

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 104**

51 Int. Cl.:

C07C 67/02 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C11C 3/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.03.2021 PCT/EP2021/058362**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2021 WO21204610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2021 E 21714239 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024 EP 4132900**

54 Título: **Producción de biodiésel energéticamente eficiente a partir de aceite residual natural o industrial**

30 Prioridad:

07.04.2020 EP 20168384

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

09.12.2024

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KLINGELHOEFER, PAUL y
SCHIER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 992 104 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de biodiésel energéticamente eficiente a partir de aceite residual natural o industrial

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de una fuente de aceite orgánico para producir biodiésel.

- 5 El biodiésel producido a partir de aceite residual es cada vez más atractivo, ya que no existe el problema de alimentos frente a combustible y el aceite residual tiene un precio significativamente más bajo en comparación con el aceite vegetal, que es la materia prima dominante para el biodiésel.

Si bien existe un procedimiento establecido para producir biodiésel a partir de aceite vegetal (divulgado, por ejemplo, en el documento EP 0 658 183 A1), hasta la fecha no existe ningún procedimiento establecido para producir biodiésel a partir de aceite residual como materia prima, ya que el aceite residual puede diferir mucho en cuanto a calidad y composición y, por lo tanto, los procedimientos en modo continuo, que se sabe que son eficientes desde el punto de vista energético, no son adecuados. Los procedimientos utilizados actualmente implican pasos que consumen mucha energía, como la glicerólisis a temperaturas elevadas de $>200\text{ }^{\circ}\text{C}$ o la purificación del metanol durante el paso de esterificación mediante destilación. Dado que el principal objetivo de la utilización de biodiésel, además de la materia prima renovable, es la reducción de las emisiones de dióxido de carbono, un procedimiento con una menor demanda energética aportaría beneficios económicos y medioambientales.

La presente invención se refiere a un procedimiento energéticamente eficiente de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de todo tipo de aceites residuales que contengan al menos un ácido graso libre (AGL), en el que el aceite residual tiene un índice de acidez de al menos 30 mgKOH/g y en el que el procedimiento comprende el paso a) de hacer reaccionar el aceite con glicerol a una temperatura que no supere los $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante la reacción, en presencia de ácido metano sulfónico como catalizador; seguida de una transesterificación ácida del producto de reacción del paso a) a una temperatura mínima de $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un alcohol; y aislamiento del éster alquílico de ácido graso a partir del producto de reacción del paso b).

La ventaja de hacer reaccionar el aceite que contiene FFA con glicerol es el desplazamiento del equilibrio hacia el lado del producto, ya que se elimina el agua del sistema y no se produce una reacción de hidrólisis inversa, como ocurre cuando se utiliza metanol, donde habrá un equilibrio debido a la formación de agua en el paso de esterificación que, según la tecnología actual, se elimina destilándola junto con el metanol. Mediante un paso de transesterificación ácida a una temperatura similar al paso de esterificación, se evita la pérdida de energía por enfriamiento y el cambio de pH, como sería el caso si se utilizara una transesterificación alcalina estándar como, por ejemplo, la descrita en el documento EP 0 658 183 A1.

El documento WO 2011/018228 A1 describe una transesterificación ácida bajo presión con metanol o etanol en la fabricación de biodiésel en la que se utiliza ácido metano sulfónico como catalizador. Sin embargo, el procedimiento descrito necesita una alimentación baja en ácidos grasos libres, preferentemente aceite vegetal.

El documento EP 1 892 232 A1 describe la producción de ésteres de ácidos grasos y alcoholes inferiores. Sin embargo, se utilizan temperaturas de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la transesterificación se realiza utilizando un catalizador alcalino. Sin embargo, la alta temperatura es costosa, consume mucha energía y provoca productos secundarios.

FR 2 929 621 A1 describe el uso de ácido metano sulfónico para esterificar ácidos grasos y se menciona el glicerol como alcohol para la esterificación. Sin embargo, la temperatura para la esterificación se sitúa entre $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. El biodiésel puede producirse por transesterificación posterior.

