

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 054**

51 Int. Cl.:

C11C 3/00 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C11C 3/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2009 PCT/GB2009/000246**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009 WO09095668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2009 E 09705421 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2020 EP 2247703**

54 Título: **Transesterificación de aceites vegetales**

30 Prioridad:

29.01.2008 GB 0801587

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

09.04.2021

73 Titular/es:

**QS BIODIESEL LIMITED (100.0%)
5 Technology Park, Colindeep Lane, Colindale
London NW9 6BX, GB**

72 Inventor/es:

KOVÁCS, ANDRÁS

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 818 054 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).

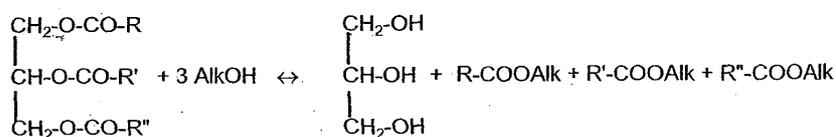
DESCRIPCIÓN

Transesterificación de aceites vegetales

La presente invención se refiere a métodos mejorados para transesterificar aceites vegetales y triglicéridos relacionados y, en particular, a métodos mejorados para producir combustible de calidad diésel de origen vegetal, con frecuencia denominado en nuestros días combustible biodiésel o simplemente biodiésel, por medio de transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de bajo peso molecular, presentando típicamente los alcoholes de 1 a 4 átomos de carbono.

Como se sabe, la transesterificación con alcohol tiene una influencia decisiva en la calidad de los combustibles producidos a partir de aceites vegetales debido a que esta operación determina si la viscosidad del combustible resultante resulta o no apropiada para la inyección de combustible y con fines de alimentación de motores.

La transesterificación de aceites vegetales con un alcohol transcurre en una reacción de equilibrio reversible de acuerdo con el esquema:



En la fórmula anterior, R, R' y R'' representan los restos hidrocarbilo de los constituyentes de ácido graso de los aceites vegetales y Alk es un grupo alquilo C1-C4. Como se muestra en el esquema anterior, se forma glicerol como subproducto en la reacción además de los ésteres metílicos de ácido graso que se pueden utilizar como combustible. El equilibrio se puede desplazar hacia la formación de los ésteres alquílicos de ácido graso requeridos aumentando la cantidad del reaccionante de alcohol y/o eliminando el subproducto de glicerol. Normalmente, la transesterificación se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador. Normalmente, se usan bases como catalizadores (de la manera más frecuente, hidróxido de potasio); se usan menos frecuentemente catalizadores ácidos. El alcohol más frecuentemente usado es metanol.

El método clásico para la transesterificación de aceites vegetales con metanol y producción de combustible de biodiésel se divulga en diversas patentes de Estados Unidos preliminares. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N°. 2.360.844 de Bradshaw et al. divulga un proceso que comprende hacer reaccionar glicérido bruto con un alcohol de no más de 4 átomos de carbono en condiciones sustancialmente anhidras en presencia de una base de metal alcalino suficiente para neutralizar los ácidos libres en el glicérido y para mantener la disolución alcalina frente a amarillo Clayton. Se añade ácido a la mezcla de ésteres alquílicos en una cantidad suficiente para descomponer los jabones formados. La glicerina se separa, los ésteres monoalquílicos de los ácidos grasos presentes en el glicérido se recuperan y posteriormente se saponifican. La patente de Estados Unidos N°. 2.383.632 de Tren divulga un proceso para la alcoholisis de glicéridos grasos que comprende hacer reaccionar los glicéridos grasos con un alcohol monohídrico de bajo peso molecular para producir un cuerpo de líquido que contiene ésteres de ácido graso a partir del glicérido con el alcohol, la glicerina y el alcohol que no ha reaccionado, volatilizándolo al alcohol que no ha reaccionado a partir del cuerpo del líquido, y separando los ésteres de la glicerina. La patente de Estados Unidos N°. 2.383.633, también de Trent, divulga un proceso muy similar que comprende hacer reaccionar un glicérido graso con un alcohol monohídrico que tiene de uno a seis átomos de carbono por molécula en presencia de un catalizador de alcoholisis alcalino para producir un cuerpo de líquido que contiene ésteres del alcohol con ácidos grasos, glicerina y un alcohol que no ha reaccionado, volatilizándolo el alcohol que no ha reaccionado a partir del cuerpo de líquido, acidificando el residuo del cuerpo de líquido y separando los ésteres de la glicerina.

Generalmente, se ha seguido este método clásico hasta la fecha, con algunas pequeñas modificaciones, para la producción de combustible de biodiésel a escala industrial. Típicamente, se hace reaccionar el aceite vegetal con metanol en presencia de un catalizador de hidróxido de potasio durante al menos media hora a una temperatura por debajo del punto de ebullición de metanol (normalmente a 65 °C). Debido a que metanol y el aceite vegetal tienen únicamente una miscibilidad limitada uno con respecto al otro, la mezcla de reacción bifásica se agita intensamente y/o se usan catalizadores de transferencia de fase con el fin de acelerar la reacción. El glicerol, que se genera como subproducto, se acumula en la fase polar (metanol) y, de acuerdo con la naturaleza de equilibrio de la reacción, es susceptible de reconvertir los ésteres metílicos de ácido graso producidos de una vez en ésteres de glicérido. El catalizador de transferencia de fase, si estuviera presente, también contribuye a este proceso de reconversión. De este modo, no se puede lograr la conversión completa del aceite vegetal. Cuando la mezcla de reacción se encuentra próxima al equilibrio, lo que corresponde a una conversión de aproximadamente un 80 %, se permite la sedimentación de la mezcla durante aproximadamente 12-24 horas. Posteriormente, se elimina la fase polar inferior (que comprende glicerol junto con la mayor parte de metanol usado en exceso), y se repite la reacción con la fase apolar superior usando alcohol recién mezclado y catalizador. Después de esta segunda etapa, se separa la fase apolar superior (fase de combustible) de nuevo, se somete a destilación para eliminar una parte principal del metanol presente, se lava con ácido sulfúrico acuoso para eliminar el hidróxido de potasio y para evitar el emulsionado, se

lava de nuevo con agua, se seca y se filtra. Esta última serie de operaciones constituye el refinado del combustible de biodiésel. Si se desea, se añaden aditivos de mejora de la calidad, en particular aditivos para mejorar la resistencia al frío, al combustible de biodiésel resultante.

