

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 819 021**

51 Int. Cl.:

C11C 3/00 (2006.01)

C11B 7/00 (2006.01)

C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2007 PCT/IT2007/000490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.01.2008 WO08010253**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2007 E 07805702 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2020 EP 2041252**

54 Título: **Proceso integrado para la producción de biocarburantes a partir de diferentes tipos de materiales iniciales y productos relacionados**

30 Prioridad:

19.07.2006 IT RM20060377

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

14.04.2021

73 Titular/es:

**DE ANGELIS, NAZZARENO (100.0%)
Via G. Squarcialupo 60
00162 Roma, IT**

72 Inventor/es:

DE ANGELIS, NAZZARENO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 819 021 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

Proceso integrado para la producción de biocarburantes a partir de diferentes tipos de materiales iniciales y productos relacionados

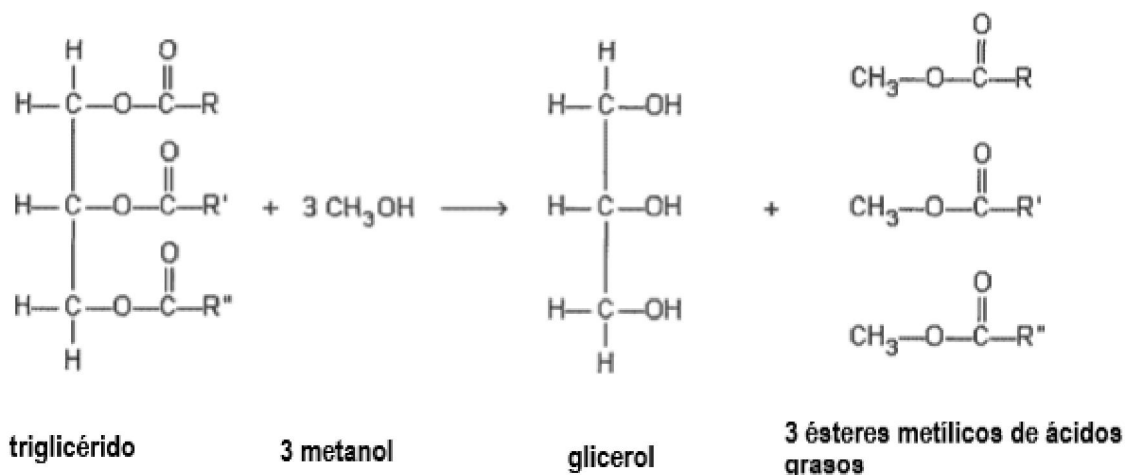
La presente invención hace referencia a un proceso integrado para la producción de biocarburantes o biocombustibles a partir de diferentes tipos de materiales iniciales y los productos relacionados. Más específicamente, la invención hace referencia a un proceso que produce nuevas mezclas de biocarburantes a partir del tratamiento de aceites vegetales refinados o crudos, incluyendo aquellos extraídos a partir de algas y/o microalgas, ya sean estas algas marinas o cualquier otra variedad, producidas en acuicultura o en biorreactores térmicos, y del tratamiento de grasas animales y aceites de fritura utilizados, así como mediante la adición de proporciones calibradas de alcoholes o bioalcoholes de bajo peso molecular en la mezcla a base de aceite para obtener productos combustibles y carburantes ecológicos adecuados en lo que respecta a las diversas condiciones ambientales y para los tipos de sistemas o motores en los que se deben utilizar.

Como es sabido, la demanda de energía renovable y compatible ecológicamente es cada vez más urgente, habida cuenta de la reducción gradual de las reservas de combustibles fósiles y de los riesgos medioambientales que representan el aumento de la polución atmosférica y del efecto invernadero. Es este el motivo por el que el estudio y el desarrollo de carburantes y combustibles se han intensificado de una manera tan considerable en las últimas décadas. Dos de los métodos más extendidos y consolidados para producir energía a partir de la biomasa son la producción de bioetanol y de biodiésel.

En general, se entiende por biomasa cualquier sustancia o material orgánico derivado directa o indirectamente de la fotosíntesis de la clorofila. A través de dicho proceso, las plantas toman agua y dióxido de carbono procedentes de su entorno y, a través de la energía del sol y de los nutrientes presentes en el suelo, el agua y el dióxido de carbono son convertidos en material orgánico útil para el crecimiento de la planta. Desde el punto de vista de la producción, los tipos de biomasa más importantes son los residuos forestales, los productos de desecho de las industrias maderera y papelera, los residuos de las empresas zootécnicas y los residuos sólidos urbanos, pero también lo son los materiales vegetales procedentes de ciertos cultivos específicos, como la remolacha azucarera y la caña de azúcar, los cereales y sus productos de desecho, las algas y/o las microalgas producidas en acuicultura y/o en biorreactores térmicos y las semillas oleaginosas de plantas como la soja, la colza y el girasol. Es evidente que, si los materiales producidos ya sea directa o indirectamente a partir de dichas actividades agrícolas se utilizan para aplicaciones energéticas que impliquen combustión, por un lado, la energía generada no afectará a las reservas de combustibles fósiles y, por el otro, el dióxido de carbono producido en dicha combustión será compensado, en el balance energético global, por el dióxido de carbono consumido por la planta de origen en cuestión mediante la síntesis de la clorofila.

El bioetanol se produce mediante la fermentación anaeróbica de biomasa que contienen azúcares y/o almidones, como diversos cereales y sus productos de desecho, diversos desechos del procesamiento y los cultivos agroalimentarios, y la producción de caña de azúcar y remolacha azucarera. Específicamente, la caña de azúcar se cultiva deliberadamente para la producción de bioetanol para vehículos de motor. Dicha circunstancia se produce especialmente en Brasil, donde el alcohol etílico es la principal fuente de combustible comúnmente utilizada en los motores de combustión interna. También en Europa se ha tenido en cuenta el bioetanol como posible sustituto de la gasolina, incluso aunque su rendimiento energético sea inferior al de la gasolina y una sustitución completa implicaría el uso de motores específicamente diseñados para ello. De acuerdo con la legislación actual de la Unión Europea, el bioetanol debe utilizarse en una cantidad del 1 % en una mezcla con gasolina. Dicho porcentaje está destinado a aumentar al 5 % y no requiere efectuar ningún tipo de cambio en los motores ya existentes. Además, en algunos países como Francia y España, el éter etil-terciario-butílico (ETBE), un éter terciario-butílico derivado del bioetanol, se utiliza actualmente en una mezcla del 15 % con gasolina. Finalmente, en países del norte de Europa como Suecia, están ya circulando coches de nuevo diseño alimentados con una mezcla de 85 % bioetanol y 15 % gasolina.

