Existen dos opciones de procesamiento primario para reducir los niveles de FFA en la materia prima (115) pretratada: 1) separación o desacidificación para extraer físicamente los FFAs desde la materia prima (235), y 2) conversión química por esterificación o glicerolisis (250). La glicerolisis es una subcategoría de esterificación en la que el

glicerol, un alcohol, se usa para convertir los FFAs en glicéridos, los cuales son ésteres de glicerol de ácidos grasos. Una ventaja de la presente invención sobre la técnica anterior consiste en que una materia prima con cualquier contenido de FFA (0 – 100% en peso) puede ser procesada con la realización (110) de pretratamiento de materia prima apropiada.

5 En una realización mostrada mediante la línea punteada **2**, la materia prima (115) pretratada se separa de los ácidos grasos libres junto con otros componentes de bajo peso molecular con relación a los glicéridos en una etapa de refinación física de FFAs usando destilación (235). Aunque la etapa de separación de FFA puede ser llevada a cabo sobre materias primas que tengan cualquier nivel de FFA, un nivel de FFA preferido está entre alrededor de un 0,2%  
10 en peso de FFA y alrededor de un 30% en peso de FFA. La etapa (235) de separación de FFA puede emplear vapor, aceite caliente, u otro fluido térmico para calentar la materia prima cruda. La destilación puede ocurrir bajo vacío para extraer los ácidos grasos libres desde la fase de aceite por evaporación en la unidad (235). La etapa (235) de separación de FFA puede emplear una columna de destilación, un evaporador de película limpiada, u otro equipo de ese tipo, y puede incluir opcionalmente la inyección de vapor en la unidad de destilación para facilitar la  
15 separación de los FFAs del resto de materia prima. Se pueden producir dos flujos de producto a partir de la separación (235) de FFA: un destilado (240) de ácido graso relativamente puro compuesto por más de un 50% en peso de FFA y la materia prima (245) separada que contiene menos de alrededor de un 0,5% en peso de FFA. El flujo (245) de materia prima separada se purifica suficientemente durante la separación (235) del FFA que puede entrar en el proceso de transesterificación como materia prima (125) refinada. El flujo (240) de destilado de ácido  
20 graso puede ser vendido como producto final o puede ser sometido a un procesamiento adicional para convertir químicamente los FFAs en la unidad (250) (línea punteada **4**).

La separación del FFA puede tener ventajas adicionales más allá de la reducción del FFA. Como ejemplo, el aceite de maíz sometido a separación de FFA en la unidad (235) es sustancialmente menos rojo que el aceite de maíz  
25 crudo o esterificado. Es decir, los compuestos son modificados o extraídos junto con el FFA de tal modo que el biodiésel fabricado a partir del aceite de maíz separado no se asemeja al combustible diésel tintado.

En otra realización, la materia prima (115) pretratada se procesa directamente en la unidad (250). Las materias primas que tienen entre un 0,1 – 100% en peso de FFA pueden ser procesadas en la unidad (250) de conversión de  
30 FFA para convertir el FFA en ésteres por medio de esterificación o en glicéridos por medio de glicerolisis (línea punteada **3**). El destilado (240) de ácido graso procedente de la separación (235) de FFA puede ser también procesado en la unidad (250) de conversión de FFA (línea punteada **4**).

En una realización, la materia prima (115) pretratada (siguiendo la flecha punteada **3**) y/o el destilado (240) de ácido  
35 graso (siguiendo la flecha punteada **4**) se esterifican para formar ésteres de alquilo en la unidad (250). En esta realización, los ácidos grasos libres pueden ser esterificados usando un catalizador homogéneo y/o heterogéneo con un alcohol (por ejemplo, alcohol seco procedente de la unidad 170) para formar ésteres alquilo de ácido graso. El catalizador homogéneo puede incluir ácido sulfúrico, ácido metano sulfónico, ácido p-tolueno sulfónico, ácido clorhídrico, u otro ácido adecuado. El catalizador heterogéneo puede incluir una resina de intercambio de ion ácido tal como la resina de intercambio de ion del ácido sulfónico Amberlyst BD20 del catalizador de Rohm and Hass and Lewatit® de Lanxess, otros catalizadores sólidos tal como materiales de óxidos metálicos, o catalizadores  
40 enzimáticos. La esterificación de FFAs en la unidad (250) de conversión de FFA puede tener lugar en uno o más reactores y el producto puede ser separado, lavado y/o reciclado de nuevo en sí mismo hasta que el FFA sea suficientemente bajo como para salir como una materia prima (125) refinada, o mezclado en la materia prima (125) refinada. El catalizador ácido homogéneo puede ser retirado o no y/o neutralizado con anterioridad a que abandone la unidad (250) de conversión de FFA. En una realización, el FFA en el flujo de producto contiene menos de alrededor de un 5% en peso, 4% en peso, 3% en peso, 2% en peso, 1% en peso, 0,5% en peso, 0,3% en peso o 0,1% en peso de FFA antes de entrar en transesterificación ya sea como parte de, o ya sea como toda, la materia  
45 prima (125) refinada. Alternativamente, si el destilado (240) de ácido graso convertido en la unidad (250) de conversión de FFA tiene un contenido de éster de alquilo suficientemente alto o si los ésteres de alquilo son una fase separada de la mezcla de producto, el flujo rico en éster de alquilo puede prescindir de la transesterificación (130) completamente, y avanzar directamente a la refinación (155) de biodiésel como biodiésel (150) crudo.

En el caso de que el aceite de maíz sea la materia prima sometida a esterificación de ácido graso libre en la unidad  
55 (250), el color rojo del aceite de maíz puede llegar a ser, de hecho, más intenso que el del aceite de maíz crudo inicial. De ese modo, el biodiésel de aceite de maíz resultante puede parecer de forma más considerable un combustible diésel de petróleo tintado a menos que se procese adicionalmente para eliminar el color. De forma similar, el color marrón de otras materias primas crudas se puede intensificar durante la conversión de FFA en la unidad (250), y por lo tanto requerir un procesamiento adicional corriente abajo para reducir el color del biodiésel  
60 hasta niveles comercialmente aceptables. Generalmente hablando, los desalentadores problemas de color pueden ser mejorados o bien exacerbados durante el pretratamiento (110) de la materia prima y la refinación (120) de FFA, pero estos son con frecuencia exacerbados.

