



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 316 648**

(51) Int. Cl.:

**C10L 1/02** (2006.01)

**C11C 3/00** (2006.01)

**C12P 7/62** (2006.01)

**C07C 67/08** (2006.01)

**C11B 3/02** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02802660 .7**

(96) Fecha de presentación : **08.11.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1448750**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

(54) Título: **Proceso de obtención de combustibles a base de ácidos grasos así como el equipo para su aplicación.**

(30) Prioridad: **09.11.2001 DE 101 55 241**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2009**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2009**

(73) Titular/es: **Gmk-Gesellschaft Für Motoren und  
Kraftanlagen mbH  
Reuterstrasse 17  
18211 Bargeschagen, DE**

(72) Inventor/es: **Piacentini, Aldo y  
Niesner, René**

(74) Agente: **Molinero Zofío, Félix**

**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

Proceso de obtención de combustibles a base de ácidos grasos así como el equipo para su aplicación.

5 El presente invento trata sobre el procedimiento para la obtención de combustibles a base de grasas animales o aceites vegetales que muestran un contenido de ácidos grasos libres “*ffa's*” (por sus siglas en inglés: free fatty acids) por medio de la esterificación catalítica, así como el equipo necesario para su obtención.

10 Las grasas y aceites son almacenadores de energía biogenéticos regenerables, en la antigüedad, el sebo bovino fue usado para cocinar o para fabricar velas. Otras grasas de animal como la manteca de cerdo y la grasa de huesos se consideraba que eran sumamente alimenticias para consumo humano. Las grasas biológicas superfluas de diferentes clases también fueron consideradas, hasta muy recientemente, de igual forma como alimento para animales en ésta industria. Principalmente con los problemas de las epidemias en animales como BSE (encefalopatía espongiforme bovina o enfermedad de las vacas locas) o FMD (fiebre aftosa), de ahí como resultado los excedentes de grandes 15 cantidades de grasa, así las grasas animales entraron en discusión cada vez más como una alternativa de almacenadores de energía o sustitutos de diesel.

20 Las grasas y aceites son triglicéridos, es decir, enlaces de éster de glicerina con diferentes ácidos grasos, en especial ácidos grasos de cadena larga, es decir, con alto contenido de Carbono. En general, sólo aquellos ácidos grasos que contienen más de 12 átomos de carbón se mencionan como ácidos grasos de cadena larga. Comúnmente en los triglicéridos una molécula de glicerina está enlazada a tres de ácido graso. Aquellos ácidos grasos que contienen triglicéridos varían extensamente y dependen de la clase de grasa usada. En aceites o grasas vegetales hay una proporción predominante de ácidos grasos insaturados y poliinsaturados, p. ej. el ácido oleico y el ácido linoleico. Los ácidos grasos saturados como el ácido palmítico juegan un papel menos importante. En las grasas de animal predominan los 25 ácidos grasos simples insaturados, principalmente el ácido oleico, y los ácidos grasos saturados, sobre todo el ácido palmítico y el ácido esteárico. Esto genera un punto de fusión más alto en grasas de animal comparadas con el punto de fusión de aceites vegetales.

30 Muchas sustancias secundarias en las grasas son sustancias no deseadas para la aplicación técnica, que son principalmente ácidos grasos libres, diglicéridos, monoglicéridos y glicerina en cierta cantidad y son resultado de la hidrólisis de grasas. El esteroles, isopreno, fosfolípidos y glicolípidos están incluidos también en este grupo, por autooxidación de ácidos grasos, compuestos volátiles como por ejemplo aldehídos, cetonas y alcoholes, y compuestos no volátiles. Los compuestos volátiles son principalmente los responsables de los olores desagradables en las grasas y aceites. Los compuestos no volátiles son inodoros, pero aceleran el proceso de descomposición. También en las grasas de animal 35 se encuentran predominantemente metales pesados que los animales ingieren por medio de su cadena alimenticia, mismos que actúan como catalizadores y contribuyen así mismo a la descomposición.