El biodiésel, en cambio, está destinado a sustituir al combustible diésel en los vehículos a motor y en los sistemas de calefacción y se obtiene a partir de plantas oleaginosas muy extendidas y cultivadas con este propósito. Otros materiales iniciales pueden ser la soja, el maíz, el algodón, el coco, la semilla de palma o de lino, o incluso aceites derivados de algas marinas o de otras algas y/o microalgas producidas en acuicultura o en biorreactores térmicos, o aceites alimentarios ya utilizados, como son los aceites de fritura utilizados, y las grasas animales. Los aceites contenidos en dichos productos (generalmente conocidos como "aceites vegetales combustibles" o "aceites vegetales puros") son triglicéridos de ácidos grasos en los que las cadenas de alcohol de los ácidos grasos vinculados a la molécula de glicerina contienen, normalmente, entre 12 y 18 átomos de carbono. Debido a su alta viscosidad, estos productos deben tratarse para poder descomponer las moléculas de triglicéridos en tres moléculas separadas, derivadas de los ácidos grasos, y en una molécula de glicerina. En efecto, el tratamiento sustituye el triéster de glicerina por tres monoésteres de un alcohol inferior, normalmente, metanol o etanol, de acuerdo con la siguiente reacción, donde R, R' y R'' representan cadenas de alcohol saturado o insaturado, normalmente con entre 12 y 22 átomos de carbono y, en el caso mostrado, el alcohol que sustituye a la glicerina es el metanol.



Existen tres formas básicas de producir ésteres alquílicos para los biocarburantes a partir de aceites y grasas de origen biológico (biolípidos):

- transesterificación catalizada por base del biolípido.
- transesterificación catalizada por ácido del biolípido.
- conversión del biolípido primero en ácidos grasos y, a continuación, en ésteres alquílicos inferiores.

La transesterificación, que es prácticamente una alcoholización de los triglicéridos mediante un alcohol monofuncional de cadena corta, principalmente metanol o etanol, es el método de transformación más conveniente. En particular, la transesterización catalizada por base (con un catalizador homogéneo, es decir, en solución en la mezcla de reacción) es el proceso más barato y el más extendido en la actualidad. Normalmente requiere temperaturas de entre 70 y 130 °C y presiones de entre 1 y 1,5 bares, con un rendimiento de conversión del, aproximadamente, 85 %.

El biodiésel producido por transesterificación a partir del aceite vegetal combustible consiste, por tanto, en una mezcla de ésteres alquílicos, en particular, de ésteres metílicos o etílicos, de ácidos grasos y tiene una composición total más homogénea que la del combustible diésel fósil; así pues, también presenta una mayor biodegradabilidad y un mayor contenido de oxígeno, puesto que cada molécula contiene una función éster, -O-CO-.

Como quedará más claro a continuación, el uso de biodiésel, en comparación con el uso de combustibles fósiles, permite reducir las emisiones gaseosas de los motores consideradas peligrosas para la salud. Además, como ya se ha señalado, este uso permite dejar a cero el balance del dióxido de carbono producido, contribuyendo de esta manera a limitar el efecto invernadero general en la atmósfera. Ello se debe a que el CO₂ producido en la combustión de una cierta cantidad de biodiésel corresponde cuantitativamente a la cantidad utilizada en la fotosíntesis en los cultivos para la producción de aceites vegetales destinados a biocarburantes.

De acuerdo con la legislación europea actual, el biodiésel se utiliza en cantidades del 1 % en una mezcla con el combustible diésel convencional para vehículos de motor, pero dichas cantidades deberían alcanzar y superar en breve el 5 %. Cantidades mayores, incluso del 30 %, se utilizan ya en ciertos vehículos, como en los autobuses de transporte público. También en dicho caso, el uso de hasta un 30 % de biodiésel en los motores diésel no requiere ninguna modificación técnica particular, mientras que los motores diseñados más recientemente pueden ser alimentados al 100 % con biodiésel puro.

Las plantas de producción de biodiésel antiguas que utilizan aceites vegetales combustibles como material inicial se basan en el procesamiento por lotes. Generalmente, utilizan un solo tipo de material inicial y el proceso de transesterificación tiene lugar en una sola fase. Como ya se ha señalado, en las plantas de producción tradicionales, la transesterificación tiene lugar a una temperatura relativamente alta (como 130 °C) y se produce una recuperación limitada del catalizador y una recuperación de metanol tan solo en la fase final del procesamiento. Es necesario tener especial cuidado a la hora de monitorizar la cantidad de agua y de ácidos grasos libres en el biolípido de partida. Si el nivel de ácidos grasos libres o la humedad son demasiado altos, pueden producirse procesos de saponificación y separación de glicerina al final del procesamiento.

Con las plantas de procesamiento tradicionales, el producto final obtenido es una mezcla de ésteres metílicos con una alta humedad y un alto contenido de glicerina: la glicerina obtenida como producto secundario cuenta con una pureza de entre el 75 y el 80 %.

Las plantas de procesamiento de más reciente construcción funcionan de manera continua y a una más baja temperatura (alrededor de 70 °C), y en este caso, la transesterificación tiene lugar en varias etapas, con recuperación tanto del metanol como del etanol, que pueden ser reciclados en el proceso. Para acelerar el proceso, además de utilizar catalizadores adecuados para aumentar la velocidad y la eficiencia de la reacción, se utiliza también el exceso de alcohol (normalmente 1:6 expresado en moles, es decir, el doble de la relación estequiométrica) y se elimina la glicerina formada.

El alcohol de la solución de éster alquílico puede separarse por destilación, mientras que una pequeña parte permanece en la solución acuosa, de la que también puede extraerse.

Un ejemplo de procesamiento continuo para producir ésteres alquílicos (en particular, ésteres metílicos) de ácidos grasos derivados de aceites vegetales y que emplea técnicas de catálisis homogénea con bases solubles como catalizadores, como el hidróxido de sodio y el metilato de sodio, y en el que la reacción se lleva a cabo en al menos dos fases consecutivas es el descrito en la patente europea EP 0523767 (Metallgesellschaft AG).

El documento WO02/072035 describe un proceso para la producción de mezclas de biocombustible y biocarburante a partir de aceite vegetal, en donde el aceite vegetal se somete a tratamientos preliminares de refinado y a la separación del agua resultante y, a continuación, la composición refinada es sujeta a transesterificación y a la posterior separación de la glicerina resultante de los ésteres alquílicos.

El documento WO03/019323 revela otro proceso para la producción de mezclas de biocombustible y biocarburante a partir de aceite vegetal que comprende el refinado preliminar y la separación del agua, seguidos de la transesterificación y la separación de la glicerina de los ésteres.

Lai, C. et al., ("Lipase-catalyzed production of biodiésel from rice bran oil", J. Chem. Technol. Biotechnol., 80, 2005, 331-337) revela una composición adecuada para su uso como biocombustible o biocarburante que comprende ésteres de ácidos grasos de material vegetal:

El documento US 2005/0699614 revela otro proceso para la producción de mezclas de biocombustible y biocarburante a partir de aceite vegetal que comprende el refinado preliminar y la separación del agua, seguidos de la transesterificación y la separación de la glicerina de los ésteres.

Los documentos EP-A-1483973 y DE 754147 C revelan composiciones adecuadas para su uso como biocombustible y biocarburante que comprenden ésteres de ácidos grasos de material vegetal.