En otra realización, la materia prima (115) pretratada (siguiendo la flecha punteada **3**) y/o el destilado (240) de ácido  
65 graso (siguiendo la flecha punteada **4**) se someten a glicerolisis para formar glicéridos en la unidad (250). En esta realización, los ácidos grasos libres procedentes de la materia prima (115) pretratada o el destilado (240) de ácido

graso, pueden hacerse reaccionar con glicerina procedente de la unidad (145) en la unidad (250) de conversión de FFA para formar mono- di- y triglicéridos, los cuales pueden ser a continuación transesterificados para producir biodiésel. Se pueden usar varios equipos de proceso en el interior de la unidad (250) de conversión de FFA para llevar a cabo esta etapa y reducir el FFA del flujo de productos a menos de alrededor de un 5% en peso, 4% en peso, 3% en peso, 2% en peso, 1% en peso, 0,5% en peso, 0,3% en peso o 0,1% en peso de FFA con anterioridad a entrar en la transesterificación como una materia prima (125) refinada.

De ese modo, la materia prima (105) que contiene cualquier cantidad de FFA, puede ser procesada mediante al menos uno de los métodos de pretratamiento (110) y refinación (120) de FFA descritos con anterioridad con los que los FFAs se extraen en una unidad (205) de refinación, una unidad (235) de refinación física y/o se convierten mediante esterificación o glicerolisis en una unidad (250) de conversión de FFA. Sin embargo, en cada alternativa de pretratamiento (110) y de refinación (120) de FFA, una pequeña cantidad de ácidos grasos libres se conserva típicamente y acaba en el producto de biodiésel acabado, lo que incrementa el Índice de Acidez del biodiésel. Puesto que ciertas materias primas pueden contener impurezas que contribuyen al Índice de Acidez del biodiésel cuando se evalúa conforme a al Método B de ASTM D664, se debe realizar una purificación adicional sobre el biodiésel fabricado a partir de tales materias primas con el fin de que cumpla las especificaciones comerciales y obtenga una aceptación del mercado en su totalidad. Esto es particularmente cierto para el biodiésel producido a partir de materias primas tales como aceite de maíz y algunos destilados de ácidos grasos. Cuando el aceite de maíz, el biodiésel de aceite de maíz y los destinados de ácido graso (junto con el biodiésel producido a partir de los mismos) se analizan en cuanto a Índice de Acidez con el Método B de ASTM D664, estos pueden presentar un segundo punto de inflexión de la evaluación causado por compuestos que son valorados con posterioridad a los ácidos grasos libres. Por lo tanto, la materia prima tiende a tener un Índice de Acidez mayor que la cantidad de FFA en el aceite, y este incremento del Índice de Acidez se imparte al biodiésel resultante sin procesamiento corriente abajo adicional.

Una vez que la materia prima ha sido pretratada (110) y refinada (120), entra en el proceso (130) de transesterificación, y a continuación en el proceso (155) de refinación de biodiésel. Existen varios procesos que pueden ser usados para producir biodiésel a partir de aceites y grasas, incluyendo transesterificación catalizada por bases, transesterificación catalizada por ácido, y transesterificación enzimática.

En una realización, se produce biodiésel a partir de materia prima usando transesterificación catalizada por bases en uno, dos, tres o más reactores. En una realización, la materia prima (125) refinada se somete a un proceso de reacción de transesterificación y a continuación se refina para producir biodiésel (160) purificado y glicerina (145). Esta reacción de transesterificación se basa en la reacción química de los mono-, di- y triglicéridos contenidos en la materia prima con un alcohol, en presencia de un catalizador base. El catalizador base usado en la reacción de transesterificación puede ser elegido entre varios materiales básicos diferentes. Los catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, NaOH o sosa cáustica, KOH o potasa, CH<sub>3</sub>NaOH (metóxido de potasio), y CH<sub>3</sub>KO (metóxido de potasio). El alcohol usado en la reacción de transesterificación puede ser elegido a partir de, por ejemplo, metanol o etanol.

Puesto que la reacción de transesterificación se lleva a cabo en un primer reactor (255), se pueden suministrar alcohol seco (170) y catalizador o enzimas (260) a la materia prima (125) refinada en paralelo, como componentes de reacción separados, o el alcohol y el catalizador pueden ser suministrados a la materia prima (125) refinada como una mezcla. Cuando se suministran como una muestra, el catalizador puede ser disuelto o dispersado en el alcohol con la ayuda de cualquier medio adecuado con anterioridad a cargar la mezcla en la materia prima. Alternativamente, el catalizador puede ser proporcionado como líquido y mezclado con el alcohol, limitando la necesidad de disolución del catalizador en el alcohol con anterioridad a mezclar el alcohol y el catalizador con la materia prima. Cuando el catalizador se mezcla con el alcohol a modo de líquido, el catalizador puede ser añadido al alcohol, por ejemplo, mediante una o más bombas dosificadoras. Adicionalmente, puesto que un catalizador alcalino podría ser sensible al agua, el catalizador puede ser almacenado en un tanque protegido con una capa de nitrógeno. Al llevar a cabo la reacción de transesterificación, el alcohol (170) seco, el catalizador o las enzimas (260), y la materia prima (125) refinada pueden ser cargados directamente en el primer reactor (255) o pueden ser mezclados con anterioridad a su introducción en el reactor (255).

El sistema de reacción puede estar cerrado respecto a la atmósfera para impedir pérdidas del alcohol usado en la unidad (255) de reactor de transesterificación. Según se mezclan los componentes de reacción, la mezcla puede mantenerse justamente por debajo del punto de ebullición del alcohol para acelerar el tiempo de reacción optimizando la temperatura de reacción mientras que se minimiza la cantidad de alcohol perdido durante la reacción. Alternativamente, la mezcla de reacción puede ser calentada por encima del punto de ebullición del alcohol en un recipiente que está, o bien presurizado o bien utiliza reflujo para mantener la mayor parte del alcohol en estado líquido. Todos los recipientes que contengan alcohol, pueden también estar conectados a un sistema de ventilación para capturar los vapores del alcohol. Los vapores de alcohol capturados pueden ser alimentados a un sistema de condensación que recupera el alcohol y recicla el alcohol de nuevo al proceso de refinación. Típicamente, se usa una cantidad en exceso de alcohol para asegurar la conversión total de los glicéridos de la materia prima al producto éster deseado.

La mezcla de reacción de transesterificación abandona el reactor (255) y entra en una unidad (265) de separación de fase. En la unidad (265) de separación de fase, la mezcla de reacción se separa en dos fases: una fase rica en éster (biodiésel crudo) que se transfiere a uno o más reactores (270) adicionales, y una fase rica en glicerina (glicerina cruda) recogida en la unidad (135). La glicerina (135) cruda es más densa que el biodiésel (150) crudo, y las dos fases pueden ser separadas mediante separación por gravedad en un vaso de decantación o, en caso necesario o si desea, mediante separación centrífuga.