Los documentos WO 2008/007231 A1 y WO 2009/068940 A1 describen un procedimiento de esterificación de sustancias de ácidos grasos con glicerol en presencia de diversos catalizadores y una temperatura final de reacción de unos $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, la alta temperatura es intensiva en costes y energía y provoca productos secundarios.

El documento US 2004/0209953 A1 describe diferentes composiciones de glicéridos y su elaboración.

El documento KR 10-2017-0043906 A describe un procedimiento para convertir ácido graso de alto valor ácido en aceite biocombustible o biodiésel, en el que un ácido graso se convierte en un aceite graso añadiendo glicerol en presencia de ácido sulfúrico o ácido metano sulfónico a $200\text{--}250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

El documento US 2016/0230106 A1 describe la acidificación de composiciones de aceites residuales mediante lavado ácido para producir una composición que comprende ácidos grasos libres derivados de la composición de aceites residuales y la conversión de los mismos en glicéridos seguida de transesterificación para producir una composición de biodiésel. Sin embargo, una reacción sin catalizador da lugar a una reacción incompleta o a condiciones de reacción duras que provocan la formación de productos secundarios. El documento US 2005/075509 A1 también describe un procedimiento que comienza con la reacción de glicéridos y ácidos grasos libres con glicerol sin catalizador y la posterior transesterificación.

El documento US 6,822,105 B1 describe un procedimiento que comienza con la reacción de glicéridos y ácidos grasos libres con glicerol en presencia de un catalizador seleccionado entre compuestos organoestánicos, compuestos organotitánicos, acetatos alcalinos, acetatos alcalinos térreos, ácidos de Lewis, carbonatos alcalinos, carbonatos alcalinos térreos y combinaciones de los mismos, y la posterior transesterificación. Sin embargo, los mencionados catalizadores que contienen metales son caros y dan lugar a pasos adicionales en el procedimiento para eliminar las sales metálicas no deseadas.

CN 104450209 A describe un procedimiento para reducir el valor ácido del aceite de salvado de arroz crudo mediante catálisis de superácidos sólidos. El procedimiento comprende los siguientes pasos: adición de glicerol y de un catalizador superácido sólido al aceite de salvado de arroz crudo de alto valor ácido, calentamiento, agitación, aspiración para eliminar el agua generada en la reacción, una vez finalizada la reacción, filtrado y reciclado del catalizador, obteniéndose así aceite de salvado de arroz de bajo valor ácido. Sin embargo, el uso de catalizadores superácidos sólidos es caro.

CN 101880602 A describe la esterificación de aceite de alto valor ácido utilizando aceite de alto valor ácido como materia prima, añadiendo un catalizador sólido, añadiendo glicerol crudo al aceite de alto valor ácido mediante un procedimiento de goteo y refluendo la reacción de esterificación en condiciones de vacío. Sin embargo, el uso de catalizadores sólidos da lugar a equipos de reacción más complicados debido al sistema de fases heterogéneo.

El documento WO 2010/141917 A2 describe la producción de aceite biodiésel a partir de una materia prima que comprende un ácido graso y aceite, que se pone en contacto con glicerol y un catalizador de ácido de Lewis en forma de TBT (tributilestano) a temperaturas comprendidas entre 150 y 200°C. Sin embargo, estos catalizadores son caros.

CN 103173293 A se refiere a un procedimiento para preparar biodiesel utilizando aceite de alto valor ácido. El procedimiento comprende los pasos de esterificación de las materias primas del aceite de alto valor ácido, permitiendo que el glicerol y las materias primas del aceite de alto valor ácido se esterifiquen entre sí bajo la acción catalizadora de un líquido iónico, y obteniendo así una mezcla de un producto de esterificación de bajo valor ácido-monoglicérido, diglicérido o triglicérido. Asimismo, en CN 104194946 A se describe el uso de un catalizador de líquido iónico. Sin embargo, la manipulación de líquidos iónicos conlleva una gran demanda de equipos de reacción.

La solicitud de patente internacional PCT/EP2019/077064 describe la reacción de ácido metano-sulfónico con una fuente de aceite y glicerol seguida de un paso de transesterificación en un medio alcalino preferido.

