



CSA836158

PCT

Indus
SUPE

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899- -00000-0000

Fecha: 2010-07-28 14:48:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

PCT- FASE NACIONAL

21. EXPEDIENTE No.

10-91899

22. TITULO

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES

CLASIFICACION

INTERNACIONAL

SOLICITANTE

QS BIODIESEL LIMITED

DOMICILIO

LONDRES. GRAN BRETAÑA

APODERADO

JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

Bogotá, D.C.,

Rodr. C.
29-08-2010

PETITORIO

FORMULARIO ÚNICO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899- -00000-0000

Fecha: 2010-07-28 14:48:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

ENTRADA E

1

☒ Patente de Invención

SOLICITUD DE:

☐ Patente de Modelo de Utilidad

☒ Capítulo I

☐ Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **QS BIODIESEL LIMITED**

Dirección: **Hudson House, 8 Tavistock Street, LONDON
WC2E 7PP, UNITED KINGDOM**

Nacionalidad o domicilio: **GRAN BRETAÑA**

Lugar de Constitución: **GRAN BRETAÑA**

Teléfono:

Fax:

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

NIT

C.E.

Otro

Cual: _____

Número:

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

Dirección: **Avda. Carrera 24 No. 37 - 31 Of. 202
BOGOTA D.C., COLOMBIA**

Teléfono: **2444096**

Fax: **2442496**

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.

NIT

C.E.

Otro

Cual

Número: **19.270.955 T.P. 43.308 C.S.J.
BOGOTA**

4

INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: **KOVÁCS, András**

Dirección: **Szigetvári u.1, H-1083 BUDAPEST, HUNGRIA**

Nacionalidad o Domicilio: **BUDAPEST, HUNGRIA**

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. **PCT/GB09/000246**

Fecha: **29 - 01 - 09**

Publicacion Internacional No. **WO 2009/095668 A2**

Fecha: **06 - 08 - 09**

6

Título (54)

TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES

7

Clasificación internacional (51)

C11C3/00, C10C1/02

8

Prioridad

SI

☒

NO

☐

(33) País de Origen

GB

(32) Fecha

29/01/2008

(31) Número de Solicitud

0801587.7

9

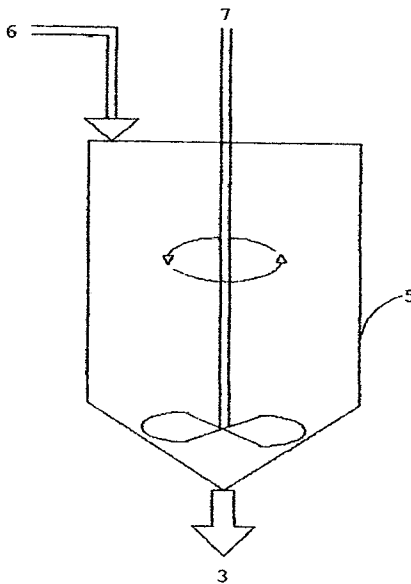
Comprobante de pago No.

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☒ Arte final 12X12 cm.
- ☐ De ser el caso, información de otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas total o parcialmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional, Nuevas Reivindicaciones
- ☒ Otros: Informe de Búsqueda de Antecedentes Internacional junto con la traducción
- ☒ Publicación Internacional No. WO 2009/095668 A2

FIGURA CARACTERISTICA



Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS

FIRMA:

C.C. 19.270.955 BOGOTÁ T.P. 43.308 C.S.J.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCTNOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 17 March 2009 (17.03.2009)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DW/5633099	
International application No. PCT/GB2009/000246	
International filing date (day/month/year) 29 January 2009 (29.01.2009)	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 29 January 2008 (29.01.2008)
Applicant QUICKSILVER LIMITED et al	

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
29 January 2008 (29.01.2008)	0801587.7	GB	09 March 2009 (09.03.2009)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Dorothee Mülhausen e-mail PT01.PCT@WIPO.INT Telephone No. +41 22 338 74 01
---	--

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

1/DZR3SX8Q0

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:
BERESFORD, Keith, Denis, Lewis
Beresford & Co
16 High Holborn
London WC1V 6BX
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year) 31 May 2010 (31.05.2010)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DW/5633099	
International application No. PCT/GB2009/000246	International filing date (day/month/year) 29 January 2009 (29.01.2009)

1. The following indications appeared on record concerning:		
☒ the applicant	☐ the inventor	☐ the agent
☐ the common representative		
Name and Address QUICKSILVER LIMITED 2nd Floor Staple Hall Stone House Court 87-90 Houndsditch London EC3A 7NP United Kingdom	State of Nationality GB	State of Residence GB
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
☐ the person	☒ the name	☐ the address
☐ the nationality		
☐ the residence		
Name and Address QS BIODIESEL LIMITED Hudson House, 8 Tavistock Street, London WC2E 7PP United Kingdom	State of Nationality GB	State of Residence GB
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	E-mail address ☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
☐ the receiving Office	☐ the International Preliminary Examining Authority	
☐ the International Searching Authority	☒ the designated Offices concerned	
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search	☐ the elected Offices concerned	
☐ other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Ben-Mansour Naceur
Facsimile No. +41 22 338 87 40	e-mail pt01.pct@wipo.int
	Telephone No. +41 22 338 74 01