40 Las grasas o aceites llegarán a ser usados como una fuente de energía o un sustituto de combustible, así mismo también todas las sustancias secundarias ya mencionadas, con excepción de los metales pesados, que pueden ser quemados simultáneamente, aunque esto hace difícil su manejo. Estas sustancias acortan el período de almacenaje, actúan negativamente en la composición del smog y corrosivamente sobre los componentes del motor, de ahí que se realizan inevitables medidas de limpieza extensa en la utilización de grasas animales. El empleo directo de grasa como combustible en motores diesel ya ha sido mencionado en la patente: DE 31 17374 A1. Como las grasas de animal tienen un punto de fusión relativamente alto, es indispensable el calentamiento del combustible. El empleo es posible 45 y relativamente fácil de realizar. Sin embargo, los ensayos realizados en motores diesel a largo plazo mostraron un problema significativo en el empleo de grasa animal. Debido a la alta concentración de *ffa's*, el tiempo de vida máximo esperado de ciertas partes del motor es bastante limitado. Sobre todo en los componentes que están mecánicamente expuestos a alta presión como por ejemplo el sistema de inyección de motores diesel modernos que muestran un desgaste después de unas horas de operación. De ahí que sea de sorprender que la patente: DE 196 22601 C1 quiera disminuir la corrosión con una proporción excesiva de glicerina, por lo contrario la grasa usada con una acidez de 50 75% que se emplea en un proceso con un motor diesel se espera que funcione sin problemas. El “mecanismo de daño conocido” mencionado en esta patente evidentemente no fue explicado más allá y está en notoria contradicción al análisis dirigido por la declarante, en relación con la invención posteriormente ilustrada, y al análisis iniciado por ella y realizado por las instalaciones de investigación profesional especializadas y fabricantes conocidos de motores. El 55 empleo de un combustible así, es de dudarse y sólo puede conducir a una pérdida financiera para el usuario.

60 Existe una serie de métodos de preparación de grasas para procesos motorizados. Las sustancias mucilaginosas y los metales pesados pueden ser eliminados por medio del lavado ordinario con soluciones ácidas acuosas. El ácido fosfórico o cítrico son de los ácidos utilizados mas a menudo y son sobre todo convenientes. Por medio de procesos de lavado de este tipo no se eliminan los componentes corrosivos (los ácidos grasos). Para ello existe la posibilidad de eliminar dichos componentes mediante el lavado con hidróxido de sodio diluido, pero este método sólo es satisfactorio para los ácidos grasos de baja concentración. Las grasas comunes pueden contener el 25 por ciento en peso de ácidos grasos o más, esto corresponde a un índice de neutralización (índice de KOH) de 50. Sin embargo es un índice limado de al menos 0.5 o menos. 900 litros adicionales de hidróxido de sodio (1M de NaOH) son necesarios para la 65 neutralización de 1000 kilogramos de grasa. Por lo tanto tal método es obviamente ineficaz para el manejo de grasas.

Otras posibilidades descritas para disminuir en índice de acidez son la separación de grasas por medio de la destilación (Lurgi) y por medio de agentes selectivos de extracción, como p. ej. con una mezcla de isopropanol-hexano.

Los agentes de extracción serán mencionados en la patente DE 199 18 097 A1. La extracción con polietileno-glicol en la patente DE 196 38 459 A1. una transformación con el uso de químicos directamente en las grasas animales es la excepción. La patente DE 199 56 599 A1 se refiere a la esterificación de ffa (ácidos grasos libres) en grasas de cadenas cortas monovalentes de alcoholes en presencia de lipasas. La producción de biodiesel con el uso de aceites vegetales en especial con aceite de girasol o de colza cada vez es más preferido por los profesionales. Varias plantas han entrado en la producción o han sido construidas muy recientemente. En estos equipos el aceite es alcalinamente disociado en glicerina y ácidos grasos, posteriormente los ácidos grasos resultantes son esterificados con metanol. Por consiguiente esto origina ésteres metílicos de ácidos grasos y como subproducto glicerina. La transesterificación de ácidos grasos es básicamente posible con el equipo adecuado y trabaja de acuerdo al mismo principio. Otras investigaciones se ocupan del empleo de etanol como reactivo de esterificación como la patente: DE 697 01 014 D2.