Sin embargo, existe la necesidad de procedimientos aún más eficientes energéticamente que combinen los pasos de esterificación de glicerol y transesterificación.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento energéticamente eficiente para la producción de biodiesel a partir de aceite residual que evite o reduzca los inconvenientes causados por los procedimientos del arte relacionados.

Este objeto se consigue mediante un procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de una fuente de aceite orgánico que contiene al menos un ácido graso libre, en el que el aceite residual vegetal y/o animal tiene un índice de acidez de al menos 30 mg KOH/g y en el que el procedimiento comprende los pasos de

a) hacer reaccionar la fuente de aceite con glicerol a una temperatura de al menos 110 °C y no superior a 180 °C durante la reacción, en presencia de un catalizador que comprenda al menos ácido metano sulfónico o el anhídrido homo del mismo, preferentemente ácido metano-sulfónico; y

b) transesterificación ácida a una temperatura de al menos 110 °C y no superior a 160 °C durante la reacción del producto de reacción del paso a) con un alcohol; y

c) aislar el éster alquílico de ácido graso del producto de reacción del paso b).

El paso a) puede ir precedido de un paso de filtración para eliminar las partes sólidas de la fuente de aceite. También puede preceder un paso de desgomado.

Preferentemente, el paso a) se realiza a presión reducida.

Preferentemente, el paso b) se lleva a cabo bajo presión. La presión adecuada es de 1,1 bar a 10 bar, preferentemente, de 1,5 bar a 7,5 bar, preferentemente de 2 bar a 5 bar, más preferentemente de 2,5 bar a 4 bar, más preferentemente de 2,5 bar a 3,5 bar, especialmente a 3 bar.

Preferentemente, después del paso b) y antes del paso c) se introduce un paso b') de eliminación de al menos una parte del alcohol mediante la temperatura de reacción, especialmente mediante la disminución de la presión, preferentemente hasta la presión atmosférica.

Preferentemente, el alcohol retirado al menos parcialmente puede reciclarse alimentando el paso b) del procedimiento de la invención.

Para mejorar la cinética del paso a) y/o b), la esterificación y la transesterificación pueden realizarse en forma de emulsión, por ejemplo, mediante cavitación ultrasónica. Los pasos a) y b) pueden realizarse en el mismo reactor a temperaturas similares, es decir, en el mismo intervalo de temperaturas, especialmente de 110 °C a 160 °C, preferentemente de 120 °C a 160 °C. Preferentemente, la diferencia de temperatura en el paso a) y el paso b) difiere como máximo en 40 °C, más preferentemente como máximo en 20 °C y la temperatura en el paso a) es superior a la temperatura en el paso b).

El paso c) puede incluir una separación de fases que puede ir precedida de un paso de neutralización. En consecuencia, se prefiere que en el paso c) el aislamiento incluya un paso de neutralización.

Para la neutralización son útiles los compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos en forma de óxidos, hidróxidos, hidruros, carbonatos, acetatos o alcóxidos del alcohol, preferentemente hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o alcóxidos de sodio y potasio de los alcoholes monohídricos de cadena corta que tienen de 1 a 5 átomos de carbono. Los compuestos de metales alcalinotérreos son preferentemente sodio o potasio.

Se descubrió sorprendentemente que el uso de ácido metano sulfónico tiene ventajas significativas en comparación con el ácido sulfúrico, ya que no hay formación de resina insoluble en el paso de esterificación y hay menos azufre en el biodiésel del paso c).

El ácido metano sulfónico como catalizador es ventajoso en comparación con el ácido sulfúrico como catalizador ácido común, ya que no se observa ninguna tendencia a la descomposición del glicerol o de los ésteres de glicerol debido a la oxidación, la eliminación del agua, la adición a cualquier doble enlace y la sulfatación.

El procedimiento puede llevarse a cabo en una amplia gama de calidades de aceite y diferentes fuentes de aceite orgánico que tengan un contenido de ácido graso libre de al menos el 15 % en peso, lo que se relaciona con un índice de acidez de aproximadamente 30 mg KOH/g de fuente de aceite. Tras el paso de transesterificación, puede llevarse a cabo un paso de separación de fases con o sin eliminación parcial o total del alcohol.

El material de partida en el procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos (FAAE's) es una fuente de aceite orgánico.