El combustible de origen biológico actualmente denominado biodiésel, que se ha descrito brevemente más arriba, no cuenta con características adecuadas para determinados usos finales, incluido el uso a bajas temperaturas. Este es el caso, por ejemplo, de las aplicaciones aeronáuticas, en las que los motores deben poder funcionar a temperaturas en torno a los -70 °C.

Como bien es sabido, los motores de turbina se utilizan tanto en la producción de energía como en la industria aeronáutica. Sus características positivas son la rápida puesta en marcha de las plantas y, por lo tanto, la inmediata disponibilidad de energía, así como una buena fiabilidad funcional. Por otra parte, conllevan un consumo energético y una polución considerables, especialmente en niveles de potencia máxima. En cuanto a la aeronáutica, el máximo requisito de potencia de las aeronaves se produce al despegar y al aterrizar, y ello aumenta la polución del aire. Por sus características, las plantas generadoras de turbina deben activarse únicamente para cubrir los momentos de máximo consumo de energía y las emergencias, pero en países en los que la demanda de energía supera la disponibilidad, estas plantas se utilizan durante períodos de tiempo muy prolongados.

Tanto en lo que respecta al uso en la aviación como en el caso de las plantas generadoras, además de reducir el consumo de combustible, sería sumamente ventajoso disponer de carburantes que puedan reducir las emisiones de contaminantes, y es por ello que también en estos campos es extremadamente importante contar con la disponibilidad de carburantes adecuados o combustibles de origen biológico. La posibilidad de diluir el combustible normal de las aeronaves con un producto biocompatible de tipo biodiésel, pero que pueda calibrarse para obtener las características funcionales adecuadas para su uso en condiciones extremas, como las de los motores de las aeronaves, permitiría cumplir importantes criterios relacionados con la economía y con la protección del medio ambiente en este campo.

En vista de lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso de producción para obtener mezclas de biocarburante que puedan, por una parte, ser extremadamente flexibles en cuanto al suministro de materias primas, siendo adecuadas para procesar cualquier material basado en aceite o grasa animal o vegetal, incluyendo residuos de procesamiento de alimentos y aceites de fritura utilizados, mientras, por la otra parte, puedan ofrecer la misma alta flexibilidad en cuanto a las características de usabilidad del producto resultante. En particular, dicho producto debe poder soportar las mismas condiciones que cualquier biodiésel normal, ya sea en estado puro o diluido con cantidades establecidas de combustible fósil, pero también debe estar disponible para su uso, en cantidades y proporciones más adecuadas de sus componentes, como combustible o como diluyente de combustibles

convencionales en condiciones extremas y, en particular, a bajas temperaturas o en situaciones en que la pureza extrema de las emisiones sean un requisito crítico.

Con este fin, la presente invención propone un proceso basado esencialmente en la transesterificación de aceites vegetales de diverso origen, tanto crudos como refinados, de biolípidos de origen animal o incluso de productos de desecho a base de lípidos procedentes de la elaboración de alimentos, como los aceites de fritura utilizados. Antes de someterse al proceso de transesterificación, estos materiales se someten a un pretratamiento adecuado según el tipo de material inicial y su origen y, a continuación, se secan adecuadamente para lograr un aceite refinado seco que sea lo más consistente y reproducible posible para el proceso de transesterificación. Tras la transesterificación, en el proceso propuesto de acuerdo con la presente invención, el alcohol inferior que se utiliza en exceso para la transesterificación puede ser completamente separado de la mezcla de reacción y recuperado, o puede ser recuperado en parte, o incluso puede ser añadido en la mezcla final con una cantidad de alcohol adicional, del mismo o de tipo diferente, para obtener, en el producto final, una cantidad calibrada de uno o más alcoholes inferiores diferentes en una mezcla con los ésteres alquílicos de ácido graso resultantes del proceso de transesterificación.

El nuevo producto resultante de dicho proceso se denomina sintéticamente "Bioaceite" para distinguirlo (tanto en términos de constitución intrínseca como de rendimiento) del biodiésel convencional.

Por consiguiente, la presente invención proporciona específicamente un proceso integrado para la producción de mezclas de biocombustible y biocarburante adecuadas para diferentes condiciones de uso, que comprende las siguientes operaciones fundamentales:

- a) la producción de mezclas de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerina mediante transesterificación, a partir de materiales vegetales o animales a base de lípidos y de alcoholes inferiores o bioalcoholes en exceso;
- b) la separación de las mezclas derivadas de la mencionada operación a) de transesterificación en una fase a base de glicerina bruta y en una fase que contiene las mencionadas mezclas de ésteres alquílicos de ácidos grasos y la cantidad excedente de alcoholes inferiores o bioalcoholes;

Caracterizado por el hecho de que los mencionados materiales vegetales o animales a base de lípidos incluyen uno o más de los siguientes ingredientes:

- i. aceite vegetal crudo
- ii. aceite vegetal refinado
- iii. aceite alimentario utilizado y/o grasas animales

y por el hecho de que los ingredientes mencionados se someten a los siguientes tratamientos preliminares antes de la mencionada operación a) de transesterificación:

- 1) el mencionado ingrediente i), aceite vegetal crudo, se somete a una depuración preliminar y a un tratamiento de refinado con los objetivos de eliminar sus impurezas y de neutralizarlo y acondicionarlo para el invierno y, a continuación, a un proceso de secado del aceite refinado obtenido de tal manera.
- 2) el mencionado ingrediente ii), aceite vegetal refinado, es sujeto a un proceso de secado preliminar;
- 3) el mencionado ingrediente iii), aceite alimentario utilizado y/o grasas animales, es sujeto a un tratamiento de depuración preliminar, a su secado y, a continuación, a un proceso de esterificación de los ácidos grasos libres contenidos en el mismo, mediante la adición de alcoholes inferiores o de bioalcoholes; el producto obtenido a base de ésteres alquílicos de ácidos grasos se mezcla en una proporción inferior al 20 % con aceite refinado seco obtenido a partir de los tratamientos 1) ó 2). La dicha proporción es, preferiblemente, del 15 %.

De acuerdo con la presente invención, después de la operación b) de separación de la mezcla de reacción procedente de la transesterificación, la fase que contiene las mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso y el excedente de alcoholes inferiores o bioalcoholes pueden ser sometidas a un tratamiento posterior para la separación de cantidades que van desde el 0 hasta el 100 %, preferiblemente de entre el 10 y el 100 % de los alcoholes o bioalcoholes presentes tras la operación b) de separación. En la práctica, la mencionada fase no tiene por qué someterse a tratamientos de separación posteriores, manteniendo de dicha forma toda la cantidad excedente de alcoholes inferiores o de bioalcoholes en el producto final.

De manera alternativa, de acuerdo con los usos previstos para el producto y con las condiciones ambientales de uso, es posible añadirle a la fase que contiene la mezcla de ésteres alquílicos de ácido graso y de alcoholes o bioalcoholes inferiores una cantidad adicional de alcoholes o bioalcoholes inferiores.

De lo antes expuesto, se desprende que el Bioaceite es un nuevo biocarburante obtenido a partir de combinaciones adecuadas de porcentajes de sus principales componentes: aceites esterificados y alcoholes/bioalcoholes.