- 5 Las principales desventajas del método anterior son las siguientes: debido a la mezcla bifásica, la reacción requiere un período de tiempo prolongado y un intenso consumo energético de agitación para continuar; la separación de la fase que contiene subproducto de glicerol resulta difícil y extremadamente tediosa; es necesario usar metanol en un gran exceso con respecto a la cantidad estequiométrica con el fin de desplazar la reacción hacia la formación del producto requerido; la mayoría del metanol que no ha reaccionado aparece en la fase de glicerol a partir de la cual no es posible la recuperación de forma rentable a menos que se emplee una capacidad operativa aceptable.
- 10 En un artículo que comenta la mejora potencial de la producción de combustible de biodiésel por medio de transesterificación (D. Danoko y M. Cheryan: JAOCS 77, 1269-1272 (Diciembre, 2000)), los autores mencionan como desventajas adicionales que el método requiere grandes volúmenes de reactor y ciclos repetidos de encendido/apagado que tienen como resultado aumentos de coste de inversión y personal y disminución de la eficacia de producción. Además, la calidad del producto puede variar de un lote a otro.
- 15 De acuerdo con la patente de Estados N.º 5.520.708 de Johnson et al. y la patente de Estados Unidos N.º 6.015.444 de Craft et al., el tiempo necesario para la transesterificación y separación de fases se reduce llevando a cabo la reacción en un conjunto de un mezclador estático, un intercambiador de calor, un homogeneizador y un recipiente de sedimentación en lugar de usar un recipiente de reacción convencional equipado con un agitador. El mezclador estático usado en el presente método, como todos los mezcladores estáticos, no contiene elementos móviles para la mezcla de los reaccionantes. En lugar de ello, un flujo turbulento sirve para mezclar los reaccionantes de forma homogénea, creado bien gracias a un medio de ruptura de flujo (tal como deflectores, nervaduras, bobinas, etc.) montado dentro del mezclador o bien gracias a un relleno introducido en el mezclador. Se hacen pasar aceite vegetal, alcohol (de la manera más frecuente metanol) y un catalizador a través del mezclador estático y se calienta la corriente resultante hasta la temperatura de reacción en el intercambiador de calor, posteriormente se somete la mezcla a alta cizalladura en el homogeneizador para formar una emulsión, y se hace pasar la emulsión al interior del recipiente de sedimentación donde no se aplica agitación adicional. La vida útil de la emulsión formada en el homogeneizador permite que la transesterificación avance hasta la conversión de equilibrio antes de que la emulsión se segregue en el dispositivo de sedimentación. Aunque se puede lograr una reducción significativa del tiempo necesario con el presente método, resulta ventajosa la necesidad de usar un homogeneizador con un elevado consumo energético. De nuevo, el presente método no permite una conversión mayor que el valor de equilibrio a lograr en una única etapa. De este modo, con el fin de lograr la conversión de un 95-98 % requerida para obtener un producto con la viscosidad apropiada, se tiene que aislar la fase apolar a partir de la fase polar y se hace reaccionar de nuevo una vez más. Además, se tiene que usar el alcohol en un exceso tal que el presente método resulta inaceptable para la producción a escala industrial.
- 20
- 25
- 30
- 35 De acuerdo con el método divulgado en el documento DE 42 09 779 C1, la conversión requerida de aproximadamente un 98 % se logra llevando a cabo la transesterificación en una columna dividida en zonas de reacción y zonas de separación, estando seguida cada una de las zonas de reacción por una zona de separación. Se alimentan aceite vegetal, alcohol y catalizador en la primera zona de reacción. Posteriormente, después de un período de tiempo prescrito, se alimenta la mezcla resultante en la primera zona de separación para eliminar glicerol por medio de centrifugación. La mezcla resultante exenta de glicerol se alimenta posteriormente en la segunda zona de reacción, y se repiten las etapas anteriores de separación/reacción en serie hasta lograr la conversión requerida. Una ventaja importante del presente método es que también se puede llevar a cabo en forma de operación continua, debido a que la etapa de sedimentación tediosa se sustituye por una separación centrífuga mucho más rápida. No obstante, la presente ventaja está más compensada por los costes de instalación extremadamente elevados y los elevados costes de operación y mantenimiento, que se traducen en un método bastante costoso para su adopción de forma rutinaria. Por tanto, el presente método no se aplica en plantas con capacidad inferior a 100.000 toneladas/año. Como desventaja adicional, el presente método no se puede aplicar para la transesterificación de aceites vegetales que contengan más de un 2 % de ácidos grasos libres.
- 40
- 45
- 50 Con el fin de evitar las desventajas asociadas a las reacciones heterogéneas, en particular con el fin de disminuir el tiempo de reacción y la demanda energética de agitación, también se ha sugerido la transesterificación de aceites vegetales con alcohol en condiciones de reacción homogéneas [www.bioxcorp.com con referencia a Production of a cost-competitive biodiesel fuel alternative to petroleum diesel, en Environmental Science & Engineering, mayo 2001]. De acuerdo con este intento, se ha utilizado un disolvente polar que tiene buena solubilidad tanto en alcohol polar como en aceite vegetal apolar (tal como tetrahidrofurano o N-metil-2-pirrolidiona) como medio de reacción. No obstante, dicho método requiere etapas de separación muy complicadas y que consumen energía para el procesado de la mezcla de reacción final, lo cual socava las ventajas resultantes del uso de una mezcla homogénea. Concretamente, debido a un cambio en las condiciones de fase, después de la transesterificación el disolvente polar se distribuye entre la fase de biodiésel con mayor polaridad y la fase de glicerol con mayor polaridad y se debería eliminar de ambas fases. Las desventajas que surgen de la naturaleza de equilibrio de la reacción no se pueden evitar con el presente método, ya que el glicerol se encuentra presente de forma continua en un estado reactivo en la mezcla de reacción para la transesterificación. De este modo, el presente método asistido con disolvente se ha
- 55
- 60

utilizado únicamente a escala industrial con fines demostrativos.

Las publicaciones que se refieren a la producción de combustible de biodiésel afirman que la transesterificación eficaz, que resulta imperativa para la obtención de un producto con la calidad requerida, precisa el uso de un aceite vegetal refinado como sustancia de partida. Esto se sostiene en particular cuando el aceite vegetal es un producto residual, tal como aceite de fritura usado. No obstante, no se ha divulgado un método específico para el refinado de aceites vegetales en las publicaciones que se refieren a producción de combustible de biodiésel. De acuerdo con las tecnologías conocidas para la generación de productos de calidad alimentaria, se refinan aceites vegetales por medio del tratamiento de los mismos con agua para eliminar los fosfolípidos hidratables y con ácidos, tales como ácido fosfórico o ácido cítrico, para eliminar los fosfolípidos no hidratables [Hoffman, G.: Chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products, Academic Press, Londres; Toronto, 1989]. Los aceites vegetales refinados resultantes (conocidos en la tecnología alimentaria como "aceites desgomados") son sustancias de partida apropiadas para la producción de combustible de biodiésel. Para la transesterificación que transcurre en fase heterogénea, es una ventaja que dichos aceites vegetales (desgomados) refinados contengan una serie de componentes secundarios con ciertas propiedades tensioactivas. En los métodos de las patentes de Estados Unidos Nos. 5.520.708 y 6.015.444 citadas anteriormente, estos componentes de aceite vegetal se utilizan para formar una emulsión. Al mismo tiempo, las dificultades que surgen en la separación de la fase apolar que comprenden las sustancias transesterificadas a partir de la fase polar que comprende el subproducto de glicerol se pueden atribuir a la presencia de estos componentes.

La patente de Estados Unidos N°. 5.424.467 de Bam et al. describe un método para la purificación de ésteres de alcohol obtenidos por medio de transesterificación de aceites vegetales y grasas animales. Tras alcanzar el equilibrio para la transesterificación, se lleva a cabo una etapa de separación para separar una primera fase que contiene el éster de alcohol, el alcohol que no ha reaccionado y el catalizador de una segunda fase que incluye el glicerol de subproducto, el alcohol que no ha reaccionado y el catalizador. El glicerol se separa posteriormente del alcohol que no ha reaccionado y el catalizador y la primera fase se tratan posteriormente con el glicerol aislado que elimina más alcohol que no ha reaccionado y catalizador del éster de alcohol deseado.

Myojo et al., en la patente de Estados Unidos N°. 5.219.733, describe un proceso para la preparación de ésteres de ácido graso, en los que se hace reaccionar un componente seleccionado entre el grupo que consiste en esteroides y alcoholes primarios o secundarios alifáticos ramificados que tienen de 14 a 32 átomos de carbono, y un componente seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos grasos y ésteres de ácido graso con una enzima seleccionada entre el grupo que consiste en lipasa y colesterol esterasa (o con la enzima seleccionada en una forma inmovilizada), en un medio acuoso o un disolvente orgánico que contiene agua para preparar un éster de ácido graso del esteroide o alcohol alifático.

La patente de Estados Unidos N°. 6.697.986 de Haas describe un método de producción de biocombustibles llevando a cabo la transesterificación enzimática de materiales que contienen ácido graso directamente en combustibles para automóvil.

La patente de Estados Unidos N°. 4.695.411 de Stern et al describe un proceso catalizado por ácido para la producción de un biocombustible apropiado para la combustión en motores biodiésel. Este proceso comprende: una primera etapa de transesterificación de ácido en presencia de al menos un monoalcohol lineal o ramificado alifático de 1 a 5 átomos de carbono, que consiste en alcohol etílico al menos parcialmente hidratado que contiene de un 1 a un 60 % en peso de agua, conduciendo dicha etapa a la formación de una fase que contiene principalmente ésteres etílicos tras la eliminación de la fase de glicerol producida; una segunda etapa en la que la acidez libre inicial o la formada durante la primera etapa en la fase que contiene ésteres disminuye a un valor como máximo igual a aproximadamente un 2 %; y una tercera etapa de transesterificación básica de la fase resultante de la etapa B, en presencia de al menos un monoalcohol lineal o ramificado alifático de 1 a 5 átomos de carbono, con la recuperación de la composición de éster formada de este modo.

El proceso divulgado en la patente de Estados Unidos N°. 5.354.878 de Conneman et al. incluye las etapas de: a) introducir una mezcla de fase oleosa, alcohol y catalizador a temperatura de reacción en la parte superior de una primera columna de reactor, a un caudal que es menor que la tasa de degradación de la glicerina separada de la mezcla de reacción; b) hacer pasar la mezcla de reacción a un segundo reactor para la transesterificación adicional; c) liberar la mezcla de reacción producida de este modo de glicerina en una etapa de separación inicial por medio de un lavado a corto plazo; d) hacer pasar la mezcla de reacción a un tercer reactor con adición de un alcohol adicional y un catalizador, y a un caudal conforme a la primera etapa del proceso; e) transesterificar de forma adicional la mezcla de reacción; f) liberar el producto de reacción del metanol restante, glicerina, jabones formados y catalizador en una segunda disolución de lavado y extracción de separación y secar.

La solicitud de patente internacional N°. WO 2007/071046 divulga un proceso para la preparación de ésteres alquílicos grasos, (biodiésel) que comprende transesterificar un aceite o grasa con una disolución que comprende una base de litio y un alcohol alifático monohídrico para producir ésteres alquílicos grasos y glicerina alcalina de litio; separar los ésteres alquílicos grasos de la glicerina alcalina de litio y utilizar la glicerina alcalina de litio para saponificar los compuestos alquílicos grasos para producir glicerina y jabones de litio; y opcionalmente, separar la glicerina y los jabones de litio.