A diferencia del aceite mineral, el aceite orgánico es producido por plantas, animales y otros organismos a través de procedimientos metabólicos naturales y está basado en glicéridos. El término "fuente de aceite orgánico" debe entenderse que incluye aceite orgánico, como aceite vegetal y aceite animal, especialmente aceite vegetal, pero también cualquier otra mezcla, subproducto o fracción de aceite orgánico que contenga al menos un FFA y sea adecuado para producir biodiésel según el procedimiento de producción de FAAE según la presente invención. El término "fuente de aceite orgánico" también incluye las grasas, que son sólidas a temperatura ambiente, pero líquidas a la temperatura de reacción en el paso a) del procedimiento de producción de FAAE según la presente invención.

Las fuentes de aceite orgánico suelen contener diferentes tipos de ácidos grasos libres en diferentes cantidades, así como ácidos grasos unidos como tri-, di- y monoglicéridos. Sólo pueden incluirse cantidades muy bajas -si es que las hay- de otros ácidos orgánicos, de modo que en la industria la medición del índice de acidez se utiliza para cuantificar la cantidad de todos los ácidos grasos libres contenidos en la fuente de aceite orgánico. La medición puede realizarse por analogía con el procedimiento estándar DIN EN 14104 (2003-10).

El procedimiento de la presente invención es adecuado para fuentes de aceite orgánico con un índice de acidez de al menos 30 mg KOH/g de fuente de aceite. Preferentemente, la fuente de aceite tiene un índice de acidez de al menos 40 mg KOH/g de fuente de aceite, más preferentemente de al menos 60 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 80 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 100 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 120 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 140 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 150 mg KOH/g de fuente de aceite.

Las fuentes de aceite orgánico incluyen aceites y grasas vegetales y animales. Los aceites vegetales se obtienen generalmente por extracción a partir de semillas, mediante disolvente o presión, mientras que las grasas animales se obtienen por extracción en caliente en autoclaves o mediante disolvente. Normalmente, estas sustancias grasas contienen ácidos grasos libres, esteroides, fosfolípidos, agua, sustancias olorosas y otras impurezas. El refinado de las sustancias grasas implica la eliminación completa de casi todas las impurezas, incluidos los ácidos grasos libres, para que puedan utilizarse en la producción de biodiésel, en la alimentación y en la industria en general.

Los aceites y grasas vegetales y animales refinados suelen tener un contenido muy bajo de FFA. Sin embargo, durante el uso de estos aceites y grasas refinados, el contenido de FFA puede aumentar.

Los aceites usados suelen presentar altas cantidades de ácido graso libre y, por tanto, también altos números ácidos. Así, en una realización preferida de la presente invención, la fuente de aceite orgánico procede de aceite y/o grasa vegetal y/o animal usados, como el aceite de cocina usado. El aceite usado también se denomina aceite residual, por lo que se prefiere el aceite residual, especialmente el aceite vegetal residual.

Otras fuentes de aceite orgánico incluyen subproductos del refinado químico y físico de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, subproductos del refinado de glicerina a partir de biodiesel, ácidos grasos de destilación y no destilación, sustancias grasas escindidas hidrolíticamente, grasa de trampa y ácidos grasos destilados y no destilados resultantes de la escisión de jabones.

5 También se incluyen las mezclas de las fuentes de aceite orgánico anteriores.

Preferentemente, la fuente de aceite orgánico procede de aceite vegetal usado o de subproductos del refinado químico y físico del aceite vegetal. El aceite vegetal es preferentemente un aceite o mezcla de aceites seleccionado del grupo de aceites formado por aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja y aceite de girasol, preferentemente el aceite vegetal comprende aceite de colza, aún más preferentemente el aceite vegetal es aceite de palma.

Más preferentemente, la fuente de aceite orgánico es destilado de ácido graso de palma (PFAD) o aceite de lodo de palma (PSO). El PFAD es un subproducto de menor valor generado durante el refinado del aceite de palma en las etapas de desgrasado y desodorización de los ácidos grasos. El PFAD se vende generalmente como fuente de ácidos grasos industriales para aplicaciones no alimentarias.