Puede utilizarse solo o como ingrediente principal de una mezcla, o como diluyente biocompatible en porcentajes variables, en función de las características y del uso del aparato en el que se utilice y de las condiciones ambientales relativas de uso (como las bajas temperaturas), ya sea un motor de turbogas, un motor de combustión interna, una celda de combustible, un quemador, aparatos para aplicaciones en los ámbitos del transporte terrestre, marítimo o aéreo, para la producción de energía mecánica o eléctrica o sistemas de calefacción.

Preferiblemente, los mencionados alcoholes o bioalcoholes inferiores se seleccionan entre metanol, etanol, biometanol, bioetanol y sus mezclas, pero la definición de alcohol inferior abarca a los alcoholes con hasta 4 átomos de carbono.

Preferiblemente, la mencionada operación a) de transesterificación se lleva a cabo con un catalizador alcalino de acuerdo con el procedimiento ya consolidado en la producción de biodiésel, como el hidróxido de sodio o de potasio o el metilato de sodio. De acuerdo con ciertas realizaciones preferidas de la presente invención, esta operación se lleva a cabo en tres pasos consecutivos en los que los mencionados alcoholes o bioalcoholes y el mencionado catalizador son dosificados y reciclados en cada paso. Esta solución operativa es ventajosa en lo que se refiere a los rendimientos, puesto que hace que la transesterificación avance aún más.

En el proceso de acuerdo con la presente invención, la transesterificación tiene lugar de manera continua, preferiblemente a una temperatura máxima de 50 °C y una presión relativa de 0,5 bares. Como ya se ha señalado, la recuperación del exceso de alcohol tiene lugar de manera continua. Más específicamente, el alcohol no deseado de la solución de éster alquílico puede ser separado por destilación. Una pequeña parte del mismo permanece en la solución acuosa de glicerina cruda, de la que puede recuperarse más tarde.

En vista de lo anterior, si el material inicial no es ya un aceite refinado, el proceso integrado propuesto de acuerdo con la presente invención prevé un tratamiento previo de depuración y refinamiento del aceite de partida para lograr un aceite refinado seco independientemente de que el proceso se inicie con un aceite virgen crudo o con aceites de fritura utilizados y/o grasas animales. Si el material inicial es ya un aceite vegetal puro, ya refinado, el único tratamiento preliminar previsto antes de la transesterificación es el secado.

Los tratamientos preliminares antes mencionados tienen por objeto eliminar las sustancias extrañas (proteínas, cauchos, resinas, fosfatos, cetonas, aldehídos) que pueden estar presentes en suspensión o en solución y que pueden influir negativamente en el proceso de transesterificación o en la combustión. Más específicamente, en el refinado preliminar del aceite, merece la pena eliminar toda la lecitina y todos los ácidos grasos libres para obtener un material inicial con características consistentes.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el mencionado tratamiento preliminar 1) de depuración del ingrediente i), es decir, aceite vegetal crudo, incluye operaciones de centrifugación, filtración y remoción del mucílago. El tratamiento de depuración elimina la mayor parte del agua, las impurezas en suspensión y el mucílago, que puede generar gomas. En particular, la centrifugación elimina los residuos de agua, las impurezas gruesas, los fragmentos de semillas, las harinas, los residuos de carbono e inhibe el comienzo de las reacciones enzimáticas. La filtración, obtenida con filtros prensas, elimina todas las sustancias en suspensión no eliminadas por la centrifugación. La desmucilagínación o el desgomado elimina los lípidos polares hidratables (fosfolípidos, lipoprótidos, glicolípidos), las resinas y las gomas.

También de acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tratamiento preliminar 1) de depuración del aceite vegetal crudo incluye la neutralización y las operaciones de acondicionamiento para el invierno. Con el refinado se produce en primer lugar una neutralización o desacidificación del aceite de partida, permitiendo así la eliminación de los ácidos grasos libres que se forman en la materia prima a través de la actividad de la lipasa. Dicho tratamiento se lleva a cabo añadiendo cantidades adecuadas de bases, en particular, hidróxido de sodio, al aceite crudo. La neutralización de los ácidos grasos libres conduce, en parte, a la formación de jabones, que pueden incorporar fracciones considerables de aceite neutro.

Como se ha señalado ya, el proceso integrado de acuerdo con la presente invención puede utilizar biometanol en lugar de metanol o bioetanol en lugar de etanol para obtener un producto con la máxima compatibilidad ambiental. La mezcla del Bioaceite con el combustible tradicional en porcentajes adecuados según el tipo de uso y de aparato permite atribuir, en los mismos porcentajes, las características de compatibilidad ambiental del Bioaceite a la mezcla resultante.

La presente divulgación también hace referencia a una nueva mezcla de biocarburante o biocombustible que consiste en cantidades variables de:

I) ésteres alquílicos de ácidos grasos obtenibles por transesterificación a partir de materiales vegetales o animales sujetos a tratamientos preliminares que implican el secado y a partir de alcoholes o bioalcoholes inferiores.

5 II) alcoholes o bioalcoholes inferiores o sus mezclas.

De acuerdo con una primera posibilidad, la mencionada cantidad II) de alcoholes o bioalcoholes inferiores corresponde al exceso de alcoholes o bioalcoholes inicialmente hallado en la mencionada operación de transesterificación. En este caso, no es necesario llevar a cabo operaciones que prevean la separación del alcohol de la fase de éster alquílico producida por la transesterificación.

En función de los requisitos de uso, la cantidad II) de alcoholes o bioalcoholes inferiores puede ser también más pequeña que el exceso de alcohol o bioalcohol presente inicialmente en la mencionada operación de transesterificación, lo que significa que, en la producción, habrá por lo menos una separación parcial del alcohol contenido en la mezcla de éster alquílico producida, por ejemplo, por evaporación rápida (flash) del alcohol, que es el componente más ligero, de la mezcla del producto.

De manera alternativa, cuando la mezcla debe utilizarse, por ejemplo, en condiciones extremas en aplicaciones aeronáuticas, para mantener la fluidez del Bioaceite y para evitar separaciones, la cantidad II) de alcoholes o bioalcoholes inferiores puede ser mayor que el exceso de alcohol o bioalcohol inicialmente presente en la mencionada operación de transesterificación. En dicho caso, como se ha señalado, la mezcla final se obtiene añadiendo una cantidad adicional de alcohol o bioalcohol tras la operación de transesterificación.

Como pasará a ser más evidente a partir de los datos que se presentan a continuación, el proceso de acuerdo con la presente invención ofrece un producto de mayor calidad y pureza en comparación con los procesos convencionales, con menor contenido de glicerol residual y humedad, y produciendo un subproducto de glicerina directamente de pureza del 95 - 98 %.

Las características específicas de la presente invención, así como sus ventajas y modalidades operativas relativas, serán tanto más evidentes al hacer referencia a la descripción detallada presentada con fines meramente ejemplificativos, en relación con una de sus realizaciones preferidas. Lo mismo se ilustra en los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 muestra un diagrama de bloques general de un proceso integrado para la producción de biocombustibles y biocarburantes de acuerdo con la presente invención;

La figura 2 muestra un diagrama de bloques de tan solo la sección del proceso de la figura 1 referente al tratamiento preliminar de los aceites de fritura utilizados y las grasas animales;

La figura 3 muestra un diagrama de bloques de dicha sesión del proceso de la figura 1 referente a la producción de la mezcla de acuerdo con la presente invención a partir del aceite pretratado y secado.