En una realización, la transesterificación de la materia prima tiene lugar en una o más unidades de proceso de mezcla y sedimentación. En tales unidades de proceso, la reacción de transesterificación ocurre en un mezclador o reactor y el biodiésel crudo y la glicerina cruda resultantes de la reacción de transesterificación forman dos fases distintas que pueden ser separadas mediante un proceso de sedimentación. Si se usan dos o más unidades de proceso de mezcla y sedimentación, la materia prima y el producto intermedio, respectivamente, pueden fluir sucesivamente a través de los dos o más procesos de mezcla y sedimentación. Cada proceso de mezcla y sedimentación puede ser alimentado con la cantidad de alcohol y catalizador que se desee. Los reactores incluidos en las unidades de proceso de mezcla y sedimentación pueden ser de diseño multietapa, comprendiendo varias cámaras o zonas de reacción con el fin de conseguir la máxima eficiencia de conversión al producto éster. Las etapas de sedimentación permiten que la separación de fase se aproxime al límite de solubilidad, lo que facilita la purificación corriente abajo del biodiésel y de los productos de glicerina.

Una vez que se ha completado la reacción de transesterificación en el segundo reactor (270), la mezcla de reacción entra en una segunda unidad (275) de separación de fase. En una realización, se mezcla ácido (280) con la mezcla de reacción que sale del reactor (270) para desactivar el catalizador de transesterificación antes de entrar en la unidad (275) de separación de fase. En otras realizaciones, el catalizador se desactiva después de la unidad de separación de fase. El ácido puede ser diluido con agua (175) con anterioridad a ser introducido en la mezcla de reacción en un vaso (285) de dilución de ácido. En la unidad (275) de separación de fase, la mezcla de reacción se separa de nuevo en dos fases: una fase rica en éster o biodiésel (150) crudo, y una fase rica en glicerina o glicerina (135) cruda enviada a la unidad (290). Cada una de estas fases crudas puede incluir una cantidad significativa del exceso de alcohol usado en la reacción. Además, los productos de reacción crudos pueden incluir otras impurezas tales como exceso de catalizador, jabones, sales, agua, e impurezas de alto punto de ebullición. En una realización, algunas o todas esas impurezas pueden ser tratadas o extraídas de los productos de reacción crudos con anterioridad a que se separen las fases de biodiésel y de glicerina en la unidad (275).

En una realización, después de que el biodiésel (150) crudo y la glicerina (135) cruda han sido separados en la unidad (275), la glicerina (135) cruda puede ser tratada con un ácido adecuado procedente de un vaso (285) de dilución, para neutralizar el catalizador residual, y el biodiésel (150) crudo puede ser sometido a un lavado con agua en la unidad (295) para extraer la glicerina, las sales y los jabones. La glicerina (135) cruda separada puede ser sometida a purificación adicional en una etapa de evaporación para extraer cualquier resto de alcohol. Una etapa de destilación y secado de ese tipo se lleva a cabo en la unidad (290). El separador (290) de alcohol y glicerina extrae el alcohol y el agua que se recogen en una unidad (315) de alcohol mojado, dejando un producto de glicerina que es de aproximadamente un 78-98% de glicerina pura. Esta glicerina (145) puede ser refinada adicionalmente hasta una pureza de alrededor del 99% o mayor, usando técnicas de procesamiento adicional, de tal modo que el producto de glicerina sea adecuado para su uso en aplicaciones de alta pureza tal como productos cosméticos o farmacéuticos.

El biodiésel (150) crudo que sale de la unidad (275) de separación de fase puede incluir todavía impurezas y por lo tanto debe ser purificado en una o más operaciones de la unidad. El orden y el número de esas operaciones puede variar dependiendo de las propiedades de la materia prima cruda, del proceso de pretratamiento, del proceso de transesterificación, y de la factibilidad económica. Después de que el biodiésel (150) crudo se haya separado de la glicerina (135) cruda en la unidad (275), se somete típicamente a una refinación (155) adicional del biodiésel. Por ejemplo, tras la separación, el biodiésel crudo puede contener alcohol residual, glicerina, pequeñas cantidades de catalizador, sales y jabones. Este puede ser el caso incluso aunque los productos de reacción crudos sean refinados para eliminar o neutralizar las impurezas con anterioridad a la separación. En una realización, el biodiésel (150) crudo se somete a procesos de evaporación instantánea o de destilación para eliminar el exceso de alcohol inmediatamente después de la unidad (275) de separación de fase y con anterioridad a la unidad (295) de lavado con agua. En otra realización, los ésteres de alquilo crudos (flecha punteada desde la unidad (250) de conversión de FFA) pueden sortear la transesterificación y entrar directamente en el lavado (295) con agua como biodiésel (150) crudo o en otra etapa en el proceso (155) de refinación de biodiésel. En una realización, el biodiésel (150) crudo procedente de la unidad (250) de conversión de FFA se destila en la unidad (155) de refinación de biodiésel para producir un biodiésel (160) purificado y fondos (180) de destilación que pueden ser reciclados como materia prima (105) cruda para biodiésel, usados como materia prima para otros combustibles renovables, o usados directamente como producto combustible renovable.

En una realización de refinación (155) de biodiésel, el biodiésel (150) crudo se lava en primer lugar en la unidad (295) con el fin de eliminar las sustancias solubles en agua tales como jabones y catalizador residual. Los jabones que pueden estar presentes en la unidad (295) de lavado con agua pueden ser divididos para evitar la formación de emulsiones durante el lavado, por ejemplo, mediante la adición de un ácido. El ácido clorhídrico diluido, tal como una solución a un 3,7%, es adecuado para tal aplicación y puede ser preparado y añadido según sea necesario. En una

realización, el proceso de lavado del biodiésel puede incluir simplemente mezclar de forma suave el biodiésel (150) crudo con agua (175) en la unidad (295), la cual extrae las impurezas residuales polares y solubles en agua a medida que son recogidas en la fase acuosa.

5 Si el biodiésel (150) crudo se procesa por medio de una etapa de lavado de ese tipo en la unidad (295), el biodiésel lavado puede contener un exceso de agua. Tal exceso de agua puede ser eliminado, por ejemplo, en una unidad (300) de separación de fase. El agua procedente de la unidad (300) de separación de fase puede ser reciclada de nuevo a la unidad (285) de dilución de ácido, para su reutilización. En una realización, el biodiésel (150) crudo puede ser despojado del alcohol y del agua en el separador (305) de alcohol y biodiésel, el cual puede consistir en vasos  
10 de destilación, columnas de destilación, destilación de corto recorrido, evaporadores de película limpiada, evaporadores de película delgada, evaporadores de película descendente, y otras estrategias. El agua (175) se extrae del alcohol (315) mojado en la unidad (320) de rectificación de alcohol. El agua (175) puede ser reciclada a la unidad (295) de lavado con agua y el alcohol (170) seco se recicla de nuevo al (a los) reactor(es) (255) y (270) de transesterificación.