Aún más preferentemente, la fuente de aceite orgánico es el aceite de lodo de palma (PSO). Es un residuo no destilado de la producción de aceite de palma de calidad inferior al PFAD.

La fuente de aceite orgánico puede purificarse antes de usarse en el paso a) del procedimiento para producir FAAE. Un paso opcional de purificación es la eliminación de iones metálicos, por ejemplo, utilizando agentes de complejación (formación de quelatos). También pueden utilizarse pasos de lavado antes del paso a). Los pasos de lavado adecuados incluyen el lavado con agua y con ácido. Puede utilizarse para eliminar ácidos inorgánicos o similares.

Preferentemente, el al menos un ácido graso libre es un ácido graso o una mezcla de ácidos grasos seleccionados del grupo de ácidos grasos formado por ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido ceroico, ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido sapiénico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido vacénico, ácido linoleico, ácido linoleáidico, ácido alfa-linoleico, ácido araquidónico, ácido eicosapentaenoico, ácido erúxico y ácido docosahexaenoico, preferentemente el al menos un ácido graso libre comprende o consiste en aceite oleico y/o aceite palmítico. Por consiguiente, el término "al menos un ácido graso" debe entenderse en el sentido de que el al menos un ácido graso es un ácido graso específico o una mezcla de dos, tres o más ácidos grasos (mezcla de ácidos grasos).

Estos ácidos grasos se convierten en ésteres alquílicos para producir FAAE's como biodiésel. Sin embargo, el éster alquílico más preferido es el éster metílico, por lo que se prefieren los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME's). Preferentemente, el biodiésel obtenido por el procedimiento de producción de FAME según la presente invención cumple los requisitos de la norma DIN EN 14214 (2014-06).

Los ácidos grasos libres se convierten en ésteres alquílicos para producir FAAE's como biodiésel. Sin embargo, el éster alquílico más preferido es el éster metílico, por lo que se prefieren los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME's).

Preferentemente, el tiempo de reacción en el paso a) puede reducirse haciendo una emulsión, de modo que la superficie de reacción del sistema bifásico aumente considerablemente.

Dado que en el paso a) también el agua es un producto de reacción, deben tomarse medidas adecuadas para reducir el agua formada por la reacción. Preferentemente, la reacción del paso a) se lleva a cabo a presión reducida (en relación con la presión atmosférica). Más preferentemente, la presión es inferior a 1000 hPa, más preferentemente 900 hPa o inferior, aún más preferentemente 800 hPa o inferior, aún más preferentemente, 700 hPa o inferior, aún más preferentemente, 600 hPa o inferior, aún más preferentemente 500 hPa o inferior, aún más preferentemente 400 hPa o inferior, aún más preferentemente 300 hPa o inferior, aún más preferentemente 200 hPa o inferior, aún más preferentemente 100 hPa o inferior.

Preferentemente, durante la reacción en el paso a) la temperatura no supera los 170 °C, más preferentemente no supera los 160 °C, aún más preferentemente la temperatura no supera los 150 °C. Preferentemente, en el paso a) la temperatura es de al menos 110 °C, más preferentemente de al menos 120 °C, incluso más preferentemente de al menos 130 °C. Por consiguiente, los intervalos de temperatura preferidos son de 110 °C a 180 °C, más preferentemente la temperatura es de 110 °C a 170 °C, aún más preferentemente de 120 °C a 160 °C y aún más preferentemente de 130 °C a 150 °C. Una temperatura preferida es 140 °C.

Preferentemente, durante la reacción en el paso b) la temperatura no excede 160 °C, más preferentemente no excede 150 °C, aún más preferentemente la temperatura no excede 140 °C. Preferentemente, en el paso b) la temperatura es de al menos 110 °C, más preferentemente de al menos 120 °C.

Preferentemente, en el paso a) la relación molar inicial de glicerol a ácido graso libre calculada sobre la base del índice de acidez del aceite es de 1:2 a 1,2:1, más preferentemente de 1:2 a 1:1, aún más preferentemente de 3:5 a 9:10, aún más preferentemente de 2:3 a 9:10.