Así pues, esto nos muestra, que los procedimientos anteriores son poco satisfactorios, sobre todo complicados, extensos e ineficaces, esto es sobre todo porque, la transesterificación realizada es extensa para obtener ácido graso éster de metilo (Biodiesel o FAME) por ejemplo, o porque los componentes corrosivos en forma de ffa's sólo son eliminados con gran esfuerzo. Por lo tanto la tarea del invento es perfeccionar el proceso antes descrito así como alcanzar los objetivos deseados. Conforme al invento, esta tarea será solucionada, los ácidos grasos libres contenidos en grasas o aceites se esterifican a altas temperaturas, con uno o más alcoholes polivalentes con vacío y en presencia de catalizadores neutrales que se encuentran en una cama de capa fija empacada dentro del reactor. Las grasas fluyen en el reactor de arriba hacia abajo a contraflujo del alcohol. La mezcla que contiene alcohol y agua es extraída por la parte superior del reactor con ayuda de una bomba de vacío.

Por lo tanto, en el marco del invento, las grasas animales o vegetales serán procesadas para la producción de combustible. En especial es rentable la aplicación del proceso según el invento para grasas ácidas, las cuales tienen un índice de neutralización (índice-KOH) de mínimo 10, particularmente aquellas que tienen un índice de, mínimo 30. el índice total de neutralización de grasas ácidas aplicadas preferentemente están sobre 150, particularmente sobre 80, aquellas grasas ácidas que tienen un índice de neutralización de 60 o por encima, que corresponden al 30% o más que se encuentra comúnmente en la grasa. Estas grasas se pueden procesar sin problemas con el proceso según el invento. Para identificar la materia prima básica adecuada al invento, se puede calcular el contenido de ácidos grasos libres (ffa's), la concentración de ffa's se expresa porcentual tomando como base al ácido oleico, la grasas tienen una acidez por lo general entre 5 y el 75%, en especial entre 15 y 40%.

Entre los tipos de grasas ácidas animales o vegetales especialmente idóneas para el invento se cuentan las grasas residuales, grasas residuales industriales, grasas industriales superfluas, así como grasas o aceites vegetales con una alta concentración de ffa's. Las grasas de animales de la región, en especial grasa o manteca de cerdo, cordero, cebo bovino, grasa de caballo así como de ganso y pollo, el empleo de aceites de pescado con altas concentraciones de ffa's pueden ser usadas muy ventajosamente. Estos últimos se caracterizan por su alta concentración de múltiples ácidos grasos insaturados. Los ácidos grasos normalmente pueden ser empleados directamente en el estado en el que se reciben. En algunos casos en particular esto puede ser útil para reducir en gran proporción el consumo de agua, esto se puede lograr con el uso de un decantador, con una proporción baja de agua, la separación del agua puede ocurrir automáticamente durante la fase de calentamiento de la grasa en el aparato.

Los procedimientos que más comúnmente son usados en la práctica, recomiendan una hidrólisis con esterificación subsecuente de los ácidos grasos con ésteres de metilo. El procedimiento de conformidad con la invención se diferencia del ya mencionado en el que ocurre una esterificación de los ffa's mediante el empleo de un alcohol bivalente o polivalente. Si, dentro de un hidrocarburo normal saturado, cada átomo de H esta enlazado a varios átomos de C, es substituido por grupos hidroxilo, entonces el resultado será el alcohol polivalente. Los agentes más simples de sustancias de esta clase son el glicol de etileno, glicerina de alcohol trivalente y el alcohol tetraivalente pentaeritrol. Básicamente, aquellos alcoholes que pueden ser considerados en los cuales el número de los átomos de C simplemente excede el número (al menos 2) de grupos OH en la molécula. Así también, puede tratarse por ejemplo de: propandiol, butandiol, o butantriol. Pentite, por ejemplo, entra en cuestión como un alcohol pentavalente. Dentro de los límites de los procedimientos que están conforme al invento, el glicol de etileno y la glicerina son preferidos, ya que estos pueden usarse mezclados en casos individuales. La glicerina tiene ventajas especiales, por un lado, los ácidos grasos se transforman en un triglicérido, que queda entonces químicamente igualado a la masa principal, por otro lado se puede enlazar a una cantidad más grande de ácidos grasos y es más favorable en el equilibrio de masas. La esterificación deliberadamente es realizada con un exceso estequiométrico de alcohol comparado con el de los ácidos grasos contenidos en las grasas o aceites empleados. Así es sobre todo ventajoso cuando se liberan ácidos grasos en 1 proporción del peso, de 1/10 por 1/8 de peso de glicol de etileno por glicerina respectivamente.