La patente de Estados Unidos 5713965 describe un proceso de transesterificación que usa un borde a como catalizador, en el que se disuelven los triglicéridos en un disolvente orgánico y se combinan con un alcohol y un borde a es un catalizador para formar una mezcla de reacción, incubando la mezcla de reacción, y separando los ésteres de alcohol de la mezcla de reacción.

5 En la solicitud de patente internacional N°. WO 2003/040081, Kovacs et al., divulgan un método para la producción de combustible de calidad diésel de origen vegetal que usa un reactor de bucle en el que se transesterifica aceite vegetal refinado en una fase homogénea en presencia de al menos 0,2 partes en volumen, con respecto al volumen unitario de aceite vegetal refinado, de un disolvente de hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de 40-
10 200 °C, para formar una mezcla que comprende una fase polar y una fase apolar. Si fuese necesario, es decir, cuando la materia prima de aceite vegetal refinado y la mezcla de reactivos ha alcanzado el equilibrio por primera vez para lograr una tasa de conversión de aproximadamente un 80 %, la fase apolar que comprende el aceite vegetal no transesterificado, el disolvente de hidrocarburo alifático y el producto transesterificado, obtenidos tras eliminar la fase polar separada que comprende el subproducto de glicerol, se hace reaccionar en una etapa adicional con un alcohol C1-C4 en presencia de un catalizador hasta lograr una conversión de transesterificación de un 95-
15 98 %. La fase polar separada que comprende el subproducto de glicerol se elimina, y la fase apolar que comprende el combustible se refina. Si se desea, al menos una parte del disolvente de hidrocarburo alifático se puede retener en el producto.

La presente invención representa una mejora adicional con respecto al proceso anteriormente descrito de Kovacs et al., que usa el disolvente de vehículo de hidrocarburo alifático. La mejora reside en llevar a cabo el proceso en pocas
20 etapas en un recipiente de reactor individual, al tiempo que se logra la conversión requerida de un 95-98 % sin etapas de separación de glicerol intermitentes tediosas. La mejora permite disponer de ahorros significativos tanto en el coste de inversión del equipo de la planta, como en el coste de operación a través de un uso más preciso de los reaccionantes de reactivos químicos, menores requerimientos energéticos y tiempos de reacción reducidos.

La invención se define por medio de las reivindicaciones.

25 Sorprendentemente, se ha encontrado que la transesterificación de aceite vegetal refinado en presencia de catalizador de hidróxido de potasio y un alcohol C1-C4 se puede llevar a cabo hasta completar un 95-98 % o más en un reactor convencional individual que sirve como sistema de reactor/sedimentador combinado aprovechando la ventaja de las características de solubilidad permitidas para el sistema de reacción mediante la selección de un disolvente de vehículo apolar. La mezcla de reaccionantes de la materia prima de sustrato de aceite vegetal refinado, una carga de alcohol, catalizador y disolvente apolar se homogeneiza durante un período de tiempo
30 predeterminado en el recipiente de reacción en condiciones de cizalladura controlada. A continuación, se permite el reposo de la mezcla durante un período de tiempo predeterminado sin agitación adicional. La mezcla se separa de forma rápida en dos fases, una fase polar inferior que contiene un subproducto de glicerol y una fase apolar superior que contiene los ésteres de ácido graso deseados. La característica inesperada del presente proceso es que, incluso en reposo, la reacción continúa progresando hacia una producción de ésteres de ácido graso más elevada que lo que dictarían las condiciones de equilibrio. Esto es porque la fase apolar retiene una proporción suficiente de alcohol y catalizador para transesterificar el sustrato de aceite vegetal que no ha reaccionado cuando se ha detenido la agitación, ya no hay mezcla inversa significativa de la fase de glicerol debido a que glicerol tiene una solubilidad mucho más limitada en la fase apolar. De hecho, el subproducto de glicerol continúa la separación de la fase apolar
40 a medida que transcurre la reacción en la dirección de avance deseada.

El disolvente apolar usado en el presente proceso es un hidrocarburo alifático (cuyo término abarca n-alcanos, i-alcanos e hidrocarburos cicloalifáticos-alifáticos) que tienen un punto de ebullición de -42 °C a 200 °C o una mezcla de dichos hidrocarburos, y se usa en una cantidad de al menos 0,2 partes en volumen con respecto al volumen unitario del aceite vegetal refinado de partida. Se prefiere particularmente disponer de un contenido bajo en
45 aromáticos (sustancialmente exento de aromáticos) para evitar la formación de lodos ácidos en caso de usar ácido sulfúrico como catalizador.

La fase polar inferior que comprende el subproducto de glicerol se extrae y se puede someter a procesado posterior, por ejemplo, para recuperar cualquier alcohol retenido y catalizador. El glicerol también se puede usar en una etapa de refinado para tratar el aceite vegetal no refinado en un procedimiento que se describe con más detalle a
50 continuación. La fase apolar que comprende el producto de combustible deseado se puede someter a un procedimiento de refinado.

En efecto, la mezcla para la transesterificación sigue siendo homogénea durante el curso completo de la reacción, lo cual permite que la reacción transcurra de forma rápida. Al mismo tiempo, a medida que transcurre la reacción, se acumula glicerol en una fase polar distinta, que se separa por completo de la fase apolar en un período de tiempo
55 corto tras el reposo. Por medio de la alimentación apropiada de la carga de alcohol, también se puede lograr que únicamente una pequeña cantidad de alcohol se disuelva en la fase polar. De este modo, se provoca únicamente una pequeña pérdida de alcohol por medio de la eliminación de la fase polar, de forma que la cantidad de alcohol necesaria para la transesterificación se puede reducir de forma significativa.

En otra variante del procesado de recipiente individual, se lleva a cabo la transesterificación en un dispositivo

individual en contracorriente en el que el sustrato de aceite vegetal refinado mezclado con el disolvente de vehículo alifático entra en el recipiente en un punto de alimentación inferior, mientras que el reaccionante de alcohol y el catalizador entran en el recipiente de reacción en un punto de alimentación superior o puntos de alimentación superiores. El subproducto de glicerol de peso específico más elevado forma una fase distinta y, en la formación de gotas de mayor tamaño, desciende hasta la parte inferior del recipiente de reacción desde donde se extrae. Los ésteres de ácido graso de peso específico menor forman la fase continua que se eleva y se puede extraer desde la parte superior del recipiente de reacción.

Por "carga" de alcohol se entiende una cantidad de alcohol eficaz para experimentar la transesterificación con el aceite vegetal en las relaciones estequiométricas apropiadas – normalmente se usa un exceso del alcohol. En la variante de contracorriente de la invención, la carga de alcohol típicamente se alimenta al recipiente de reacción en un punto de alimentación inferior y se puede alimentar de forma continua. En la variante que no está en contracorriente del método de la invención, la carga de alcohol se puede alimentar al recipiente de reacción por partes, de forma que únicamente se disuelva una pequeña cantidad de alcohol en la fase polar formada en gran medida por glicerol a modo de subproducto. Además, se comprende que la carga de alcohol puede ser una corriente de alimentación continua de alcohol, un número de partes de alcohol o una parte individual de alcohol.

En cualquier esquema, la transesterificación se puede llevar a cabo a una temperatura de 60-140 °C, preferentemente de 95-115 °C, bajo una presión suficiente para mantener el alcohol/disolvente en estado líquido.

Típicamente, la presión puede ser de 1-40 bar.

El límite inferior de la cantidad de disolvente de hidrocarburo alifático es un valor crítico. Se ha observado que la cantidad mínima de disolvente de hidrocarburo alifático requerida para formar una fase homogénea en la transesterificación varía con la naturaleza del aceite vegetal de partida y con el método usado para refinar el aceite vegetal. Cuando el aceite vegetal se ha refinado de acuerdo con el método descrito a continuación, una parte tan baja como 0,2 partes en volumen del disolvente de hidrocarburo alifático puede resultar suficiente para formar una fase homogénea en la transesterificación de determinados aceites vegetales. En contraste, cuando se ha refinado el aceite vegetal por medio de otro método (por ejemplo, mediante un tratamiento ácido-acuoso), la cantidad mínima de hidrocarburo alifático requerida para formar una fase homogénea en la transesterificación puede ser mayor (normalmente de 0,3-0,4 partes en volumen, con respecto al volumen unitario del aceite vegetal refinado). La cantidad mínima requerida de disolvente de hidrocarburo alifático se puede determinar fácilmente de forma experimental. Cuando la cantidad de disolvente de hidrocarburo alifático aumenta por encima del límite inferior crítico, el tiempo requerido para la separación completa de la fase polar y apolar disminuye. No obstante, el límite superior de la cantidad de disolvente de hidrocarburo alifático no es un factor decisivo, y depende principalmente de consideraciones de tipo económico. Se ha encontrado que no se obtienen ventajas particulares del aumento de la cantidad de disolvente de hidrocarburo alifático por encima del doble de la cantidad del aceite vegetal refinado de partida. La relación en volumen del aceite vegetal refinado de partida con respecto al disolvente de hidrocarburo alifático puede ser preferentemente de 1:(0,2-1,5), más preferentemente de 1:(0,3-1), de forma particular de 1:(0,4-0,7).