- 5 Preferentemente, en el paso a), el paso b) o el paso a) y el paso b) la cantidad de ácido metano sulfónico o anhídrido del mismo es de 0,5 a 1,5 % en peso, incluso más preferentemente de 0,75 a 1,25 % en peso basado en la cantidad total de la fuente de aceite.

En el paso b) se lleva a cabo una transesterificación con un alcohol, preferentemente metanol, para producir FAME. Como el catalizador ácido ya está presente, no es necesario añadir más catalizador.

- 10 El exceso de metanol puede separarse y reciclarse para el paso b) del procedimiento de producción de FFAE según la presente invención.

- 15 En el paso c) se aísla el producto de reacción (biodiésel). Puede utilizarse cualquier procedimiento de aislamiento conocido. Preferentemente, en el paso c) el aislamiento incluye un paso de destilación, preferentemente a presión reducida. Esta destilación es útil para convertir el biodiésel crudo en biodiésel de mayor pureza. Antes de la destilación, puede utilizarse la separación de fases para recuperar el glicerol, el cual a su vez puede purificarse aún más, por ejemplo, también por destilación.

En una realización preferida, entre el paso a) y el paso b) no se lleva a cabo ninguna separación de fases. También se prefiere que el paso a) y el paso b) se lleven a cabo en el mismo recipiente reactor.

Ejemplos

Detalles analíticos:

- 20 Caracterización de aceites residuales:

Aspecto: licor negro con sedimento de lodo marrón oscuro

Viscosidad (Brookfield, rt): 36,8 mPa*s (60 rpm/Spindel1/23 °C)

Número de yodo: 101,8 gI₂/100g

Número de ácido: 140 mgKOH/g

- 25 a)

1. Paso: Filtración

El aceite residual se filtró dos veces a rt mediante un filtro de papel (1,6-2 µm). Residuo: appr. <1% en peso

Contenido de agua tras la filtración: 0,5 %

- 30 2. Paso:

Desgomado ácido y esterificación

500 g de aceite residual filtrado, 5 g de agua, 105 g de glicerol y 4 g de Lutropur MSA (ácido metano sulfónico,

- 35 70% de contenido activo) se mezclaron en un recipiente de reacción y se calentaron hasta 140 °C al vacío, que se mantuvo constante a 10 kPa. El tiempo de reacción fue de 4 h.

Resultado analítico:

Tabla 1: Dependencia temporal del índice de acidez en mgKOH/g

La esterificación del ácido graso libre con glicerol se controló extrayendo muestras (aprox. 4 g). La muestra se lava con aproximadamente 4 g de glicerol para eliminar la MSA de la mezcla. Se separan el glicerol y la fase oleosa. A partir de la fase oleosa se mide el índice de acidez según la norma DIN EN 14104.						
	0 h	0,5 h	1,0 h	2,0 h	3,0 h	4,0 h
Ejemplo 1	102	41	20	17	15	14

Tras la reacción se obtuvieron 552 g de producto de reacción del paso 2 y 28 g de destilado (principalmente agua). El procedimiento a) se realizó dos veces para obtener suficiente materia prima para b).

b)

3. Paso:

5 Transesterificación ácida

Se introdujeron 745 g de producto de reacción de a) y 223 g de metanol (30% en peso en relación con el aceite) en un reactor a presión, se calentó a 120 °C y se agitó. La presión de reacción fue de $3 \cdot 10^5$ Pa. El tiempo de reacción fue de 3 h. Después de 3 h se enfrió el reactor.

Resultados analíticos:

- 10 Se obtuvieron 806 g de producto de reacción (la falta de peso del producto se debe al control del índice de acidez durante la reacción - 4 veces)

Índice de acidez (determinado como se describe en la Tab. 1) al cabo de 3 h era de 10 mgKOH/g.

c)

4. Paso

- 15 El producto resultante de b) se desplazó a una columna de destilación y se calentó a 130 °C bajo agitación a presión atmosférica.

Se destilaron 23 g de metanol.

5. Paso

- 20 Se neutralizaron 772 g de producto de reacción con 6,9 g de NaOH (concentración del 40%) y se separaron las fases en un embudo de separación, lo que resulta difícil ya que no hay diferencia visual en la fase (todo negro). El acabado de la separación se juzgó por el cambio de viscosidad.