Como el material de entrada es sólido, sobre todo en el caso de grasa de animal con una alta concentración de ffa's, es necesario transformarlo a un estado líquido por medio de precalentamiento. Los ácidos grasos o las grasas que están desde el principio ya en estado líquido por el precalentamiento pueden sufrir una limpieza preliminar si es necesario. Un filtro grueso puede ser usado para el retiro de pequeñas partículas suspendidas, granos de arena, u otras impurezas granulares. Una limpieza posterior generalmente no es necesaria. Dicho material previamente calentado y limpiado se envía al reactor para una esterificación apropiada, el cual bien podría ser un aparato tipo torre, sí, por consiguiente, la torre se suprime, entonces los datos específicos hechos allí se aplican a reactores de esterificación comparables como consecuencia.

## ES 2 316 648 T3

La reacción de esterificación en la torre comienza a una temperatura de 150 y 220°C, de preferencia de 190 a 200°C que se aplica sobre todo al empleo de grasa de animal. El “aparato de torre” se calienta debidamente a la temperatura de proceso. Esto se puede hacer eléctricamente. De manera apropiada, se puede aprovechar el calor superfluo de una central eléctrica para la operación del proceso y dicha central eléctrica puede ser alimentada con el producto neutralizado. El calor abstraído también puede ser usado para precalentar la materia prima de entrada. Durante la fase de calentamiento, la grasa ya en estado líquido se inserta mediante una bomba al ciclo, es decir, la grasa es aspirada de el fondo de la torre e insertada a la torre por arriba.

Durante la fase de calentamiento en la torre se aplica vacío por medio de una bomba, el vacío se aplica de 7 a 250 mbar, en especial de 15 a 50 mbar, mientras se inserta el vacío, la grasa se seca en la torre, también se acorta el periodo de esterificación, finalmente con un dosificador se agrega la cantidad necesaria de alcoholes polivalentes por la parte inferior de la torre para la esterificación, aquí el alcohol es más ligero y sube lentamente, mientras la grasa baja y así se lleva a cabo la esterificación de los ácidos grasos libres del material introducido (grasa/aceite) a contraflujo. Un excedente estequiométrico de los alcoholes polivalentes por lo general no es necesario, así mismo en la materia prima existen aún grupos de alcohol libre con los que los ácidos grasos libres pueden esterificarse.

El catalizador sólido dentro de la torre se coloca de preferencia en varias camas de capa fija empacadas, fundamentalmente el catalizador o la cama de capa fija empacada según sea el caso será formada de cierta manera que tenga la mayor superficie de reacción dentro de la torre, es una ventaja si el catalizador permite un flujo óptimo, en especial en la formación de turbulencias para alcanzar un efecto catalítico especialmente propicio. Diferentes metales comunes pueden ser considerados como catalizador neutral sólido, en especial Al, Sb, Ba, Pb, Cd, Fe, Cu, Mn, Ti, Sn, Zn, algunos óxidos, sales y/o aleaciones. Esto se puede asumir según el desdoblamiento de las moléculas de grasa en la glicerina y ácidos grasos que no se esperan dentro del manejo de reacciones de acuerdo al invento, de otro modo el manejo de reacciones será modificado bajo observación de un especialista de acuerdo al invento.

Distintos catalizadores neutrales metálicos para le esterificación de ácidos grasos con alcohol se describen en libros especializados. Uno de los catalizadores mencionados es el polvo de cinc que toma parte en la reacción con un porcentaje en peso de 0.2% en relación a la masa total de los materiales de reacción. Esta relación masa-superficie corresponde a una superficie de reacción de 56 m<sup>2</sup> por tonelada de grasa animal. Pero a diferencia de las especificaciones técnicas el polvo de cinc no se puede usar porque es abrasivo y por ello podría deteriorar las bombas así como tapar el equipo de filtración posterior, mas adelante la calidad del material de reacción podría empeorar por las partículas de cinc. Pero hay otras posibilidades para el uso de cinc en forma física o técnica, no obstante se debe considerar el tamaño del área necesaria de cinc en relación a la masa total de grasa animal y a los *ffa's* que ésta contiene. Por ello es recomendable poner atención en hacer todo lo posible por mantener pequeña la relación masa-superficie del catalizador de cinc.