15 Mientras que algunos productos de biodiésel (158) seco (salida del separador (305) de alcohol y biodiésel) fabricados a partir de ciertas materias primas de calidad comestible tales como aceite de canola, manteca y sebo técnico pueden estar listos para su uso, distribución o venta después de salir del separador (305) de alcohol y biodiésel, los productos de biodiésel seco fabricados a partir de materias primas de bajo coste no cumplirán típicamente las especificaciones del biodiésel comercial incluso cuando se empleen las opciones apropiadas de pretratamiento (110) de materia prima y de refinación (120) de FFA. En particular, el biodiésel (158) seco fabricado a partir de materias primas no alimenticias emergentes tal como el aceite de maíz, aceite de cocinar usado, grasa de aves de corral, aceite de pennycress, destilados de ácido graso, o aceite de algas, puede requerir procesamiento adicional después del separador (305) de alcohol y biodiésel y con anterioridad a que esté listo para su uso,  
20 distribución o venta. Sin embargo, la combinación de un proceso (155) apropiado de refinación de biodiésel con un proceso apropiado de pretratamiento (110) de materia prima y de refinación (120) de FFA, proporcionará un biodiésel (160) purificado que cumple las especificaciones comerciales con independencia de las propiedades de la materia prima inicial.

30 Dependiendo de la materia prima y de sus impurezas, la unidad (310) de purificación de biodiésel puede diferir. En una realización, el biodiésel (158) seco se somete a un proceso de filtración en frío en la unidad (310) de tal modo que los componentes de alto punto de fusión, tales como proteínas, ceras y ciertos insaponificables, se enfrían hasta por debajo de su punto de solubilidad y se eliminan por filtración. De esta manera, el biodiésel (158) seco puede ser fabricado de modo que cumpla con las pruebas comerciales de filtrabilidad por maceración en frío. En general,  
35 combinar la opción de filtración en frío con el pretratamiento (110) de materia prima y la refinación (120) de FFA, tiene muchas ventajas. Sin embargo, algunas materias primas pueden causar que el (los) filtro(s) se atoren más rápidamente y requieran con mayor frecuencia tiempo de inactividad para cambios de filtros y costes operativos más altos. Tales materias primas incluyen las que tienen un contenido de cera, tal como aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de pennycress, ciertas grasas de aves de corral, y posiblemente los aceites de algas. Debido  
40 a su solubilidad en ésteres de alquilo a través de un amplio rango de temperatura, las ceras no pueden ser siempre eliminadas por completo de una manera barata usando una combinación de un proceso de pretratamiento (110) y refinación (120) de FFA y un proceso de filtración en frío o técnica de hibernación similar. Las técnicas de filtración en frío pueden usar tierra diatomea (DE) u otros medios de filtro para incrementar la efectividad de la filtración.

45 En otra realización, el biodiésel (158) seco se somete a un proceso de filtración por membrana en la unidad (310) de tal modo que los componentes de alto punto de fusión, tal como las proteínas, ceras y determinados insaponificables, se condensan y se extraen por debajo de su punto de fusión. La filtración por membrana puede ocurrir a temperaturas frías de tal modo que las partículas condensadas sean filtradas más fácilmente o a temperaturas más altas usando membranas con poros muy pequeños que puedan separar moléculas más grandes o más polares desde la solución (por ejemplo, nanofiltración). De esta manera, el biodiésel (158) seco puede ser fabricado de modo que cumpla las especificaciones comerciales del biodiésel. Las técnicas de filtración por membrana pueden incluir membranas cerámicas, membranas de polímero, cribas moleculares, y fibras o nanotubos de carbono. En una realización, el producto que sale de la unidad (300) de separación de fase puede entrar directamente en una unidad de filtración por membrana que elimine tanto el metanol como el agua en vez de pasar a través de un separación (305) de alcohol y biodiésel.  
50

En otra realización, el biodiésel (158) seco se somete a un proceso de filtración por resina en la unidad (310) de tal modo que las impurezas, incluyendo el agua, se eliminan. De esta manera, se puede fabricar el biodiésel (158) seco de modo que cumpla las especificaciones comerciales del biodiésel. Las técnicas de filtración por resina pueden incluir resinas de lavado en seco, resinas de intercambio de iones y otras resinas absorbentes. En una realización, el producto que sale de la unidad (275) o (300) de separación de fase puede entrar directamente en una unidad de filtración por resina que puede extraer el metanol, la glicerina, el agua y otras impurezas en vez de pasar a través de unidades de purificación adicionales.  
60

65 En otra realización, el biodiésel (158) seco procedente del separador (305) de biodiésel y alcohol puede ser sometido a destilación en la unidad (310) para eliminar o reducir los niveles de cera, insaponificables, jabones,

compuestos de color, compuestos de azufre, compuestos de alto punto de ebullición con grupos funcionales ácido o base, y mono-, di- y triglicéridos. Dicho proceso de destilación puede ser llevado a cabo mediante varios equipos de proceso, incluyendo vasos de destilación, columnas de destilación, destilación de recorrido corto, evaporadores de película limpiada, evaporadores de película delgada, evaporadores de película descendente, y otras estrategias. El biodiésel resultante se purifica (160) y debe ser comercialmente aceptable a pesar de los componentes problemáticos que estuvieran presentes en la materia prima cruda inicial.

En una realización, la unidad (310) de purificación de biodiésel es un proceso de destilación de recorrido corto (por ejemplo, un evaporador de película limpiada) usado para reducir los niveles de compuestos de azufre, ceras, jabones, fosfolípidos, impurezas de color, compuestos de alto peso molecular tales como los compuestos de ácido graso polimerizados y los compuestos con grupos funcionales, los glicéridos (mono-, di- y triglicéridos), y el material insaponificable que comprende al menos un de entre esteroides, derivados de esterol, proteínas y pigmentos.

En otra realización, la unidad (310) de purificación de biodiésel puede ser una columna de destilación cuando, adicionalmente a las impurezas discutidas en el párrafo precedente, un nivel particularmente bajo de monoglicéridos resulta crítico para la aceptación comercial, tal como menor de alrededor de un 0,2%.