Como se muestra en el diagrama de bloques de la figura 1, el proceso de acuerdo con la presente invención consiste principalmente en tres secciones de tratamiento preliminar del material inicial. Dichas tres secciones están interconectadas y pueden utilizarse o bien de manera conjunta o bien de manera alternativa entre sí, dependiendo del tipo de material inicial a procesar y de las características requeridas del producto final. De acuerdo con la presente invención, el aceite utilizado para el proceso de transesterificación se obtiene de aceites vegetales crudos, refinados o utilizados (de fritura) y de aceites de origen animal. Los aceites vegetales crudos se extraen de especies de plantas que producen aceite (colza, girasol, cáñamo, sorgo, coco, soja, palma, etc.) o de algas y/o microalgas producidas en acuicultura y/o en biorreactores térmicos.

La tercera sección del proceso, que se refiere al tratamiento de los aceites alimentarios gastados, se muestra también con más detalle en el diagrama de bloques de la figura 2.

Las líneas de producción de las tres secciones convergen en el punto indicado como "Aceite refinado seco", a partir del cual se inicia el proceso de transesterificación, con las posteriores operaciones de separación y de recuperación de las distintas corrientes y la posible adición de alcohol inferior al Bioaceite obtenido en el proceso.

La identidad y las dosis preferidas de los diferentes reactivos se muestran en la figura 1, mientras que la sección central del proceso que lleva a cabo la transesterificación, la separación de las corrientes producidas y cualquier mezcla con alcoholes o bioalcoholes adicionales también se muestran con más detalle en el diagrama de bloques de la figura 3.

Ejemplo

Para obtener un total de 1000 kg de Bioaceite mediante el proceso de la presente invención, el tratamiento preliminar se lleva a cabo de la siguiente forma.

Aceite vegetal crudo (ejemplo que no forma parte de la invención reivindicada)

Si el aceite vegetal virgen crudo se utiliza como material inicial, con una cantidad de 1040 kg, el procedimiento se lleva a cabo de la siguiente forma:

- a) pretratamiento de depuración;
- b) pretratamiento de neutralización con H_3PO_4 y NaOH para extraer jabones y materia seca;
- c) tratamiento de secado, que produce aceite refinado seco.

El aceite refinado seco es el punto nodal (en el centro del diagrama de la figura 1) de la producción de Bioaceite, que es el punto de llegada de todos los materiales iniciales tomados en consideración.

Aceite vegetal crudo y aceite de fritura utilizado

Partiendo de 1039 kg de material inicial, compuesto de 907 kg de aceite vegetal crudo mezclado con 132 kg de aceite de fritura utilizado (UFO), o de aceite derivado de grasas animales, el procedimiento se lleva a cabo de la siguiente forma:

- a) para los aceites de fritura utilizados y los aceites de grasas animales, se lleva a cabo un pretratamiento de centrifugación y filtración, secado y esterificación con H_2SO_4 y metanol/biomethanol o etanol/bioetanol;
- b) para aceite vegetal crudo, se lleva a cabo un pretratamiento de neutralización con H_3PO_4 y NaOH para extraer los jabones y materia seca;
- c) tratamiento de secado que produce el aceite refinado seco.

Aceite vegetal refinado y aceite de fritura utilizado

Partiendo de 1009 kg de material inicial, compuesto de 877 kg de aceite vegetal refinado mezclado con 132 kg de aceite de fritura utilizado (UFO), o de aceite derivado de grasa animal, el procedimiento se lleva a cabo de la siguiente forma:

- a) para los aceites de fritura utilizados y los aceites de grasas animales, se lleva a cabo un pretratamiento de centrifugación y filtración, secado y esterificación con H_2SO_4 y metanol/biomethanol o etanol/bioetanol;
- b) tratamiento de secado que produce el aceite refinado seco.

Aceite vegetal refinado (ejemplo que no forma parte de la invención reivindicada)

Partiendo de 1005 kg de aceite vegetal refinado como material inicial, el procedimiento se lleva a cabo de la siguiente forma:

- a) tratamiento de secado que produce aceite refinado seco.

En el proceso de producción, partiendo de las diferentes combinaciones de los materiales iniciales antes mencionados, después de los tratamientos preliminares mencionados se lleva a cabo la reacción de transesterificación. A continuación, se llevan a cabo tratamientos de purificación y extracción de componentes indeseados, la adición de componentes necesarios para ciertos usos (metanol y/o biomethanol, etanol y/o bioetanol), para llegar finalmente al Bioaceite, tal y como se muestra en el diagrama del proceso.

Para producir 1000 kg de Bioaceite, considerando el proceso completo, se utilizan los siguientes químicos y cantidades relativas:

QUÍMICOS	MÍN (kg)	MÁX (kg)
Biomethanol	0*	450
Metanol	0*	450
Bioetanol	0*	450
Etanol	0*	450
Metilato de sodio	5,0	10,5
Ácido cítrico	0,5	1,5

(continuación)

QUÍMICOS	MÍN (kg)	MÁX (kg)
Ácido sulfúrico al 96 %	0,5	1,7
Cloruro de hidrógeno al 36 %	13,0	15,5
Ácido fosfórico al 80 %	1,5	3,00
Soda cáustica al 50 %	10,5	13,7
* Los cuatro productos se combinan de acuerdo con los porcentajes óptimos necesarios para el tipo de material inicial y para el tipo de Bioaceite a producir. Para lograr un impacto ambiental mínimo, el proceso utilizará biometanol y bioetanol en proporciones adecuadas.		

- 5 La tabla 1 incluida a continuación informa de algunas características del biodiésel para vehículos de motor de acuerdo con las especificaciones de la norma UNI EN 14 424, en comparación con el Bioaceite producido de acuerdo con el procedimiento de la presente invención.

TABLA 1 COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL BIODIÉSEL Y DEL BIOACEITE

		BIODIÉSEL		BIOACEITE		
Propiedades	Unidad	Límites		Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Contenido de éster	% (m/n)	96,5		98,5		EN 14103
Masa volumétrica a 15 °C	kg/m³	860	900	860	900	EN 3675 ISO EN 12185 ISO
Viscosidad a 40 °C	mm²/s	3,50	5,00	1,50	4,00	EN 3104 ISO
Punto de destello	°C	120	-	>110	-	prEN 3679 ISO
Contenido de sulfuro	mg/kg	-	10,0	-	≤10,0	EN 20846 ISO EN 20884 ISO
Residuo carbonoso (sobre un 10 % de residuo de destilación)	% (m/m)	-	0,30	-	≤0,30	EN 10370 ISO
Índice de cetano		51,0				EN 5165 ISO
Contenido de ceniza sulfatada	% (m/m)	-	0,02			ISO 3987
Contenido de agua	mg/kg	-	500	-	≤500	EN 12937 ISO
Contaminantes sólidos totales	mg/kg	-	24	-	≤20	EN 12662
Corrosión en lámina de cobre (3 horas a 50 °C)	Clasificación	clase 1		clase 1		EN 2160 ISO
Estabilidad de la oxidación, 110 °C	horas	6,0	-	6,0	-	EN 14112
Valor de acidez	mg KOH/g		0,50			EN 14104
Índice de yodo	g yodo/100 g		120		110	EN 14111
Éster metílico del ácido linolénico	% (m/m)		12,0		11,0	EN 14103
Ésteres metílicos poliinsaturados (≥4 dobles enlaces)	% (m/m)		1		1	