Entre anillos, cuerpos tubulares o de collarín que se presentan como alambre de cinc, el de forma de espiral es una solución sencilla especial e idónea y cumple todos los requerimientos esenciales. Como el cinc es relativamente un material blando no se puede llenar la torre con espirales de cinc que se podrían deformar p. ej. con una temperatura de reacción de 200°C. Con la deformación de los espirales el flujo directo dentro de la torre ya no sería posible. Por esta razón es especialmente una ventaja encamar el catalizador, disminuir la presión sobre el catalizador dentro del reactor y colocar de preferencia mas de una cama de capa fija empacada de catalizador, dos como mínimo dentro del reactor. Los espirales tienen una gran ventaja, garantizan una excelente mezcla horizontal de el material de reacción con una resistencia baja de flujo. La mezcla intensa del material de reacción ocurre tan bien a baja como a alta velocidad de flujo que y por ejemplo, la ayuda de agitadores con todos sus componentes para la mezcla ya no son necesarios, esto hace posible una reacción continua. Básicamente queda en las manos del operador, dependiendo del tipo de catalizador y su composición física si el proceso de acuerdo al invento es de recarga o continuo.

Lo previamente mencionado en relación con el uso de catalizadores de cinc, lo cual es evidente para los expertos, es en todo caso posible para otros catalizadores con propiedades básicas similares con la misma eficacia y blandura, considerando la descripción del invento, no sólo la formación de las o la cama de capa fija empacada de cinc, sino también ajustar los parámetros idóneos para que el proceso solucione la tarea presentada.

El agua resultante de la reacción del proceso de esterificación sale como vapor, el cual es succionado con ayuda de la bomba de vacío y se enfría dentro de una columna de enfriamiento, dicha agua se lleva consigo además el equilibrio dinámico y no permite que la esterificación continúe. Por lo tanto, el retiro del agua es necesario para una puesta en práctica ventajosa del procedimiento, de acuerdo con el invento porque de otra manera la reacción de esterificación no correría completamente. El alcohol empleado que también se hierve en las condiciones mencionadas es insertado en la reacción por la parte de arriba con un dispensador después de pasar por el refrigerante de reflujo y por una trampa de enfriamiento. Por consiguiente, la pérdida de alcohol en gran parte esta excluida. Así que en la mezcla que contiene alcohol y agua es separada del sistema de esterificación y es expuesta a una condensación diferenciada en la cual el alcohol condensado se separa y es insertado de nuevo al sistema de esterificación. El enfriamiento y condensación del alcohol se logra con una temperatura del agua de 75 a 85°C, preferentemente sobre 80°C. El agua esta todavía en forma de gas con una presión de aproximadamente 20 mbar y a una temperatura de aproximadamente 80°C de modo que sólo el alcohol se condense bajo el reflujo que puede ser enfriado por el agua a una temperatura de 20°C.

En general, para ser puesta en práctica la reacción de esterificación según la invención se finaliza después de 6 horas aproximadamente. La grasa neutralizada (o postesterificada) es bombeada de el fondo de la torre, y de manera

apropiada insertada en una columna de lavado para eliminar la basura (restos) de catalizador y otros contaminantes no deseados. Como soluciones de lavado se pueden emplear ácidos orgánicos sobre todo en forma líquida, de preferencia una solución ácida cítrica de 0.05 al 0.5% y aún mejor, una solución ácida cítrica aproximadamente del 0.1%. En general, una decoloración del producto no es necesaria ya que la coloración marrón oscuro que es resultado de la combustión en una central eléctrica, sobre todo en una central eléctrica termal o un motor diesel no influye negativamente. El producto resultado del procedimiento puede ser, de preferencia sin el enfriamiento excesivo, puesto en práctica inmediatamente en los procedimientos de lavado ya mencionados para la operación de la central eléctrica ya mencionada. En el caso de endurecimiento, es favorable precalentar el material y luego insertarlo en la central eléctrica.