En una realización, la destilación del biodiésel en la unidad (310) purifica el biodiésel crudo para reducir el contenido de proteína, cera y otros insaponificables, de tal modo que el producto de biodiésel purificado pueda pasar las pruebas de filtrabilidad por maceración en frío. En una realización, la destilación del biodiésel purifica el biodiésel crudo para eliminar compuestos que causan un segundo punto de inflexión y un elevado Índice de Acidez cuando se evalúan conforme al Método B de ASTM D664. En una realización, la destilación del biodiésel purifica el biodiésel crudo para extraer otros compuestos ácidos de tal modo que el producto de biodiésel purificado tenga un Índice de Acidez reducido. En una realización, el producto (160) de biodiésel purificado tiene un Índice de Acidez de menos de alrededor de 1, 0,5, 0,3 o 0,1. En una realización, la destilación del biodiésel purifica el biodiésel crudo para extraer los insaponificables de tal modo que el producto de biodiésel purificado podrá incrementar el contenido de éster. En una realización, la destilación del biodiésel purifica el biodiésel crudo para reducir compuestos de color de tal modo que el producto de biodiésel purificado tendrá un color más claro que la materia prima original. En una realización, la destilación del biodiésel purifica el biodiésel crudo para reducir los compuestos de color de tal modo que el producto de biodiésel purificado pueda cumplir con los requisitos de color para su aceptación por el consumidor y/o no parecerá similar al diésel tintado para uso fuera de la carretera. En una realización, la destilación del biodiésel purifica el biodiésel crudo para eliminar glicéridos de tal modo que el producto de biodiésel purificado cumpla las especificaciones comerciales de monoglicéridos conforme a la nueva especificación de monoglicéridos según ASTM D6751 y las futuras especificaciones de glicéridos que puedan ser introducidas.

En una realización, la destilación del biodiésel ocurre entre 200 – 300 °C y 800 – 0 Torr. En otra realización, la destilación del biodiésel ocurre entre 230 – 290 °C y 40 – 0 Torr. Todavía en otra realización, la destilación del biodiésel ocurre entre 240 – 280 °C y 5 – 0,01 Torr.

En una realización, el producto de biodiésel producido a partir del proceso de purificación del biodiésel tendrá un contenido de cera menor de un 0,1% en peso, un contenido de insaponificables del 2% en peso o menos, un contenido de jabón de 50 ppm o menos, un contenido de azufre de 500 ppm o menos, un contenido de monoglicérido menor de un 0,6% en peso, un resultado de filtración por maceración en frío de 360 segundos o menos, y un color más claro que el de la materia prima original.

En otra realización, el producto de biodiésel producido a partir del proceso de purificación de biodiésel tendrá un contenido de cera de menos de un 0,05% en peso, un contenido de insaponificables de un 1% en peso o menos, un contenido de jabón de 20 ppm o menos, un contenido de azufre de 15 ppm o menos, un contenido de monoglicérido de menos de un 0,5% en peso, un resultado de filtración por maceración en frío de 240 segundos o menos, y un color más claro que la materia prima original.

En una realización, el producto de biodiésel producido a partir del proceso de purificación de biodiésel tendrá un contenido de cera de menos de un 0,01% en peso, un contenido de insaponificables de un 0,5% en peso o menos, un contenido de jabón de 10 ppm o menos, un contenido de azufre de 10 ppm o menos, un contenido de monoglicérido menor de un 0,4% en peso, un resultado de filtración por maceración en frío de 200 segundos o menos y un color más claro que la materia prima original.

La invención se ilustra con detalle en lo que sigue con referencia a los ejemplos, pero sin limitarse a los mismos.

## 60 Ejemplos

### Ejemplo 1

#### Propiedades de la materia prima y opciones de procesamiento correspondientes

65 Las propiedades de la materia prima determinan cómo debe ser procesada la materia prima a efectos de producir un

biodiésel comercialmente aceptable. Sin embargo, existen normalmente múltiples opciones de procesamiento disponibles y la vía elegida está limitada por una combinación de lo que resulta económicamente factible y la calidad del producto final. Dependiendo de la materia prima, puede existir mas una vía de pretratamiento (110) de materia prima aceptable, de refinación (120) de ácido graso libre y de refinación (155) de biodiésel. La Tabla 1 expone un número de vías de refinación de materia prima que corresponden a las Unidades de Proceso representadas en la Figura 2, aunque pueden existir otras opciones.

**Tabla 1. Vías de refinación de materia prima**

Refinación de materia prima -110, 120			
Opción	Pretratamiento -110	Refinación de FFA -120	Unidades de Proceso Figura 2
A1	Refinación química + decoloración (A)	Desvío (1)	205, 230
B1	Desgomado + decoloración (B)	Desvío (1)	210, 230
B2	Desgomado + Decoloración (B)	Extracción de FFA (2)	210, 230, 235
B3	Desgomado + Decoloración (B)	Conversión de FFA (3)	210, 230, 250
B4	Desgomado + Decoloración (B)	Extracción de FFA + Conversión de FFA (4)	210, 230, 235, 250
C2	Decoloración (C)	Extracción de FFA (2)	230, 235
C3	Decoloración (C)	Conversión de FFA (3)	230, 250
C4	Decoloración (C)	Extracción de FFA + Conversión de FFA (4)	230, 235, 250

La Tabla 2 expone vías de refinación de biodiésel que corresponden a la unidad (310) de purificación de biodiésel de la Figura 2. Se debe apreciar que la opción de filtración puede incluir cualquier número de técnicas de filtración, incluyendo filtración en frío, filtración por membrana, el uso de absorbentes o resinas químicamente activos (por ejemplo, "lavado en seco"), u otros métodos de ese tipo. De forma similar, la opción de destilación puede incluir cualquier número de técnicas de destilación, incluyendo destilación atmosférica, destilación por vacío, u otros métodos de ese tipo.

**Tabla 2. Vías de refinación de biodiésel**

Refinación de Biodiésel -155	
Opción	Purificación de biodiésel -310
F	Filtración
D	Destilación

La Tabla 3 proporciona una lista de materias primas, propiedades de la materia prima, y vías de procesamiento correspondientes con respecto a las vías de refinación de materia prima y de refinación de biodiésel relacionadas en la Tabla 1 y en la Tabla 2, respectivamente. Las vías de procesamiento de la Tabla 3 son ejemplos de cómo las materias primas particulares pueden ser procesadas para producir biodiésel comercialmente aceptable, sin embargo, pueden existir otras vías aceptables. Cada materia prima requiere una combinación apropiada de una vía de refinación de la materia prima y una vía de refinación de biodiésel, a efectos de producir biodiésel comercialmente aceptable.