(continuación)

(continuación)						
		BIODIÉSEL		BIOACEITE		
Propiedades	Unidad	Límites		Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Contenido de metanol	% (m/m)		0,20		45,0	EN 14110
Contenido de biometanol	% (m/m)				45,0	
Contenido de etanol	% (m/m)				45,0	
Contenido de bioetanol	% (m/m)				45,0	
Contenido de monoglicéridos	% (m/m)		0,80		0,70	EN 14105
Contenido de diglicéridos	% (m/m)		0,20		0,19	EN 14105
Contenido de triglicéridos	% (m/m)		0,20		0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)		0,02		0,02	EN 14105 EN 14106
Contenido de monoglicéridos	% (m/m)		0,80		0,80	EN 14105
Contenido de diglicéridos	% (m/m)		0,20		0,20	EN 14105
Contenido de triglicéridos	% (m/m)		0,20		0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)		0,02		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25		0,23	EN 14105
Metales del grupo I (Na + K)	mg/kg		5,0		5,0	EN 14108 EN 14109
Metales del grupo II (Ca + Mg)	mg/kg		5,0		5,0	prEN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg		10,0		10,0	EN 14107

De los datos anteriores, así como de lo que ya se conoce en el campo de los combustibles/gasolinas obtenidos a partir de las biomásas, se desprende que las mezclas de acuerdo con la presente invención (Bioaceite) representan un biocarburante de muy bajo impacto ambiental. Ni siquiera cuando se mezcla con combustible diésel fósil pierde su biocompatibilidad, pero la propia mezcla mejora sus propias características positivas en función del porcentaje de Bioaceite utilizado.

Las ventajas directas e indirectas del biocarburante incluyen la seguridad de uso, debido a su elevado punto de destello, por encima de los 110 °C, y su alta biodegradabilidad en el suelo o en el agua, que se mantiene en el porcentaje correspondiente incluso cuando se mezcla con combustible diésel fósil.

Además, la mezcla de biocarburantes de acuerdo con la presente invención permite reducir casi todos los niveles de emisión, también en lo relacionado al biodiésel, que ya presenta ventajas considerables en este respecto. En particular, el monóxido de carbono y los residuos no quemados son más bajos porque el uso de alcohol reduce la temperatura de combustión y la presencia de oxígeno en la molécula de éster alquílico contribuye a una mejor combustión.

El dióxido de carbono producido por el Bioaceite, debido a su origen vegetal, se compensa con el dióxido de carbono absorbido por las plantas cultivadas para la producción del aceite de partida. En lo que respecta a este efecto ventajoso, se produce, por ejemplo, una reducción media de 2,5 toneladas de CO₂ emitidas por cada tonelada de diésel fósil sustituido.

Como ocurre con otros biocarburantes, el origen vegetal del Bioaceite garantiza la ausencia de metales pesados y, al no contener azufre, reduce los contaminantes, no contribuye a la lluvia ácida y aumenta la eficiencia y la duración de los catalizadores de los vehículos de transporte y de las plantas industriales. Tampoco hay hidrocarburos policíclicos aromáticos, que son altamente cancerígenos.

Además, hay una considerable disminución de los valores de mutagenicidad de las partículas finas PM10, especialmente en la parte más dañina, la carbonosa. La parte carbonosa es la que más se absorbe durante la respiración y es difícil de bloquear en los catalizadores en las plantas industriales y en los vehículos de transporte.

De una manera diferente y más ventajosa con respecto al biodiésel, el Bioaceite asocia las propiedades detergentes y lubricantes conocidas de los combustibles de éster alquílico (biodiésel) y las propiedades ligeramente corrosivas de los alcoholes, mejorando así la seguridad, la fiabilidad y la eficiencia de los sistemas. La propiedad detergente del Bioaceite, que supone una reducción considerable de la suciedad de las plantas industriales, da lugar a mantenimientos menos frecuentes de algunos componentes, así como a unas mayores seguridad y fiabilidad debido al mejor funcionamiento del sistema.

En particular, se mantienen limpios aquellos componentes críticos del aparato que son particularmente críticos para la eficiencia: a saber, las áreas en las que tienen lugar las reacciones químicas y en las que la oxidación está vinculada a la producción de energía, como en el caso de las celdas de combustible, las turbinas, los motores de combustión interna y los quemadores. El mismo efecto detergente, lubricante y ligeramente corrosivo beneficioso se obtiene para los componentes de los aparatos por los que pasa o en los que permanece el biocarburante, como son las boquillas, los conductos, los inyectores, las tuberías, los depósitos, etc.

En resumen, el Bioaceite cuenta con las siguientes características ventajosas:

- un alto punto de destello por encima de los 110 °C.
- una alta biodegradabilidad en suelo o en agua, de más del 99,5 % después de 20 años.
- una reducción media de las emisiones de CO₂ en el balance general.
- una reducción de las partículas finas (PM10) de un 58 %; una reducción del 76 % de la parte carbonosa de las partículas finas (hollín) y una reducción resultante de los valores de mutagenicidad para las partículas.
- mayor contenido de oxígeno, de alrededor del 11 % con respecto al combustible diésel fósil.
- ausencia de hidrocarburos policíclicos aromáticos, metales pesados o sulfuro.
- una disminución del 58 % de las emisiones de monóxido de carbono a altas cargas.
- una disminución de los compuestos aromáticos de hasta un 68 %.
- una acción detergente y lubricante en los componentes del sistema.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso integrado para la producción de mezclas de biocombustible y biocarburoante adecuadas para diferentes condiciones de uso, comprendiendo las siguientes operaciones fundamentales:

a) la producción de mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso y de glicerina mediante transesterificación, partiendo de materiales vegetales o animales a base de lípidos y de alcoholes o bioalcoholes inferiores en exceso;

b) la separación de las mezclas derivadas de la mencionada operación a) de transesterificación en una fase a base de glicerina bruta y en una fase que contiene las mencionadas mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso y la cantidad excedente de alcoholes o bioalcoholes inferiores;

caracterizado por el hecho de que los materiales vegetales o animales de partida a base de lípidos incluyen uno o más de los siguientes ingredientes:

i. aceite vegetal crudo

ii. aceite vegetal refinado

iii. aceite alimentario utilizado y/o grasas animales

y por el hecho de que los mencionados ingredientes son sometidos a los siguientes tratamientos preliminares antes de la mencionada operación a) de transesterificación:

1) el mencionado ingrediente i), aceite vegetal crudo, es sujeto a una depuración preliminar y a un tratamiento de refinado para eliminar las impurezas y para neutralizarlo y prepararlo para las condiciones del invierno, y luego al secado del aceite refinado obtenido de dicha manera;

2) el mencionado ingrediente ii), aceite vegetal refinado, se somete a un secado preliminar;

3) el mencionado ingrediente iii), aceite alimentario utilizado y/o grasas animales, se somete a un tratamiento de depuración preliminar, a un secado y luego a una esterificación de los ácidos grasos libres contenidos en el ingrediente, mediante la adición de alcoholes o bioalcoholes inferiores; el producto obtenido a base de ésteres alquílicos de ácidos grasos se mezcla en una proporción no superior al 20 % con el aceite refinado seco obtenido de los tratamientos 1) ó 2) mencionados más arriba.