Resultados analíticos:

La fase inferior (fase glicerol/MSA y metanol residual del paso 2) fue de 144 g.

La fase superior (éster metílico de ácidos grasos) del paso 2) fue de 623 g.

- 25 6. Paso

Se centrifugó la fase de éster metílico de ácidos grasos, pero se observó poco residuo.

7. Paso

La purificación del éster metílico de ácidos grasos después del centrifugado se realiza por destilación a aprox. 3 hPa y temperatura de aprox. 210 °C.

- 30 Contenido de azufre del éster metílico de ácidos grasos del paso 7:

Ésteres metílicos de ácidos grasos destilados (biodiésel): <10ppm de azufre.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de producción de ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de una fuente de aceite orgánico que contenga al menos un ácido graso libre, en el que el aceite de residuo vegetal y/o animal tenga un índice de acidez de al menos 30 mg KOH/g y en el que el procedimiento comprenda los pasos de
 - 5 a) hacer reaccionar la fuente de aceite con glicerol a una temperatura de al menos 110 °C y no superior a 180 °C durante la reacción, en presencia de un catalizador que comprenda al menos ácido metano sulfónico o el anhídrido homo del mismo; y
 - b) transesterificación ácida a una temperatura de al menos 110 °C y no superior a 160 °C durante la reacción del producto de reacción del paso a) con un alcohol; y
 - 10 c) aislar el éster alquílico de ácido graso del producto de reacción del paso b).
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el éster alquilo de ácido graso es éster metílico de ácido graso.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que la fuente de aceite orgánico procede de aceites y/o grasas vegetales y/o animales usados, subproductos del refinado químico y físico de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, subproductos del refinado de glicerol a partir de biodiésel, ácidos grasos de destilación y no destilación,
 - 15 grasa de trampa, sustancias grasas escindidas hidrolíticamente y ácidos grasos destilados y no destilados resultantes de la escisión de jabón o mezclas de los mismos.
4. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la fuente de aceite orgánico tiene un índice de acidez de al menos 40 mg KOH/g de fuente de aceite, preferentemente de al menos 60 mg KOH/g de fuente de aceite, más preferentemente de al menos 80 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos
 - 20 100 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 120 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 140 mg KOH/g de fuente de aceite, aún más preferentemente de al menos 150 mg KOH/g de fuente de aceite.
5. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en el paso a) la temperatura no supera los 170 °C, preferentemente no supera los 160 °C, más preferentemente no supera los 150 °C.
- 25 6. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en el paso a) la temperatura es de al menos 120 °C, más preferentemente de al menos 130 °C.
7. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en el paso b) la temperatura no supera los 160 °C, preferentemente no supera los 150 °C, más preferentemente no supera los 140 °C.
8. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en el paso b) la temperatura es de al menos
 - 30 110 °C, más preferentemente de al menos 115 °C.
9. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en el paso b) la temperatura es de al menos 110 °C, más preferentemente de al menos 115 °C.
10. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en el paso a) la relación molar inicial de glicerol a ácido graso libre calculada sobre la base del número de acidez del aceite es de 1:2 a 1,2:1, preferentemente
 - 35 de 1:2 a 1:1, más preferentemente de 3:5 a 9:10.
11. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que en el paso a), el paso b) o los pasos a) y b) la cantidad de ácido metano sulfónico o anhídrido del mismo es de 0,5 a 1,5 % en peso en base a la cantidad total de la fuente de aceite.
12. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que en el paso c) el aislamiento incluye un
 - 40 paso de neutralización.
13. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que en el paso c) el aislamiento incluye un paso de destilación.
14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que la destilación en el paso c) se lleva a cabo a presión reducida.
15. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que entre el paso a) y el paso b) no se lleva a
 - 45 cabo ninguna separación de fases.
16. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el paso a) y el paso b) se llevan a cabo en el mismo recipiente reactor.
17. El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que después del paso b) y antes del paso c) se introduce un paso b') de eliminación, al menos en parte, del alcohol mediante el uso de la temperatura de reacción,
 - 50 especialmente mediante la disminución de la presión, preferentemente hasta la presión atmosférica.