Como disolventes de hidrocarburo alifático, se pueden usar los alcanos de propanos a octanos. Preferentemente, se pueden usar sustancias con puntos de ebullición de 60-180 °C o mezclas de dichas sustancias (cuando se usa una mezcla, las figuras representan intervalos de ebullición). Los cortes de aceites minerales de bajo contenido aromático con intervalos de ebullición de 60-100 °C, 100-140 °C y 140-180 °C son particularmente preferidos.

La relación en volumen de aceite vegetal refinado de partida con respecto a reaccionante de alcohol puede ser de 1:(1,05-2,0), más particularmente 1:(1,1-1,5).

El aceite vegetal no refinado se puede convertir en aceite vegetal refinado preferido para su uso como sustrato de partida en los procesos de la presente invención por medio de tratamiento con glicerol acuoso y un disolvente de hidrocarburo alifático que ebulle a -42 °C a 200 °C y permitiendo que la mezcla se deposite. Más particularmente, un volumen unitario de aceite vegetal no refinado se mezcla de manera homogénea con al menos 0,2 partes en volumen (preferentemente 0,2-1,5, más preferentemente 0,3-1, particularmente 0,4-0,7 partes en volumen) de un disolvente de hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de -42 °C a 200 °C, preferentemente de 60 °C a 120 °C, y con 0,07-0,2 partes en volumen (preferentemente 0,09-0,15 partes en volumen) de glicerol acuoso que comprende un 5-40 % en volumen (preferentemente un 10-20 % en volumen) de agua. Se permite que la mezcla sedimente para formar una fase polar inferior y una fase apolar superior, y la fase apolar superior, que es una disolución del aceite vegetal refinado en el disolvente de hidrocarburo alifático, se transfiere posteriormente a la transesterificación. Nótese que la fase apolar superior, de hecho, es una disolución de aceite vegetal refinado en el disolvente de hidrocarburo alifático seleccionado para la reacción de transesterificación. Una ventaja particular de esta técnica de refinado recae en el tratamiento del aceite en disolución, por exactamente el mismo motivo que en la transesterificación, de manera que los compuestos polares se descartan del aceite al interior de la fase de glicerol. Esto representa una mejora con respecto al pretratamiento con ácido sulfúrico, vuelta a Kalicevskij de 1930.

Usando este método de refinado, las impurezas y componentes que perturban la transesterificación y la posterior separación se pueden eliminar del aceite vegetal de manera mucho más eficiente que por medio de los métodos

convencionales. Una ventaja particular del método de refinado de aceite vegetal descrito anteriormente es que también se eliminan los componentes secundarios con propiedades tensioactivas, que no se pueden eliminar a partir del aceite vegetal usando el refinado acuoso-ácido convencional. Esto acelera de forma adicional la separación de las fases polar y apolar formadas durante la transesterificación.

5 Alternativamente, el pretratamiento de aceites vegetales no refinados o parcialmente refinados se pueden llevar a cabo por medio de alimentación del aceite vegetal y un disolvente de hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición de -40 °C a 200 °C en al menos una zona inferior de un aparato de columna rellena en contracorriente, alimentando un alcohol (preferentemente un alcohol C₁-C₄) y, opcionalmente, un catalizador en al menos una zona superior de la columna y permitiendo que las corrientes de alimentación interactúen entre ellas. El producto de
10 aceite refinado se elimina de la zona superior de la columna. La finalidad del pretratamiento consiste en rebajar el contenido de ácido graso libre y fosfatida de la materia prima de aceite vegetal.

Por ejemplo, si la corriente de alcohol es una corriente de glicerol (tal como una mezcla de glicerol y agua en el intervalo de relación de 2:1 a 1:2, preferentemente de 1,5:1 a 1:1,5), parte de las fosfatidas se eliminan debido a que son polares; los ácidos grasos libres se separan por medio de reacción con una alcalinidad en exceso de la corriente de glicerol en el jabón de potasio que se disuelve en la fase polar. Además, el contenido de refinados es ahora bajo en los ácidos grasos libres y bajos en las fosfatidas.

Alternativamente, el relleno de columna puede incluir un catalizador de fase estacionaria. Por ejemplo, si el relleno de columna incluye una resina de intercambio iónico, tal como Amberlist 15, y el alcohol es metanol, los ácidos grasos libres se convierten en ésteres metílicos de ácido graso y, debido a la presencia del disolvente alifático apolar, el agua formada en el proceso de transesterificación se desplaza desde el medio de reacción al interior de la fase polar y, además, no puede participar en la hidrólisis inversa de los ésteres. En este caso, la eliminación de fosfatida no es significativa.

En otra variante, si el pretratamiento se lleva a cabo con metanol y ácido sulfúrico, se observa un doble efecto: los ácidos grasos libres se convierten en ésteres metílicos de ácido graso y algunas fosfatidas se hidratan. Tanto las fosfatidas hidratadas como las no hidratables se eliminan por medio de ácido sulfúrico polar, que las extrae en la fase polar y fuera de la fase no polar que contiene el aceite vegetal refinado de este modo y el disolvente de hidrocarburo alifático.

Otra ventaja importante adicional de los métodos de refinado descritos anteriormente es que no se introduce ninguna sustancia extraña en el proceso, ya que el disolvente de hidrocarburo alifático es el mismo que el utilizado como medio de reacción en la transesterificación y el glicerol es el subproducto formado en la transesterificación.

Una ventaja adicional del presente método es que las tecnologías convencionales de extracción de aceite vegetal emplean hexano, que no requiere separación en destilación de alto consumo de energía, sino que se puede transferir como codisolvente con el aceite vegetal a las etapas de transesterificación y refinado. Posteriormente, se puede posponer el reciclado de disolvente hasta después de la transesterificación, de forma que resulten posibles ahorros adicionales.

Ahora se describen métodos particularmente preferidos a modo únicamente de ejemplo con referencia a los dibujos, en los que:

La Figura 1 es una vista esquemática de un recipiente de reacción agitado simple para llevar a cabo el método de acuerdo con una realización de la invención.

40 La Figura 2 es un diagrama de flujo de proceso que muestra una configuración de columna rellena para llevar a cabo el método de acuerdo con una realización alternativa de la invención.

En una primera realización preferida, la transesterificación se lleva a cabo en un recipiente de reacción 5 equipado con un medio agitador 7 de acuerdo con el siguiente esquema: el disolvente de hidrocarburo alifático, el aceite vegetal refinado (o una disolución preformada del mismo, por ejemplo, la fase apolar superior obtenida a partir de una etapa de refinado tal como se ha descrito anteriormente), el alcohol y el catalizador (o una disolución preformada del mismo) se introducen en el recipiente de reacción en un punto mostrado por la flecha 6, y se agita la mezcla a la temperatura de reacción prescrita. Cuando se lleva a cabo la reacción a presión atmosférica, la temperatura de la reacción no debe exceder el punto de ebullición del alcohol. No obstante, la reacción también se puede llevar a cabo a temperaturas elevadas bajo presión superatmosférica, con la condición de que el alcohol permanezca en estado líquido. La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 60-140 °C bajo una presión de 1-40 bar. Mediante aplicación de temperaturas elevadas a presión superatmosférica, es posible aumentar de forma adicional la velocidad de reacción. Cuando la transesterificación ha alcanzado el estado estacionario (equilibrio), se detiene el calentamiento y la agitación, se reduce la presión a presión atmosférica si es necesario, y se permite la separación de las fases. Se ha observado que el estado estacionario se alcanza en un corto período de tiempo (en ocasiones en 10 minutos), y la separación de las fases también es rápida (la separación completa, en ocasiones, también tiene lugar en 10 minutos). Se permite el reposo de los contenidos del reactor sin agitación durante un período de tiempo predeterminado, durante el cual la reacción en la fase apolar superior continúa para

transcurrir en la dirección de avance con el fin de producir más éster de ácido graso y subproducto de glicerol que rápidamente se deposita en el interior de la fase polar inferior. Por consiguiente, el glicerol no se encuentra disponible para la reacción inversa. Esto contribuye a que la reacción transcurra en la dirección de avance deseada. Tras un período de reposo predeterminado, es decir, sin agitación, se logra una conversión deseada de un 95-98 %.

- 5 La fase polar inferior, que consiste principalmente en glicerol junto con una pequeña cantidad de alcohol se elimina como viene indicado por la flecha 3, y se puede someter a operaciones de procesado de glicerol conocidas, si se desea.

10 El alcohol y el catalizador se pueden introducir en el recipiente de reacción en proporciones de forma que, en la etapa inicial de transesterificación, la mezcla del recipiente de reacción contenga el alcohol únicamente en una cantidad estequiométrica o menos, y la cantidad de alcohol añadido se eleve por encima del valor estequiométrico únicamente cuando se haya logrado una conversión relativamente elevada (preferentemente por encima de un 80 %).