Esencialmente, las características constructivas del equipo, que sobre todo son satisfactorias en la práctica del procedimiento según la invención, ya han sido tratadas. Por lo tanto, tal equipo caracterizado sobre todo por tener un aparato de torre con al menos una cama de capa fija empacada de un catalizador sólido neutro, una entrada en la parte superior de la torre para insertar la grasa, una salida para el retiro de las grasas neutralizadas, una entrada en la parte inferior del aparato de torre para insertar el alcohol de modo que este fluya a contraflujo (para ser tratado) de la grasa por la cama de capa fija empacada y una salida en la parte superior de la torre a la cual se le aplica vacío para reducir la mezcla que contiene el agua y el alcohol. Como ya se mostró antes, hay de preferencia como mínimo dos camas de capa fijas empacadas en el sistema de reacción. Sobre todo es favorable cuando el catalizador sólido neutro está en forma de espiral en la cama de capa fija empacada, sobre todo en la conexión con el cinc como medio catalizador. Además es útil planear un dispositivo (8/9) para la condensación de la mezcla de agua y alcohol por la cual el alcohol previamente condensado puede ser recirculado a la torre.

Como "Aparato de Torre" o Reactor se puede emplear un contenedor estrecho con una proporción desde 1:1 hasta 1:20 (diámetro-longitud respectivamente) que de manera apropiada consiste en acero inoxidable y está equipado con una pared doble. Dentro de este se inserta el catalizador sólido en varias capas comprimidas y empalmadas desde el inferior hasta justo debajo del nivel máximo de llenado. La entrada ancha, así como los dispositivos de medida para la presión y nivel de llenado, se localizan en la parte superior de la torre. Además, una conexión que se une al refrigerante de reflujo se localiza de lado por encima del nivel máximo de llenado. Una pieza de conexión que se une para succionar el líquido se localiza al pie de la torre así como un dispositivo para insertar el alcohol un poco arriba del fondo del aparato. La temperatura de reacción necesaria es alcanzada preferentemente por aceite térmico calentando por entre la pared doble. La tubería y la torre están térmicamente aislados. Hay una conexión de la apertura superior del refrigerante de reflujo al refrigerante del producto que tiene una pendiente del 2%. Una trampa de enfriamiento se monta sobre la entrada inferior del refrigerante del producto para impedir que el agua de reacción se regrese. La conexión a la bomba de vacío se localiza en la parte superior de la trampa de enfriamiento.

El invento esta explicado detalladamente en la figura 1 donde se muestra el equipo para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con la invención.

La invención se distingue por sus ventajas diversas. Sobre todo la grasa ácida cruda de animal puede ser usada, misma que generalmente es una mezcla de tri-, di- y monoglicéridos así como *ffa's* y glicerina. La cantidad de *ffa's* puede ser hasta más del 25% de la masa total. El sustituto obtenido de combustible tiene características neutras y consiste sobre todo en ésteres de alcohol polivalentes. Uno de los rasgos más notables del sustituto de combustible es que ninguno de los aditivos minerales de combustible son necesarios como el metanol, la gasolina y el gasoil. Las centrales eléctricas, así como el calor combinado y la unidad de poder (CHP) y motores diesel tipo pesado pueden ser alimentadas con este sustituto de combustible regenerable.