**Tabla 3. Ejemplo de propiedades de materia prima y vías de procesamiento**

Ejemplos de materia prima	Ejemplo de propiedades de materia prima					Opciones de vía de procesamiento
	Contenido de FFA	Contenido de cera	Color	Azufre	Insaponificables	
Aceite de maíz	Alto	Alto	Alto	Bajo	Alto	C2+D, C3+D, C4+D
Grasa de aves de corral	Alto	Alto	Alto	Alto	Bajo	B2+D, B3+D, B4+D
Materia prima cruda/aceite de canola	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	Bajo	A1+F, B1+F
Aceite de cocinar usado	Alto	Bajo	Alto	Bajo	Bajo	B2+D, B3+D, B4+D, C2+D, C3+D, C4+D
Pennycress/	Bajo/Alto	Alto/Bajo	Alto	Bajo	Alto/Bajo	A1+D, B1+D, B2+D,

Algas/ Otros						B3+D, B4+D
Destilado de ácido graso	Alto	Bajo	Alto	Alto	Bajo	C3+F, C3+D

Ejemplo 2

Biodiésel de aceite de maíz esterificado ácido con, y sin, purificación de destilación

5 El aceite de maíz procedente de un proceso de grano de etanol fue convertido en biodiésel comercialmente aceptable usando un proceso de refinación de FFA de esterificación de ácido junto con etapas de refinación de biodiésel por filtración en frío y destilación. Se obtuvieron dos muestras de biodiésel de aceite de maíz: una inmediatamente después de la filtración en frío usando tierra de diatomeas (DE) y una segunda después de la  
 10 filtración en frío y la destilación, para comparar los efectos. La materia prima de aceite de maíz crudo fue esterificada con ácido con metanol usando un catalizador homogéneo de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para convertir los ácidos grasos libres en ésteres de metilo. El ácido fuerte usado durante la esterificación fue neutralizado con hidróxido de sodio (NaOH) con anterioridad al lavado con agua. Una vez que la materia prima fue secada, se envió a un proceso de transesterificación catalizada por bases. Tras ser separada de la glicerina y la extracción del metanol y del agua, el  
 15 biodiésel seco fue sometido a purificación mediante filtración en frío o destilación en un evaporador de película limpiada. Las propiedades físicas y química del biodiésel seco antes y después de la destilación, se proporcionan en la Tabla 4 que sigue. La filtración en frío del biodiésel seco usando DE produce biodiésel con un tiempo de filtración por maceración en frío, un Índice de Acidez, azufre y monoglicéridos aceptables conforme a ASTM D6751. Sin embargo, la destilación del biodiésel seco, filtrado en frío, reduce claramente el contenido de cera (según se indica  
 20 mediante la Turbidez), el Índice de Acidez (y el número de puntos de inflexión), y el Color Gardner (una escala de color de amarillo a rojo) que son propiedades particularmente problemáticas para el biodiésel de aceite de maíz. Por lo tanto, una combinación de esterificación de ácidos grasos libres (FFA) y de destilación de biodiésel, puede ser usada para producir biodiésel de aceite de maíz purificado que cumple con unas especificaciones de biodiésel comercial más estrictas que una combinación de esterificación de FFA y filtración en frío.  
 25

**Tabla 4. Propiedades del biodiésel de aceite de maíz esterificado ácido con filtración en frío y destilación**

Biodiesel de aceite de maíz esterificado	Filtrado en frío	Filtrado en frío & destilado
<b>Propiedades</b>		
Reducción de cera (Métodos indirectos)		
Tiempo de filtración por maceración en frío [ASTM D7501] (s)	96	-
Turbidez (Unidad de Turbidez Nefelométrica o NTU)	22,3	1,4
Índice de Acidez con Método B de ASTM D664 (mg KOH/g)	0,453	0,298
Número de puntos de inflexión	2	1
Nitrógeno (ppm)	14,5	4,8
Azufre (ppm)	6,0	3,0
Monoglicéridos (% en peso)	0,49	0,53
Diglicéridos (% en peso)	0,06	<0,005
Triglicéridos (% en peso)	<0,005	<0,005
Color:		
Color Gardner (ASTM D1544)	15	9
Semejanza con el diésel tintado	Sí	No

30 Ejemplo 3

Biodiésel de aceite de maíz con FFA separado con, y sin, purificación por destilación en comparación con filtración

35 El aceite de maíz procedente de un proceso de grano de etanol fue convertido en biodiésel usando un proceso de separación de FFA para refinación de FFA seguido de transesterificación de la materia prima separada, y dos técnicas de purificación: filtración a temperatura ambiente usando un filtro de papel de una sola capa, y destilación. Se obtuvo una muestra de biodiésel de aceite de maíz seco antes y después de las unidades de refinación de biodiésel para comparar la efectividad de cada método junto con la alternativa de refinación de FFA. La materia prima de aceite de maíz cruda fue despojada del FFA con anterioridad a entrar en un proceso de transesterificación  
 40 catalizada por bases. Tras ser separado de la glicerina y tras la extracción del metanol y el agua, el biodiésel seco fue sometido a purificación tanto en una etapa de filtración como de destilación en un evaporador de película limpiada. Las propiedades físicas y químicas de biodiésel antes y después de la purificación por filtración o

destilación, se proporcionan en la Tabla 5 que sigue. Los procesos de filtración y de destilación mejoran ambos la calidad del biodiésel en comparación con el biodiésel seco sin purificar. Sin embargo, el efecto de destilación es más pronunciado que la filtración, especialmente en términos de reducción relativa de cera (según se ha indicado mediante el Tiempo de filtración por maceración en frío y la Turbidez), Índice de Acidez, insaponificables, nitrógeno azufre, di- y triglicéridos, y color. Aunque la destilación fue capaz de reducir el número de puntos de inflexión y el Índice de Acidez global, el alto Índice de Acidez inicial del biodiésel de aceite de maíz seco sin purificar usado en este ensayo indica la importancia de tener ambas, refinación de FFA y refinación de biodiésel. En este ejemplo de laboratorio, el proceso de refinación de FFA no se optimizó y por lo tanto no estaba capacitado para extraer suficientemente los FFAs suficientes como para producir biodiésel que cumpla la especificación ASTM D6751 en cuanto a Índice de Acidez.