15 Se debería apreciar que la continuación de la reacción en la dirección de avance en ausencia de agitación resulta de lo más sorprendente, ya que se pensaba previamente que la reacción de transesterificación no transcurriría tras la separación de fases, o si lo hace, únicamente sucedería de forma muy lenta.

20 No obstante, ahora se reconoce que la reacción continúa a una velocidad apreciable incluso después de la separación de fases. De hecho, el tiempo total de mezcla y los períodos de sedimentación en la presente invención son más cortos que la primera etapa de mezcla de la práctica industrial convencional. Como resultado de la separación continua de glicerol a partir de la fase apolar en reposo, la reacción de transesterificación se desplaza hacia la formación de los ésteres alquílicos de ácido graso requeridos, y se puede lograr una conversión de un 95-98 % requerida sin detener la transesterificación, separando las fases y repitiendo la transesterificación en una etapa adicional sobre la fase superior apolar. No se requiere un exceso de alcohol significativo para lograr una conversión de un 95-98 %. Una ventaja adicional importante del presente método es que se puede llevar a cabo en un aparato muy simple.

25 Si se desea, se puede reciclar una parte del glicerol en una etapa de refinado de aceite vegetal después de mezclar con la cantidad requerida de agua. Además, si se usa un aceite vegetal refinado de acuerdo con el método descrito anteriormente en la transesterificación, la pureza de la fase de glicerol resultante es mayor que la que se puede conseguir por medio de los métodos convencionales. De este modo, su procesado adicional resulta más sencillo. Esto es una ventaja adicional del método de la invención.

30 La fase apolar superior obtenida al final de la transesterificación, que comprende el combustible de biodiésel requerido, se somete posteriormente a operaciones de refinado. Se pueden aplicar etapas convencionales de refinado. El disolvente de hidrocarburo alifático también se puede eliminar tras el refinado. No obstante, en algunos casos, en particular cuando se han aplicado cortes de aceite mineral alifático con intervalos de ebullición elevados, se prefiere retener al menos una parte del disolvente de hidrocarburo alifático en el producto de combustible de biodiésel, debido a que estos componentes mejoran la calidad del combustible (por ejemplo, aumentan su número de cetano y disminuyen su número de yodo).

35 En una segunda realización preferida, ciertamente se logra una operación continua usando una operación en contracorriente en una columna rellena 50 como se ilustra en la Figura 2. El relleno puede ser, por ejemplo, vidrio o anillos Raschig de cerámica – el relleno ferroso se humedece por parte del aceite, pero no por medio de los otros constituyentes de la mezcla de reacción, mientras que el relleno inoxidable no se humedece por medio de ninguno de los constituyentes presentes.

45 El aceite vegetal a convertir y el hexano como disolvente de vehículo se mezclan y alimentan en la parte inferior de la columna como viene indicado por medio de la flecha 10. El alcohol de reaccionante en el presente ejemplo es metanol, en el que se disuelve un catalizador de hidróxido de potasio. La disolución de catalizador metanólico se introduce en la columna en tres puntos superiores representados por la flecha 20. La fase de aceite/hexano que es ligera asciende a través de la columna, tomando cierta parte de metanol con ella. La reacción de transesterificación reversible se desplaza hacia la dirección de avance deseada por medio de la eliminación instantánea de glicerol a medida que se libera a partir de la estructura de triglicérido. Esta condición se cumple por medio de la separación de fases eficaz de las fases de aceite y glicerol debido a la baja solubilidad de glicerol en hexano. Debido a que no existe retro-mezcla significativa de la fase de glicerol, la reacción inversa de glicerolisis FAME para dar lugar a triglicérido y metanol resulta despreciable dentro de la fase de aceite/hexano.

50 Estas condiciones se llevan a cabo en el esquema de contacto en contracorriente descrito en la presente memoria, en el que la fase de aceite forma la fase continua y el glicerol la fase dispersada. La materia prima refinada penetra en el reactor y asciende contra las gotas de glicerol que caen. Se añaden metanol (reactivo) y el catalizador a lo largo del flujo ascendente de la materia prima (sustrato). La parte principal del reactivo se disuelve en la fase de aceite, y una parte secundaria en los glóbulos dispersos. En la fase de aceite, tiene lugar la reacción de avance; el subproducto de glicerol de la reacción es miscible en el aceite vegetal, la mezcla de biodiésel y hexano es desplazada, formando glóbulos que descienden a lo largo de la columna.

55

El biodiésel bruto abandona la cabecera de columna a modo de corriente residual continua como viene indicado por la flecha 40. El glicerol se puede extraer del pie de la columna, como viene indicado por la flecha 30.

El esquema en contracorriente descrito en la presente memoria combina eficazmente el recipiente de reacción y la unidad de separación en una pieza del equipo.

- 5 La operación ciertamente continua reduce drásticamente el volumen de las sustancias químicas en el inventario del proceso. La manipulación de volúmenes menores también contribuye a una reducción del peligro y el riesgo de contaminación, y facilita el cumplimiento de los requisitos de higiene y seguridad.

El tiempo de residencia en la columna es muy corto, en comparación con un sistema de reacción por lotes, siendo del orden de media hora.

- 10 El uso de columnas rellenas también se puede adoptar en otras partes del proceso global para la producción de biodiésel, además de la etapa de transesterificación. Por ejemplo, el metanol en exceso en la fase de reacción viaja con la fase de hexano/biodiésel fuera en la parte superior de la columna de transesterificación y requiere la eliminación del biodiésel. Esto se puede llevar a cabo en una columna rellena donde la fase de diésel se pone en contacto en primer lugar con un ácido para neutralizar el catalizador y posteriormente con agua para extraer el metanol del biodiésel. También se puede usar una columna rellena para la preparación de la materia prima previamente descrita o la etapa de refinado, en la que la corriente de alimentación de aceite/hexano se pone en contacto con glicerol procedente de la columna de transesterificación y el agua ácida para eliminar los ácidos grasos libres y los jabones del aceite vegetal de fuente.

- 20 Se puede eliminar hexano del biodiésel en una columna de destilación, donde se somete a ebullición junto con cualquier agua para dar lugar a biodiésel limpio.

Dependiendo de los disolventes de vehículo alifáticos particulares seleccionados, por ejemplo, si el disolvente de vehículo alifático tiene propiedades adecuadas tales como un punto de inflamación por encima de 100 °C, se puede permitir la presencia de parte del mismo en el biodiésel, ya que puede mejorar la calidad del combustible, por ejemplo, aumentando su número de cetano y disminuyendo su número de yodo.

- 25 Un método preferido de refinado del residuo tomado de la parte superior de la columna de transesterificación se describe a continuación.

- 30 Se lava la fase de biodiésel con ácido sulfúrico acuoso diluido y posteriormente con agua. El agua introducida con estas operaciones se elimina por medio de destilación extractiva azeotrópica. Finalmente, si se desea, se destila el disolvente de hidrocarburo alifático o una parte del mismo. La presencia del disolvente de hidrocarburo alifático simplifica considerablemente la eliminación de agua durante el refinado. Se recicla metanol a partir de la fase de glicerol/agua por medio de destilación.

- 35 Para el refinado de la fase de glicerol inferior, se elimina cualquier alcohol retenido por medio de destilación para el reciclaje y se elimina el catalizador en forma de sulfato de potasio por medio de tratamiento con ácido sulfúrico. Cuando se tiene que preparar glicerol puro, se hace pasar la fase polar a través de resinas de intercambio aniónico y catiónico. Si se ha introducido agua durante el refinado, ésta se puede eliminar de la manera más eficaz por medio de destilación azeotrópica llevada a cabo en presencia del disolvente de hidrocarburo alifático y posterior eliminación de los residuos de disolvente por medio de destilación.

- 40 Como se ha descrito anteriormente, la presencia del disolvente de hidrocarburo alifático facilita el refinado, también, ya que, en su presencia, se pueden secar (deshidratar) la fase de glicerol y la fase de combustible por medio de destilación atmosférica simple. El alcohol y el disolvente de hidrocarburo alifático se pueden recuperar fácilmente en la operación de refinado y se pueden reciclar a la etapa de transesterificación. Partes de la fase de glicerol separada se pueden reciclar a la etapa de refinado de aceite vegetal descrita con anterioridad.

Las ventajas más importantes del método de acuerdo con la invención son las siguientes:

- 45
- la reacción de transesterificación y la separación de fases transcurren de forma rápida;
 - la cantidad de alcohol requerida para la transesterificación se puede reducir de forma considerable;
 - se requieren aparatos simples;
 - se puede lograr un 95-98 % de conversión requerida sin una interrupción intermitente de la transesterificación, separando las fases y llevando a cabo la transesterificación de forma repetida;
- 50
- el refinado del producto final es más simple;
 - el disolvente y los reaccionantes que no han reaccionado se pueden recuperar fácilmente y se pueden reciclar;
 - se puede producir un combustible de biodiésel con calidad uniforme;
 - usando disolventes de hidrocarburo alifático seleccionados, se pueden introducir de forma simultánea aditivos que mejoren la calidad en el producto de combustible de biodiésel.