2. Un proceso integrado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, después de la mencionada operación b) de separación, la fase que contiene dichas mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso y la cantidad excedente de alcoholes o bioalcoholes inferiores es sujeta a un tratamiento de separación adicional para la separación de cantidades que van desde el 0 al 100 % de dichos alcoholes o bioalcoholes presentes después de la mencionada operación b) de separación.

3. Un proceso integrado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, después de la mencionada operación b) de separación, la fase que contiene dichas mezclas de ésteres alquílicos de ácidos grasos y la mencionada cantidad excedente de alcoholes o bioalcoholes inferiores no se somete a tratamientos adicionales de separación, y la totalidad del exceso de alcoholes o bioalcoholes inferiores se mantiene en el producto final.

4. Un proceso integrado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, después de la mencionada operación b) de separación, una cantidad adicional de alcoholes o bioalcoholes inferiores es añadida a la fase que contiene las mencionadas mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso y el mencionado excedente de alcoholes o bioalcoholes inferiores.

5. Un proceso integrado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde los mencionados alcoholes o bioalcoholes inferiores se seleccionan del grupo conformado por metanol, etanol, biometanol, bioetanol y sus mezclas.

6. Un proceso integrado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la mencionada operación a) de transesterificación se lleva a cabo con un catalizador alcalino.

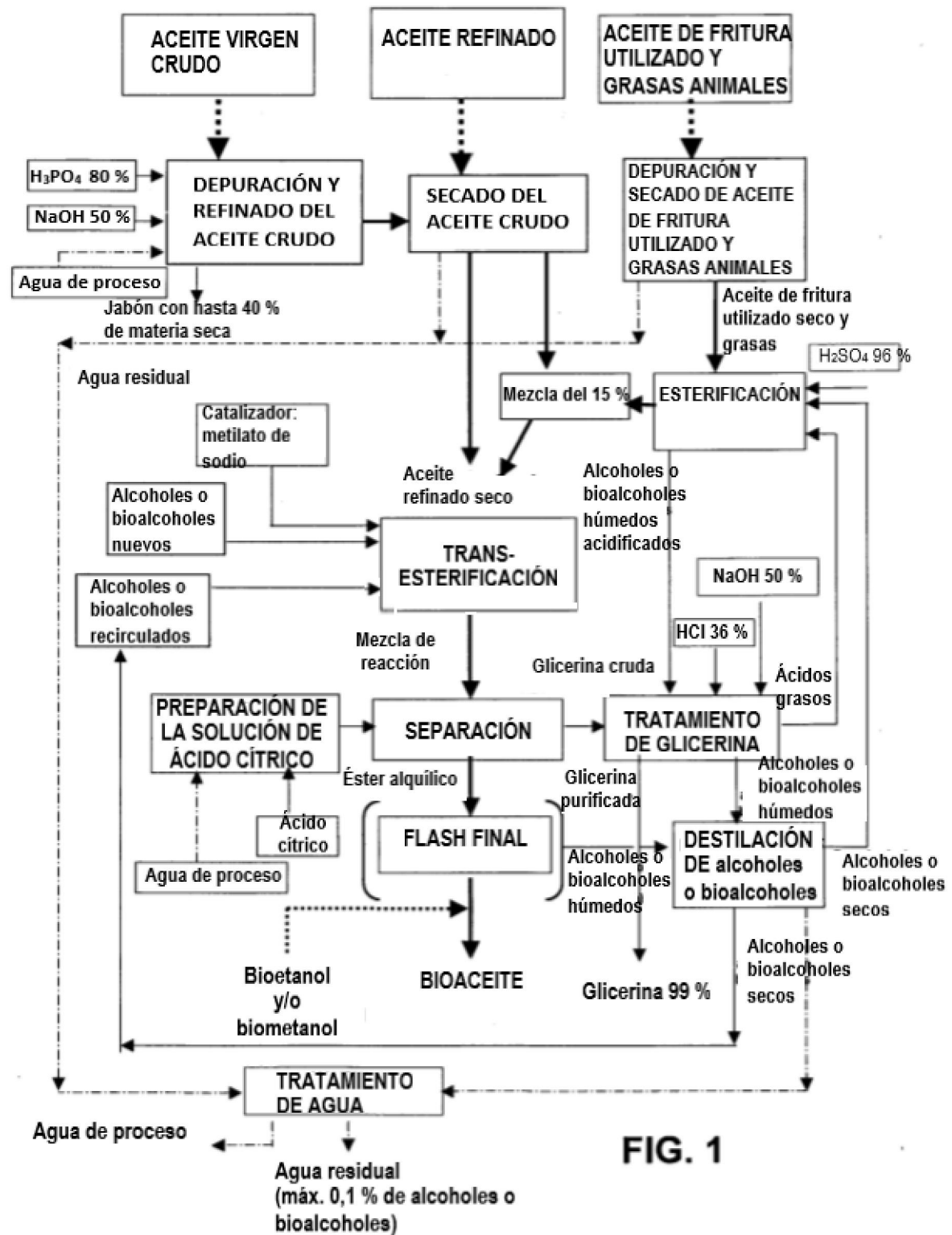
7. Un proceso integrado de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la mencionada operación a) de transesterificación se lleva a cabo en tres etapas consecutivas en las que los mencionados alcoholes o bioalcoholes y el mencionado catalizador se dosifican y se reciclan en cada etapa.

8. Un proceso integrado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el mencionado tratamiento preliminar 1) de depuración del ingrediente i), aceite vegetal crudo, incluye operaciones de centrifugación, filtración y desmucilaginación.

5 9. Un proceso integrado de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el mencionado tratamiento preliminar 1) de depuración del ingrediente i), aceite vegetal crudo, incluye operaciones de neutralización y acondicionamiento al invierno.