**Tabla 5. Propiedades del biodiésel de aceite de maíz extraído con filtración o destilación**

Biodiésel de aceite de maíz separado	Sin purificar	Filtrado	Destilado
<b>Propiedades</b>			
Reducción de cera (Métodos Indirectos)			
Tiempo de filtración por maceración en frío [ASTM D7501] (s)	720 <sup>a</sup>	720 <sup>b</sup>	176
Turbidez (Unidad de Turbidez Nefelométrica o NTU)	84,0	29,0	1,3
Índice de Acidez con Método B de ASTM D664 (mg KOH/g)	1,021	0,955	0,908
Número de puntos de inflexión	2	2	1
Insaponificables (% en peso)	0,77%	0,97%	0,27%
Nitrógeno (ppm)	23,1	21,5	6,7
Azufre (ppm)	6,7	6,5	3,7
Monoglicéridos (% en peso)	0,62	0,61	0,64
Diglicéridos (% en peso)	0,09	0,10	<0,005
Triglicéridos (% en peso)	0,04	0,04	<0,005
Color:			
Color Gardner (ASTM D1544)	11	11	5
Semejanza con el diésel tintado	sí	sí	no

<sup>a</sup>150 ml de 300 ml restantes después de 720 s.

<sup>b</sup>120 ml de 300 ml restantes después de 720 s.

#### Ejemplo 4

Biodiésel de aceite de cocinar usado con FFA separado con, y sin, purificación por destilación en comparación con filtración en frío

Una mezcla de aceite de cocinar usado (UCO) y de grasa de aves de corral fue convertida en biodiésel comercialmente aceptable usando un proceso de refinación de FFA por separación de FFA seguido de una transesterificación y de dos técnicas de refinación de biodiésel: filtración en frío usando DE y destilación. Se obtuvo una muestra de biodiésel con anterioridad a la filtración en frío y a la destilación para comparar la efectividad de cada método. La mezcla de materia prima de biodiésel fue despojada de FFA con anterioridad a entrar en un proceso de transesterificación catalizada por bases. Tras ser separado de la glicerina y tras la extracción del metanol y el agua, el biodiésel seco fue sometido a purificación mediante una etapa de filtración en frío usando DE o bien por destilación en un evaporador de película limpiada. Las propiedades físicas y químicas del biodiésel antes y después de la purificación por filtración en frío o por destilación, se proporcionan en la Tabla 6 que sigue. Los procesos de filtración y destilación mejoran ambos la calidad del biodiésel en comparación con el biodiésel seco sin purificar, en particular con respecto a filtrabilidad por maceración en frío y al azufre. Sin embargo, el efecto de la destilación es más pronunciado que el de la filtración en frío especialmente en términos de eliminación de compuestos de color y de descenso del Índice de Acidez, tiempo de Filtración por Maceración en Frío, nitrógeno y azufre.

**Tabla 6. Propiedades del biodiésel de aceite de cocinas usado extraído & de grasa de aves de corral con filtración en frío o destilación**

Biodiésel de grasa de aves de corral separada	Sin purificar	Filtrado en frío	Destilado
<b>Propiedades</b>			
Reducción de cera (Métodos Indirectos)			
Tiempo de filtración por maceración en frío [ASTM D7501] (s)	720 <sup>a</sup>	100	76

Turbidez (Unidad de Turbidez Nefelométrica o NTU)	5,6	3,2	0,5
Índice de Acidez con Método B de ASTM D664 (mg KOH/g)	0,353	0,346	0,287
Número de puntos de inflexión	1	1	1
Insaponificables (% en peso)	0,45%	0,36%	0,36%
Nitrógeno (ppm)	51,3	54,4	24,4
Azufre (ppm)	12,4	9,4	8,4
Monoglicéridos (% en peso)	0,29	0,30	0,30
Diglicéridos (% en peso)	0,09	0,08	<0,005
Triglicéridos (% en peso)	<0,05	0,00	<0,005
Color:			
Productos de petróleo (ASTM D1500)	4	4	0,5
Semejanza con el diésel tintado	no	no	no

<sup>a</sup>125 ml de 300 ml restantes después de 720 s.

5 Como resultado del alto grado de variabilidad en cuanto a la identidad y la cantidad de las impurezas encontradas en las materias primas para biodiésel, en particular las materias primas crudas de bajo coste, un número de etapas de proceso según se ha descrito en las realizaciones de la invención pueden ser empleadas según se divulga en la presente memoria para convertir la materia prima altamente impura en biodiésel de alta calidad y totalmente aceptable. Estas diversas realizaciones se han descrito con detalle suficiente como para permitir que un experto en la materia ponga en práctica la invención, y debe entenderse que un experto en la materia puede hacer modificaciones en las diversas realizaciones divulgadas.

10 Cuando los métodos y las etapas que se han descrito con anterioridad indiquen la ocurrencia de los eventos en un determinado orden, los expertos en la materia podrán entender que el orden de determinadas etapas puede ser modificado y que tales modificaciones son conformes con los principios de la invención. Adicionalmente, ciertas etapas pueden ser llevadas a cabo de forma simultánea en un proceso paralelo cuando sea posible, así como realizadas secuencialmente.