55

Detalles adicionales de la invención se demuestran por medio de los ejemplos no limitantes siguientes.

Como material de partida, se usa una materia prima de aceite vegetal parcialmente refinado. La expresión "parcialmente refinado" significa que el aceite vegetal se ha sometido a una serie de etapas de deposición y filtración, pero no se ha aplicado desgomado físico o químico ni neutralización. Además, el material de partida tiene un contenido de ácido graso libre y fosfatada más elevado que el aceite vegetal completamente refinado. La primera etapa en los procesos a modo de ejemplo explicados a continuación es una etapa de pretratamiento para rebajar el contenido de ácido graso libre y fosfatada. A modo de disolvente de hidrocarburo, se ha usado n-hexano por motivos de conveniencia debido a que es el disolvente típicamente usado en la extracción de aceite a partir de materia prima vegetal. En la práctica, se pueden usar hidrocarburos que no sean aromáticos, tales como propano, butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, éteres de petróleo y/o refinados hidrogenados.

Ejemplo 1

(Pretratamiento): Se mezclaron 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y se colocaron en un reactor de tipo Parr. Se añadieron 2,5 g de resina de intercambio iónico Amberlist 15 disponible comercialmente y 10 g de metanol al sistema. Se presurizó el reactor a 15 bar por medio del uso de nitrógeno. Se llevó el sistema completo a 80 °C bajo agitación continua durante 30 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo un flujo de agua corriente y se despresurizó.

Se repitió el proceso anteriormente descrito para obtener una muestra para el análisis después de lavar y evaporar.

(Transesterificación): se transfirió el contenido del reactor a un matraz de cuatro bocas de 1 l de capacidad sobre el cual se unieron un refrigerante de reflujo, un embudo de adición con dosificación, un termómetro y un mezclador de cabecera a través de las juntas del matraz. Se añadieron unas pocas piezas de piedras de ebullición y 20 g de metanol (con un contenido de KOH al 15 %) al sistema. Se llevó el sistema completo a la condición de ebullición (t = 59 °C) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos y posteriormente se detuvo la agitación y se dejó en reposo la mezcla de reacción durante 10 minutos adicionales.

(Refinado): Tras permitir el enfriamiento del sistema a 40 °C, se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que se formaron dos fases distintas de forma instantánea. Tras dejar en reposo durante 10 minutos adicionales, se descartó la fase inferior (en este caso, descartar significa eliminar la corriente procedente del sistema y opcionalmente recogerla para otros usos). Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10 %, seguido de 40 g de agua destilada, con separación de la fase acuosa entre las dos operaciones. Se descartaron las fases inferiores. Se sometió la fase superior a destilación para eliminar el disolvente de hexano. No hubo signo alguno de agua en el aparato de destilación Dean Stark. Una prueba de Karl Fisher confirmó que el contenido de agua del biodiésel destilado fue de 35 ppm.

Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Pretratado	Transesterificado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	30,4	4,34
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	4,2	98,2
Número de yodo	124		123

Ejemplo 2

(Pretratamiento): Se mezclaron 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y se colocaron en un reactor de tipo Parr. Se añadieron 2,5 g de resina de intercambio iónico Amberlist 15 disponible comercialmente y 10 g de metanol al sistema. Se presurizó el reactor a 15 bar por medio del uso de nitrógeno. Se llevó el sistema completo a 80 °C bajo agitación continua durante 30 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo una corriente de agua corriente y se despresurizó.

(Transesterificación): se transfirió el contenido del reactor a un matraz de cuatro bocas de 1 l de capacidad sobre el cual se unieron un refrigerante de reflujo, un embudo de adición con dosificación, un termómetro y un mezclador de cabecera a través de las juntas del matraz. Se añadieron unas pocas piezas de piedras de ebullición y 20 g de

metanol (con un contenido de KOH al 15 %) al sistema. Se llevó el sistema completo a la condición de ebullición ($t = 59\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos: Posteriormente se detuvo la agitación y el sistema se dejó en reposo durante 10 minutos adicionales.

5 (Refinado): Tras permitir el enfriamiento del sistema a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que se formaron dos fases distintas de forma instantánea. Tras dejar en reposo durante 10 minutos adicionales, se descartó la fase inferior. Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10 %, seguido de 40 g de agua destilada, con separación de la fase acuosa entre las dos operaciones. Se descartaron las fases inferiores.

10 (Hidro-isomerización): Se llevó la fase superior a un reactor de tipo Parr y se añadieron 0,7 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor a 15 bar mediante el uso de hidrógeno. Se llevó el sistema completo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo agitación continua durante 20 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo un flujo de agua corriente y se despresurizó.

15 Eliminación de disolvente: en un aparato de destilación de Dean Stark.

Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Pretratado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, mm^2/s	34,3	30,4	4,34	4,11
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	4,2	98,6	98,5
Número de yodo	124		122	113

20

Ejemplo 3

25 (Pretratamiento): Se mezcló aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano en una relación de 4:1 [g:g] y se puso en contacto con un disolvente que estaba formado por una disolución de KOH acuosa al 10 % y N-metil-2-pirrolidona (BASF) en una relación de 1:10 [g:g] en un extractor en contracorriente. Se llevó a cabo la extracción a temperatura ambiente.

30 (Transesterificación): se transfirieron 400 g del refinado del pretratamiento a un matraz de cuatro bocas de 1 litro de capacidad sobre el cual se unieron un refrigerante de reflujo, un embudo de adición con dosificación, un termómetro y un mezclador de cabecera a través de las juntas del matraz. Se añadieron unas pocas piezas de piedras de ebullición y 35 g de metanol (con un contenido de KOH de un 15 %) al sistema. Se llevó el contenido completo a la condición de ebullición ($t = 59\text{ }^{\circ}\text{C}$) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos, posteriormente se dejó en reposo durante 10 minutos adicionales sin agitación.

35 (Refinado): Tras permitir el enfriamiento del sistema a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que se formaron dos fases distintas de forma instantánea. Tras dejar en reposo durante 10 minutos adicionales, se descartó la fase inferior. Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10 %, seguido de 40 g de agua destilada, con separación de la fase acuosa entre las dos operaciones. Se descartaron las fases inferiores.

40 (Hidro-isomerización): Se sometió la fase superior a hidro-isomerización, transfiriéndola a un reactor de tipo Parr con adición de 0,7 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor a 15 bar con hidrógeno. Se calentó el sistema completo bajo agitación continua y se mantuvo a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo un flujo de agua corriente y se despresurizó.

45 Eliminación de disolvente: en un aparato de destilación de Dean Stark. No hubo signo alguno de agua en el aparato de destilación de Dean Stark.

50 Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Refinado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	28,6	4,46	4,23
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	(rendimiento) 92	99,1*	98,7*
Número de yodo	124	126	123	115

* basado en la entrada de refinado.

Ejemplo 4

5 (Pretratamiento): Se mezclaron 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y 50 g de disolución de glicerol (glicerol:agua = 1:1) usando glicerol tomado de una instalación de biodiésel comercial con un pH de 12,9 en un dispositivo de sedimentación con mezclador de vidrio termostatzado a 35 °C. Se aplicó agitación durante 30 minutos y se permitió el reposo del sistema durante 15 minutos sin agitación antes de separar el refinado superior y la fase de extracto inferior. Se repitió el procedimiento para producir una mezcla para el análisis. El glicerol de agente de refinado contenía jabón de potasio al 1,7 %, éster metílico de ácido graso al 0,8 % y glicéridos al 0,3 %. Se extrajeron por completo el éster metílico de ácido graso y los glicéridos al interior de la corriente de refinado.

15 (Transesterificación): se transfirió el refinado a un matraz de cuatro bocas de 1 litro de capacidad sobre el cual se unieron un refrigerante de reflujo, un embudo de adición con dosificación, un termómetro y un mezclador de cabecera a través de las juntas del matraz. Se añadieron unas pocas piezas de piedras de ebullición y 35 g de metanol (con un contenido de KOH de un 15 %) al sistema. Se llevó el contenido completo a la condición de ebullición (t = 59 °C) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos, posteriormente se dejó en reposo durante 15 minutos adicionales sin agitación.

20 (Refinado): Tras permitir el enfriamiento del sistema a 40 °C, se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que se formaron dos fases distintas de forma instantánea. Tras dejar en reposo durante 10 minutos adicionales, se descartó la fase inferior. Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10 %, seguido de 40 g de agua destilada, con separación de la fase acuosa entre las dos operaciones. Se descartaron las fases inferiores.

30 (Hidro-isomerización): Se sometió la fase superior a hidro-isomerización, transfiriéndola a un reactor de tipo Parr con adición de 0,7 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor a 15 bar con el uso de hidrógeno. Se llevó el sistema completo a 100 °C bajo agitación continua durante 20 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo un flujo de agua corriente y se despresurizó.