10

15



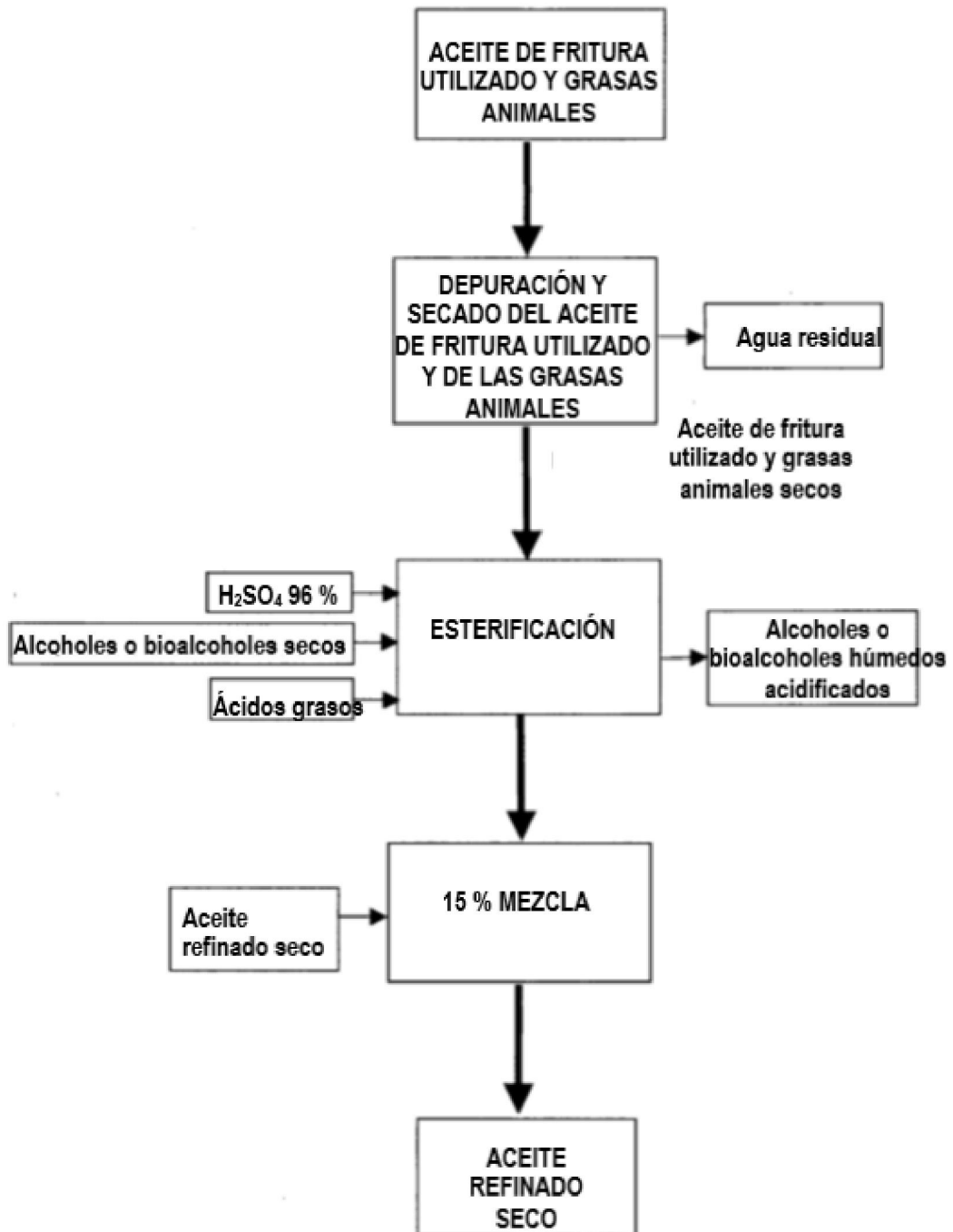


FIG. 2

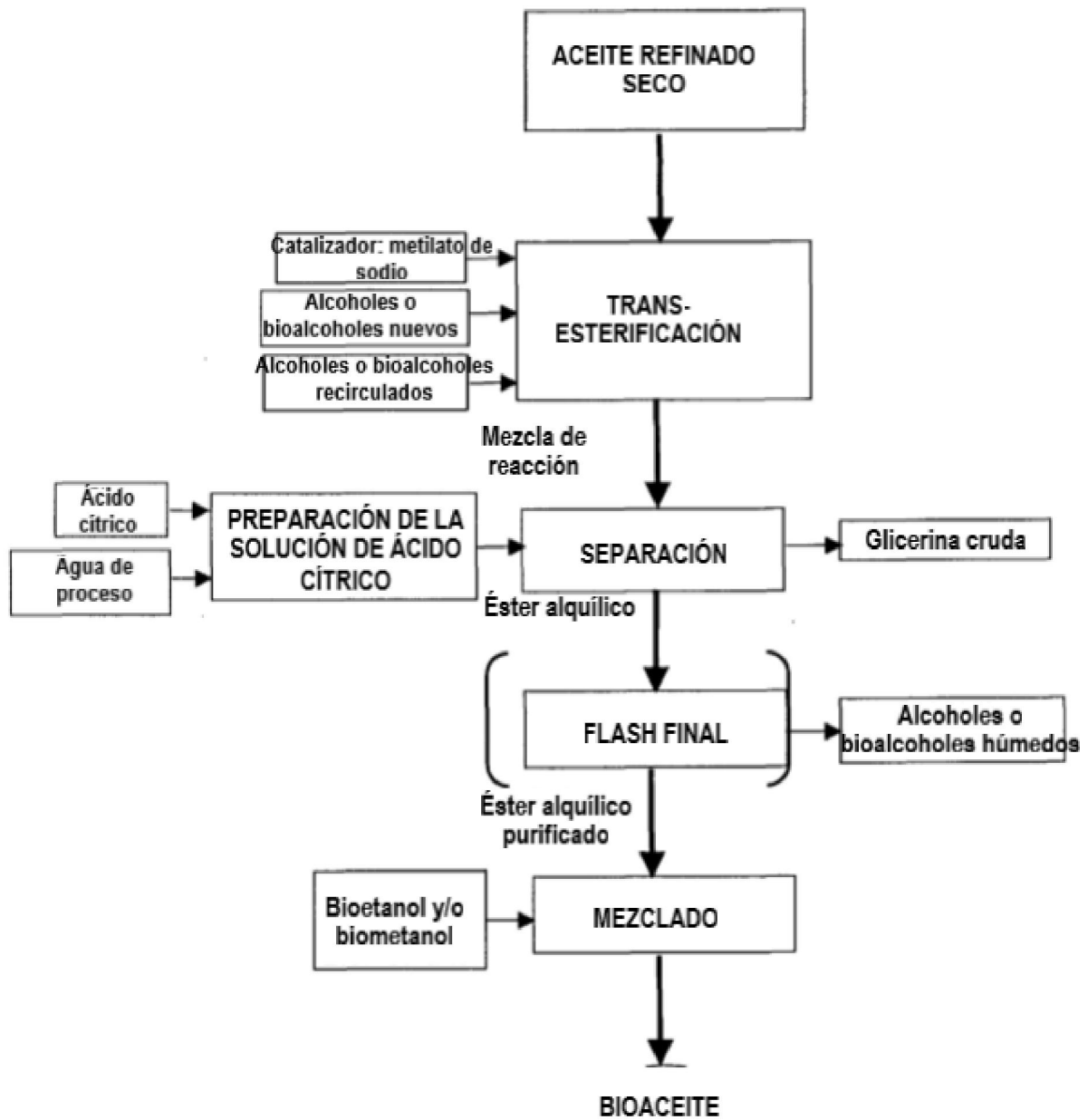


FIG. 3