20 Las realizaciones, variaciones y figuras descritas con anterioridad, proporcionan una indicación de la utilidad y la versatilidad de la presente invención. Otras realizaciones que no proporcionan todas las características y ventajas expuestas en la presente memoria, pueden ser utilizadas también, sin apartarse del alcance de la presente invención. Tales modificaciones y variaciones se considera que están dentro del alcance de los principios de la invención definidos por las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para producir un biodiésel purificado a partir de una materia prima, que comprende:
- 5 a. extraer ácidos grasos libres de dicha materia prima en un proceso de extracción de ácido graso libre para producir una primera materia prima refinada y un destilado de ácido graso;
- b. transesterificar dicha materia prima refinada para producir un primer biodiésel crudo;
- c. destilar dicho primer biodiésel crudo para producir el biodiésel purificado y fondos de destilación, y
- 10 d. usar un proceso de glicerolisis para convertir dicho destilado de ácido graso en una segunda materia prima refinada.
- 2.- El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de usar un proceso de transesterificación para convertir la segunda materia prima refinada en un segundo biodiésel crudo.
- 15 3.- El método de la reivindicación 2, que comprende además la etapa de combinar el segundo biodiésel crudo con el primer biodiésel crudo y destilar el primer biodiésel crudo y el segundo biodiésel crudo conjuntamente en la etapa (c).
- 20 4.- El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de combinar la segunda materia prima refinada con la primera materia prima refinada, y transesterificar la primera materia prima refinada y la segunda materia prima refinada conjuntamente en la etapa (b).
- 5.- El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de pretratar dicha materia prima para producir una materia prima pretratada con anterioridad a que los ácidos grasos libres sean extraídos de dicha materia prima, y usar la materia prima pretratada como materia prima en la etapa (a).
- 25 6.- El método de la reivindicación 1, en donde dicho biodiésel purificado tiene un contenido de cera de menos del 0,1% en peso, un contenido de insaponificables del 2% en peso o menos, un contenido de jabón de 50 ppm o menos, un contenido de azufre de 500 ppm o menos, un contenido de monoglicérido menor del 0,6% en peso, un resultado de filtración por maceración en frío de 360 segundos o menos, y un color más claro que la materia prima.
- 30 7.- El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de utilizar los fondos de destilación como materia prima de combustible renovable.
- 35 8.- El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de utilizar los fondos de destilación como combustible.
- 9.- Un método para producir biodiésel purificado a partir de una materia prima, que comprende:
- 40 a. extraer ácidos grasos libres desde dicha materia prima para producir una primera materia prima refinada y un destilado de ácido graso;
- b. transesterificar dicha primera materia prima refinada para producir un primer biodiésel crudo;
- c. refinar dicho primer biodiésel crudo para producir un primer biodiésel purificado, y
- 45 d. usar un proceso de glicerolisis para convertir el destilado de ácido graso en una segunda materia prima refinada.
- 10.- El método de la reivindicación 9, en donde dicha segunda materia prima refinada se procesa además para producir un segundo biodiésel crudo.
- 50 11.- El método de la reivindicación 10, en donde dicho segundo biodiésel crudo se procesa con al menos uno de entre la primera materia prima refinada y el primer biodiésel crudo para producir el primer biodiésel purificado.
- 12.- El método de la reivindicación 9, en donde dicha segunda materia prima refinada se procesa con la primera materia prima refinada para producir el primer biodiésel crudo.
- 55 13.- Un método para producir un biodiésel purificado a partir de una materia prima que contiene aceite de maíz, que comprende:
- 60 a. obtener la materia prima que contiene aceite de maíz a partir de un proceso de fabricación de etanol;
- b. refinar la materia prima que contiene aceite de maíz en un proceso de extracción de ácido graso libre para producir una materia prima refinada y un destilado de ácido graso;
- c. transesterificar dicha materia prima refinada para producir un biodiésel crudo, y
- d. destilar dicho biodiésel crudo para producir dicho biodiésel purificado y fondos de destilación.
- 65 14.- El método de la reivindicación 13, en donde el biodiésel purificado tiene un contenido de cera de menos del 0,1% en peso, un contenido de insaponificables del 2% en peso o menos, un contenido de jabón de 50 ppm o

## ES 2 788 378 T3

menos, un contenido de azufre de 500 ppm o menos, un contenido de monoglicérido menor de un 0,6% en peso, un resultado de filtración por maceración en frío de 360 segundos o menos, y un color más claro que la materia prima que contiene aceite de maíz.



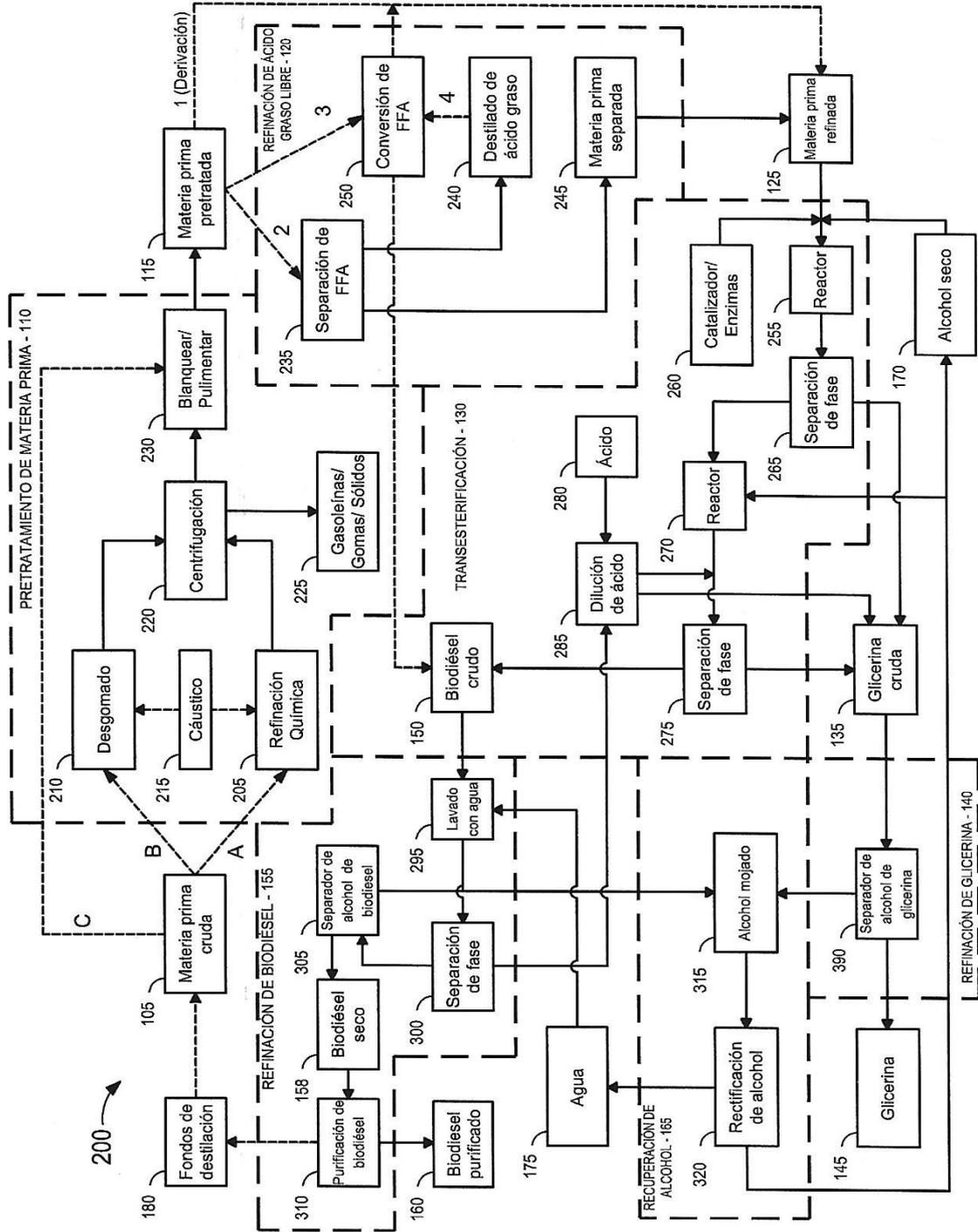


FIG. 2