Eliminación de disolvente: en un aparato de destilación de Dean Stark.

Rendimiento de transesterificación:

35

	Materia prima	Refinado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	30,3	4,37	4,22
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	(rendimiento) 98,5	98,7*	98,3*
Número de yodo	124	128	122	113

* basado en la entrada de refinado.

Ejemplo 5

40 (Pretratamiento): Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano (1550 g) en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió a un extractor en contracorriente de vidrio de 2 m de altura relleno con anillos Raschig. El disolvente usado fue similar al ejemplo 4. La relación de disolvente con respecto a corriente de alimentación (S:F) fue de S:F=1:8,5. Se llevó a cabo la extracción a temperatura ambiente (19 °C). Se controló la

interfaz en la parte inferior de la columna por medio de una señal de conductividad y una válvula de solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna, y la fase de extracto en la parte inferior. Se transfirieron por completo los constituyentes de éster (éster metílico de ácido graso y glicéridos) a la corriente de refinado.

5 (Transesterificación): se usó el mismo aparato para la transesterificación que para el pretratamiento con la excepción del medio de calentamiento circulante en las camisas de los elementos de la columna de extracción. Se precalentó el refinado a 55 °C en un intercambiador de calor de vidrio (condensador) sin agua caliente. Se administró la corriente de refinado a la columna en la parte inferior; la mezcla de reactivo/catalizador consistió en KOH al 10 % en metanol y se añadió en la parte superior y en el medio de la columna de 2 m. Se escogió la relación de sustrato:reactivo para que tuviera un 15 % de estequiometría.

10 (Refinado): Se usó el mismo extractor en contracorriente con disolvente de doble refinado: se dosificó ácido sulfúrico al 10 % en el medio con una relación de S:F=15:1, seguido de la dosificación de agua destilada en la cabecera de la columna con una tasa similar. La corriente de refinado superior consistió en el éster metílico refinado y convertido, mientras que la fase inferior se descartó.

(Eliminación de disolvente): el disolvente refinado se liberó de hexano en el aparato de destilación de Dean Stark.

20 Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Refinado	Transesterificado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	31,5	6,42
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	(rendimiento) 97,6	81*
Número de yodo	124	128	125

* basado en la entrada de refinado.

Ejemplo 6

25 (Pretratamiento): Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano (1550 g) en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió a un tranque de alimentación de un extractor en contracorriente de vidrio de 2 m de altura relleno con anillos Raschig. El disolvente usado fue similar al ejemplo 4. La relación de disolvente con respecto a corriente de alimentación (S:F) fue de S:F=1:8,5. Se llevó a cabo la extracción a temperatura ambiente (19 °C). Se controló la interfaz en la parte inferior de la columna por medio de una señal de conductividad y una válvula de solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna, y la fase de extracto en la parte inferior.

35 (Transesterificación): la transesterificación se llevó a cabo de forma similar al ejemplo 5, exceptuando que se aumentó la altura del aparato en contracorriente hasta 3,2 m. El presente ejemplo ilustra que se requiere un determinado tiempo de contacto para lograr la conversión deseada. Aumentando la altura de la columna, el tiempo de contacto aumenta de forma eficaz y, como se puede apreciar con referencia a la tabla siguiente de rendimiento de transesterificación, se alcanza la conversión deseada de un 99,3 %, mientras que la columna más corta (2 m) usada en el Ejemplo 5 es incapaz de lograr esto.

40 (Refinado): Se usó el extractor en contracorriente de 2 m de altura para el refinado del disolvente de forma similar al ejemplo 5.

45 (Hidro-isomerización): se transfirieron 300 g de corriente refinada a un reactor de tipo Parr y se añadieron 0,8 g de catalizador de Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor hasta 10 bar mediante el uso de hidrógeno. Se llevó todo el sistema a 120 °C bajo agitación continua durante 10 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo un flujo de agua corriente y se despresurizó.

50 (Eliminación de disolvente): se liberó el disolvente refinado de hexano en un aparato de destilación de Dean Stark.

Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Refinado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	30,3	4,37	4,22
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	(rendimiento) 98,5	99,3*	99,2*
Número de yodo	124	125	124	111

* basado en la entrada de refinado.

5

Ejemplo 7

(Pretratamiento): Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano (1550 g) en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió a un tranque de alimentación de un extractor en contracorriente de vidrio de 2 m de altura relleno con anillos Raschig. El disolvente usado fue similar al ejemplo 4. La relación de disolvente con respecto a corriente de alimentación fue de S:F=1:8,5. Se llevó a cabo la extracción a temperatura ambiente (19 °C). Se controló la interfaz en la parte inferior de la columna por medio de una señal de conductividad y una válvula de solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna, y la fase de extracto en la parte inferior.

15

(Transesterificación): se usó el mismo aparato para la transesterificación que para el tratamiento con la excepción del medio de calentamiento circulante en las camisas de los elementos de la columna de extracción. Se precalentó el refinado a 55 °C en un intercambiador de calor de vidrio (condensador) con agua caliente. Se administró el refinado en la columna en la parte inferior; la mezcla de reactivo/catalizador consistió en KOH al 10 % en metanol y se añadió en la parte superior en el medio de la columna de 2 m. La relación de sustrato:reactivo se escogió para que tuviera un 100 % de exceso con respecto a la estequiometría.

20

(Refinado): se usó el mismo extractor en contracorriente con disolvente de doble refinado: se dosificó ácido sulfúrico al 10 % en el medio en una relación de S:F=15:1, seguido de dosificación de agua destilada en la cabecera de la columna con una tasa similar. La corriente de refinado superior consistió en éster metílico refinado y convertido, mientras que la fase inferior se descartó.

25

(Eliminación de disolvente): se liberó el disolvente refinado de hexano en un aparato de destilación de Dean Stark.

30

Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Refinado	Transesterificado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	31,5	4,52
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	(rendimiento) 97,6*	95*
Número de yodo	124	128	125

* basado en la entrada de refinado.

Ejemplo 8

(Pretratamiento): Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano (1550 g) en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió a un tranque de alimentación de un extractor en contracorriente de vidrio de 2 m de altura relleno con anillos Raschig y resina de intercambio iónico Amberlist 15. Se dosificó metanol en la columna en la parte superior, mientras que se añadió la mezcla de refinado-hexano en la parte inferior. Se termostató la columna a 60 °C. La relación de disolvente (reactivo) con respecto a corriente de alimentación (sustrato) se mantuvo en 1:8 [g:g]. Se controló la interfase en la parte inferior de la columna por medio de una señal de conductividad y una válvula de solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna; la fase de extracto en la parte inferior.

40

(Transesterificación): el aparato en contracorriente tuvo una altura de 3,2 m. La transesterificación se llevó a cabo de

forma similar al ejemplo 5.

(Refinado): Se usó el extractor en contracorriente de 2 m de altura para el refinado del disolvente de forma similar al ejemplo 5.

(Hidro-isomerización): se transfirieron 250 g de corriente refinada a un reactor de tipo Parr y se añadieron 0,5 g de catalizador de Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor hasta 15 bar mediante el uso de hidrógeno. Se llevó todo el sistema a 120 °C bajo agitación continua durante 15 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo un flujo de agua corriente y se despresurizó.

(Eliminación de disolvente): se liberó el disolvente refinado de hexano en un aparato de destilación de Dean Stark.

Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Refinado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	27,8	4,37	4,22
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	0,2	<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	(rendimiento) 99,3	98,2	97,6
Número de yodo	124	117	119	116

Ejemplo 9 (no de acuerdo con la invención)

(Pretratamiento): Se mezclaron 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y se colocaron en un reactor de tipo Parr. Se añadieron 2,5 g de resina de intercambio iónico Amberlist 15 disponible comercialmente y 10 g de metanol al sistema. Se presurizó el reactor a 15 bar por medio del uso de nitrógeno. Se llevó el sistema completo a 80 °C bajo agitación continua durante 30 minutos. Tras completar, se enfrió inmediatamente el reactor a temperatura ambiente bajo un flujo de agua corriente y se despresurizó, posteriormente se transfirió a un embudo de separación. Se duplicó el procedimiento para producir una muestra para análisis.

(Transesterificación): se transfirió la fase superior de la mezcla separada de nuevo al reactor de tipo Parr. Se preparó zeolita de tamaño de poro grande para conferir carácter de intercambio aniónico y se añadieron 3 g de la resina de intercambio aniónico seca al reactor, junto con 25 g de metanol. Se presurizó el sistema con hidrógeno a 15 bar y se elevó la temperatura a 110 °C. Se mantuvo la agitación durante 30 minutos; posteriormente se dejó el sistema en reposo a esta temperatura durante 30 minutos adicionales sin agitación. Se enfrió el sistema y se despresurizó.