Hasta ahora el uso de grasa animal aún no es una tecnología común. El punto de fusión más alto del triglicéridos así como el alto valor de acidez que negativamente influiría en el tiempo de operación esperado en centrales eléctricas era problemático. Este invento ha superado este problema. Por lo tanto, una grasa animal neutralizada surge en ventaja como un sustituto de combustible que tiene propiedades de combustión excelentes comparadas con combustibles minerales debido a una concentración de oxígeno más alta. Esto produce mucho menos emisiones de gases de combustión. Éste, no contiene azufre que es otra ventaja comparada con un combustible convencional mineral. Además, el equilibrio de CO<sub>2</sub> global no es una carga (energías regeneradoras). La grasa neutralizada de animal puede ser directamente inyectada y quemada por modificaciones al motor de combustión interna. Por una modificación preferible para el invento, el masa de reacción (la grasa ácida animal) es extraída mediante una bomba de vacío y una bomba de alimentación termoestables en contraflujo al alcohol usado en el proceso de esterificación de arriba hacia el inferior del aparato de reacción, preferentemente en un aparato de torre. De este modo se produce una mezcla de reacción sobre todo homogénea que es óptima para manejar. Según la tecnología común, se usan agitadores en reactores para esterificación, estos no son necesarios en este invento y dichos agitadores no representan ventaja alguna. El alto gasto técnico de un dispositivo agitador al vacío se omite y es posible un manejo de proceso continuo. Otra ventaja del proceso según la invención, consiste en que es económico y posibilita el proceso descentralizado de la grasa y éste proceso se puede adaptar a cualquier tamaño de equipo. El tratamiento descentralizado de grasa conduce a reducir gastos de transporte (en relación con un tratamiento de masa centralizado) así como bajo costo de almacenaje. Por lo tanto, la opción de asentar centrales eléctricas es más flexible. Además, los conservadores no tienen que ser usados en este procedimiento y se reducen costos. El sustituto de combustible obtenido se puede alimentar permanentemente en las centrales eléctricas que están continuamente en operación. Es útil, en el marco del procedimiento de acuerdo al invento, pasar la grasa de animal por un filtro grueso antes de enviarla al sistema de reacción. El lavado de ésta no es necesario en este procedimiento. Una prelimpieza de la grasa siempre era necesaria en procedimientos anterior-

## ES 2 316 648 T3

res. Un oscurecimiento de color ocurre después de la reacción de esterificación debido a la falta de una prelimpieza, éste hecho, sin embargo, no es relevante para su empleo posterior como un sustituto de combustible en centrales eléctricas.

5 A continuación el invento será explicado más detalladamente por medio de un ejemplo

### Ejemplo

10 Se usa una torre como reactor, éste aparato tiene una proporción de 1:10 diámetro/altura (diámetro interior: 60 cm; altura: 550 cm). Está constituido de acero inoxidable y equipado con una pared doble. Cinco camas de capa fijas empacadas de un catalizador neutro sólido (altura: 60 cm), que se localizan en la torre de reacción en forma de espirales de cinc. Estos espirales de cinc descansan sobre una mampara porosa hecha de acero inoxidable. La entrada para la grasa, un dispositivo medidor de presión y del nivel de llenado se localiza en la parte superior del aparato.

15 En la parte superior del aparato se localiza una conexión que se une a un condensador subsecuente conectado al vacío. Una bomba de succión al pie del aparato así como una entrada apenas por encima del fondo para inyectar el alcohol. La temperatura de reacción es alcanzada por el calentamiento de aceite térmico que circula entre la pared doble. Un colector para condensación que funciona como una trampa de enfriamiento esta montada en la entrada inferior del refrigerante del producto para impedir que el agua de reacción regrese al reactor. La conexión a la bomba de vacío está en la parte superior de dicho condensador. Los siguientes parámetros de proceso se escogieron para la puesta en práctica del proceso en el aparato antes mencionado:

25 Material graso con alta concentración de ffa en forma de grasa animal: 1000 kg.

Cantidad de glicerina como alcohol polivalente: 27 kg.

Temperatura de reacción: 200°C

30 Vacío: 20 mbar

Tiempo de reacción: 5 h

35 Después de que la reacción ha terminado, se remueven los 1000 kg de grasa que pueden ser puestos en práctica inmediatamente en el proceso de calentamiento de un CHP (planta de energía electro-térmica). Esta grasa puede ser lavada con el 0.1% de el peso de una solución acuosa de ácido cítrico, si es necesario.