(Refinado): Se transfirió la mezcla de reacción a 30 °C a través de papel de filtro a un embudo de separación, en el que se formaron dos fases distintas de forma inmediata. Tras dejar en reposo durante 30 minutos, se descartó la fase inferior. Se lavó la fase superior con 50 g de ácido sulfúrico al 10 %, seguido de 50 g de agua destilada, con separación de la fase acuosa entre las dos operaciones. Se descartaron las fases inferiores. Se sometió la fase superior a destilación para eliminar el hexano de disolvente.

Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Refinado	Transesterificado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	29,4	4,42
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	0,11	<0,1
Conversión, %	n. a.	3,7	98,8
Número de yodo	124	125	118

Ejemplo 10

ES 2 818 054 T3

5 (Pretratamiento): Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 1550 g de n-hexano en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió a un tanque de alimentación de un extractor en contracorriente de vidrio de 2 m de altura relleno con anillos Raschig y resina de intercambio iónico Amberlist 15. Se dosificó metanol con un contenido de ácido sulfúrico al 5 % en la columna en la parte superior, al tiempo que se añadió la mezcla de refinado-hexano a la parte inferior. Se termostató la columna a 60 °C. Se mantuvo la relación de disolvente (reactivo) con respecto a corriente de alimentación (sustrato) en 1:8 [g:g]. Se controló la interfaz en la parte inferior de la columna por medio de una señal de conductividad y una válvula de solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna; la fase de extracto en la parte inferior.

10 (Transesterificación): el aparato en contracorriente tuvo una altura de 3,2 m. Se llevó a cabo la transesterificación de forma similar al ejemplo 5.

15 (Refinado): se usó un extractor en contracorriente de 2 m de altura para el refinado de disolvente de forma similar al ejemplo 5.

(Eliminación de disolvente): se liberó el disolvente refinado de hexano en un aparato de destilación de Dean Stark.

Rendimiento de transesterificación:

	Materia prima	Refinado	Transesterificado
Viscosidad a 40 °C, mm ² /s	34,3	14,3	4,22
Número de ácido, mg de KOH/g	1,8	0<0,1	<0,1
Conversión, %	n. a.	42	98,2
Número de yodo	124	123	119

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de producción de combustible de biodiésel que comprende:
- 5 (a) introducir en un recipiente de reacción individual una carga de:
- un aceite vegetal refinado;
 un alcohol C1-C4;
 un catalizador de hidróxido de potasio, y
 10 al menos 0,2 partes en volumen, con respecto al volumen unitario de aceite vegetal refinado, de un disolvente de hidrocarburo alifático apolar con un punto de ebullición de 42 °C a 200 °C;
- (b) mezclar el aceite, el catalizador y el disolvente en dicho recipiente de reacción individual en condiciones homogéneas sin detener la transesterificación para eliminar el glicerol polar de subproducto, y sin someter la mezcla a una etapa de transesterificación adicional con una carga nueva de alcohol y catalizador;
- 15 (c) detener la mezcla y dejar la mezcla en reposo sin agitación adicional durante un período de tiempo predeterminado, de forma que;
- (d) la mezcla se separe en una fase apolar superior y una fase polar inferior al tiempo que se encuentra en reposo, y
- (e) la transesterificación continua en la fase apolar superior para alcanzar un 95-98 %, durante la cual el subproducto de glicerol de la reacción de transesterificación continuada de la fase apolar se separa de la fase apolar y pasa a la fase polar inferior.
- 25 2.- Un método de producción de combustible de biodiésel de acuerdo con la reivindicación 1,
- en el que el recipiente de reacción individual es un aparato de columna rellena en contracorriente,
- 30 en el que dicha etapa de carga comprende alimentar el aceite vegetal refinado mezclado con el disolvente de hidrocarburo alifático en una zona inferior de dicho aparato de columna y alimentar el alcohol y el catalizador en al menos una zona superior del aparato de columna; y
- el método comprende además la etapa de extracción del producto de combustible de biodiésel convertido a partir de una zona superior del aparato de columna.
- 35 3.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior en el que se usan 0,3-1 partes en volumen de disolvente de hidrocarburo alifático por volumen unitario de aceite vegetal refinado.
- 40 4.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior en el que se usan de 1,05 a 2,0 partes en volumen de alcohol de reaccionante por volumen unitario de aceite vegetal refinado.
- 5.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior, en el que el disolvente de hidrocarburo alifático es una sustancia con un punto de ebullición de 60-180 °C o una mezcla de dichas sustancias.
- 45 6.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior en el que el disolvente de hidrocarburo alifático es un corte de aceite mineral de bajo contenido en aromáticos con un intervalo de ebullición de 60-100 °C.
- 7.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior, en el que la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de 60-140 °C, bajo una presión suficiente para mantener el alcohol C1-C4 en estado líquido.
- 50 8.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior, en el que el alcohol C1-C4 es metanol.
- 9.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior en el que el aceite vegetal refinado se obtiene por medio de mezcla homogénea de un volumen unitario de aceite vegetal no refinado con al menos 0,2 partes en volumen de un disolvente de hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de -42 °C a 200 °C con 0,07-0,2 partes en volumen de glicerol acuoso que comprende un 5-40 % en volumen de agua, permitiendo la sedimentación de la mezcla para formar una fase polar inferior y una fase apolar superior y eliminar dicha fase polar inferior para dejar aceite vegetal refinado y disolvente de hidrocarburo alifático.
- 60 10.- Un método como el de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el aceite vegetal refinado se obtiene por medio de alimentación de aceite vegetal parcialmente refinado mezclado con un disolvente de hidrocarburo alifático que tiene un punto de ebullición dentro del intervalo de -42 °C a 200 °C en una zona inferior de un aparato de columna rellena en contracorriente, y alimentar un alcohol en al menos una zona superior de la

columna, permitiendo que las corrientes de alimentación interaccionen, y recoger la corriente de refinados en la parte superior de la columna.

5 11.- Un método como en la reivindicación 10, en el que el relleno de columna incluye una resina de intercambio iónico.

12.- Un método como el de la reivindicación 11, en el que la corriente de alcohol incluye un catalizador.

10 13.- Un método como el de la reivindicación 10, en el que el alcohol es glicerol.

14.- Un método como el de cualquier reivindicación anterior, en el que el agua introducida durante las operaciones de refinado se elimina sometiendo la fase de biodiésel a destilación azeotrópica en presencia del disolvente de hidrocarburo alifático.

15

Figura 1

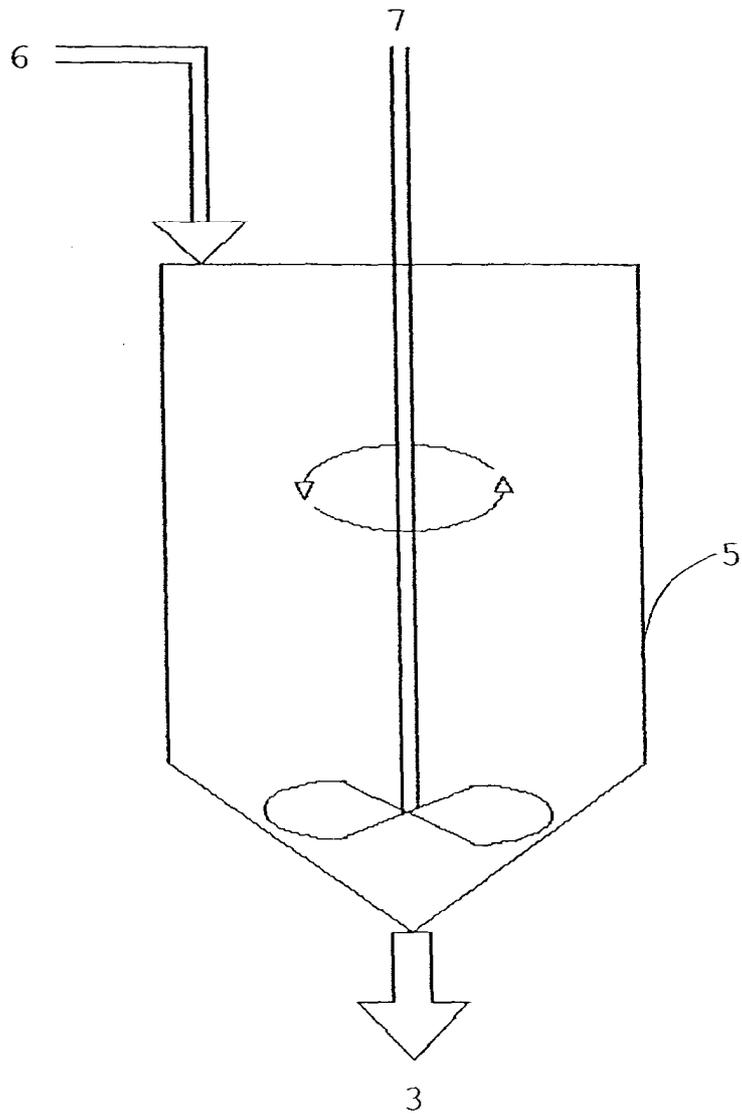


Figura 2