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la obtención de combustible a partir de grasas animales y/o aceites vegetales ácidos que presentan cierto contenido de ácidos grasos libres, mediante las reacciones de esterificación catalítica, **caracterizado** por esterificar catalíticamente los ácidos grasos libres contenidos en grasas ácidas a temperaturas altas, con vacío y con uno o mas polialcoholes en presencia de catalizadores neutrales sólidos que se encuentran en camas de capa fija dentro del sistema de reacción, en donde la grasa ácida entra al sistema de reacción de arriba hacia abajo y a contraflujo del alcohol y con ayuda de vacío se extrae una mezcla de alcohol y agua por la parte superior de sistema.
2. El procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** por emplear aceites vegetales o grasas animales como: grasa rancia, grasas y aceites sobrenadantes provenientes de separadores de plantas de tratamiento de aguas residuales, de procesos industriales y/o grasas vegetales o aceites con una concentración alta de *ffa's*.
3. El procedimiento según la reivindicación 2 **caracterizado** por procesar grasas de animales domésticos como manteca de cerdo, bovina y el sebo de cordero y/o la grasa de caballo así como la grasa y/o aceites de animales acuáticos en especial aceite de pescado.
4. El procedimiento según una de las reivindicaciones del 1 al 3 **caracterizado** porque las grasas o aceites animal o vegetal contienen un porcentaje de *ffa's* del 5 al 75% en masa, en especial entre el 15 y 40% en masa.
5. El procedimiento según una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque se esterifica con un alcohol mono, di y/o trivalente.
6. El procedimiento según la reivindicación 5 **caracterizado** porque se esterifica con etilenglicol y/o glicerina.
7. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque se agrega un excedente estequiométrico de alcohol que se usa para los *ffa's* contenidos en las grasas o aceites vegetal y/o animal.
8. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque la esterificación ocurre a una temperatura aproximadamente de 150 a 220°C en especial de 190 a 200°C.
9. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 **caracterizado** porque se aplica vacío de 7 a 250 mbar en especial de 15 a 50 mbar.
10. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque se emplean aluminio, antimonio, bario, plomo, cadmio, hierro, cobre, manganeso, titanio, estaño, cinc, sus los óxidos correspondientes, sales y/o aleaciones como catalizadores sólidos neutros.
11. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque dentro del sistema de reacción, en especial con la forma de aparato tipo torre, se encuentra el catalizador existente en forma de espiral.
12. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque el catalizador existente se encuentra en forma de espiral.
13. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque la mezcla de agua y alcohol se extraen del sistema y por diferencia de condensación en la cual el alcohol condensado puede ser recirculado a la torre.
14. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque la grasa vegetal y/o animal neutralizada que se obtiene en el proceso de esterificación se lava con una solución acuosa de ácido cítrico del 0.05-0.5% para eliminar posibles remanentes de catalizador y otras impurezas.
15. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque las grasas o aceites vegetales y/o animales por medio de precalentado se insertan en el reactor en estado líquido.
16. El procedimiento según la reivindicación 15 **caracterizado** porque la grasa vegetal y/o animal líquida se hace pasar por un filtro grueso donde ocurre el retiro de partículas suspendidas o granos de arena y otras impurezas granulares antes de entrar al reactor.
17. El procedimiento según al menos una de las reivindicaciones mencionadas **caracterizado** porque la grasa vegetal y/o animal neutralizada se utiliza en una central eléctrica, una central termoeléctrica o en un motor diesel tipo pesado.
18. El procedimiento según la reivindicación 17 **caracterizado** porque el calor que se genera por el funcionamiento de la planta eléctrica, se usa para calentar el reactor y precalentar la materia prima (grasas).

## ES 2 316 648 T3

19. El equipo para la puesta en práctica del procedimiento según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas de la 1 a la 18 **caracterizado** por un aparato de torre (2) con al menos una cama de capa fija empacada (3) de catalizador sólido neutro, una entrada (4) en la parte superior del aparato de torre para insertar la grasa, una salida (5) en la parte inferior del aparato de torre para el retiro de la grasa neutralizada, una entrada (6) en la parte inferior del aparato de torre para insertar el alcohol, de modo que corra a contraflujo de la grasa o aceite a tratar por la cama de capa fija empacada, una salida (7) en la parte superior del aparato de torre por la que es extraída una mezcla de agua y alcohol mediante una bomba de vacío (8).

20. El equipo según la reivindicación 19 **caracterizado** porque se instalan dentro del aparato al menos dos camas de capa fija empacadas de catalizador sólido.

21. El equipo según la reivindicación 19 ó 20 **caracterizado** por tener un dispositivo requerido (8/9) para la condensación de la mezcla agua/alcohol, que por diferencia de condensación se separa el alcohol del agua. Así es posible reenviar el alcohol previamente condensado al reactor por medio de una tubería (10).

22. El equipo según al menos una de las reivindicaciones antes mencionadas **caracterizado** porque en la cama de capa fija el catalizador se encuentra en forma de espiral.