Keith Beresford
Howard Field
Christopher Flegg
Paul Topley
David Watkins
Anthony Dlugosz

Consultant
Ian Mackenzie

BERESFORD & Co
European Patent Attorneys
Chartered Patent Attorneys
Intellectual Property Litigators

16 High Holborn
London WC1V 6BX

Fax +44 (0)20 7405 4092
Fax +44 (0)20 7831 6684
mail@beresfordpatents.co.uk
Tel +44 (0)20 7831 2290

20 May 2010

Our Ref: DW/TO/5633099

WIPO (INTERNATIONAL BUREAU)
34 Chemin des Colombettes
1211 GENEVE 20
Switzerland

Dear Sirs,

PCT: PATENT APPLICATION GB09/000246
Quicksilver Limited

Please note the following changes in the details of the first named applicant, that is to say the applicant for all designated states except the United States of America.

Change of Name

Quicksilver Limited has changed its name to QS Biodiesel Limited. We enclose a copy of the certificate of name change as evidence.

Change of Address

Since the International application was filed, the address of the first named applicant has changed to

Hudson House, 8 Tavistock Street, London WC2E 7PP,
United Kingdom

Please record these changes under Rule 92 bis.1(a)(i).

Yours faithfully
David Watkins
Authorised Representative

David Watkins

Encl



**CERTIFICATE OF INCORPORATION
ON CHANGE OF NAME**

Company No. 5812969

The Registrar of Companies for England and Wales hereby certifies that

QUICKSILVER LIMITED

having by special resolution changed its name, is now incorporated
under the name of

QS BIODIESEL LIMITED

Given at Companies House on 16th May 2008.



Companies House
— for the record —



THE OFFICIAL SEAL OF THE
REGISTRAR OF COMPANIES

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
6 August 2009 (06.08.2009)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2009/095668 A2

(51) International Patent Classification:
C11C 3/00 (2006.01) C10L 1/02 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/GB2009/000246

(22) International Filing Date: 29 January 2009 (29.01.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
0801587.7 29 January 2008 (29.01.2008) GB

(71) Applicant (for all designated States except US): **QUICK-SILVER LIMITED** [GB/GB]; 2nd Floor, Staple Hall, Stone House Court, 87-90 Houndsditch, London EC3A 7NP (GB).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **KOVÁCS, András** [HU/HU]; Szigetvári u.1, H-1083 Budapest (HU).

(74) Agent: **BERESFORD, Keith, Denis, Lewis;** Beresford & Co, 16 High Holborn, London WC1V 6BX (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

(54) Title: TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS

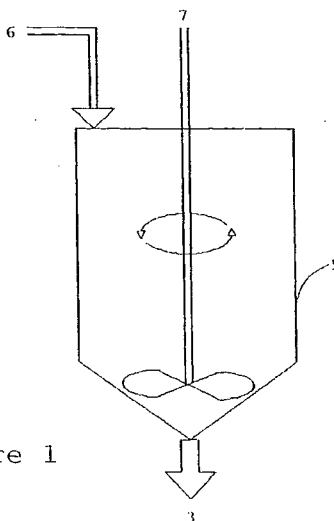


Figure 1

(57) Abstract: A method for producing diesel grade fuel of plant origin by transesterifying a refined vegetable oil with a charge of a C1-C4 alcohol in the presence of a catalyst and at least 0.2 parts by volume, related to unit volume of refined vegetable oil, of an aliphatic hydrocarbon solvent with a boiling point of -42°C to 200°C, comprises mixing the oil, alcohol, catalyst and solvent in a single reaction vessel under homogeneous conditions which promote transesterification to 95-98% completion and which suppress reverse glycerolysis, without stopping transesterification to remove by-product polar glycerol, and without subjecting the oil/fuel mixture to a further transesterification step with a fresh charge of alcohol and catalyst.

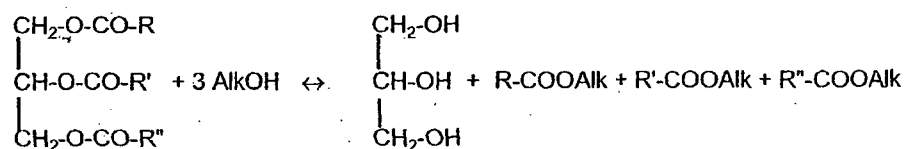
WO 2009/095668 A2

TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OILS

The present invention relates to improved methods for transesterifying vegetable oils and related triglycerides and, in particular, to improved methods for producing diesel grade fuel of plant origin, nowadays often referred to as biodiesel fuel or simply biodiesel, by transesterifying vegetable oils with low molecular weight alcohols, the alcohols typically having 1 to 4 carbon atoms.

As known, transesterification with an alcohol has a decisive influence on the quality of fuels produced from vegetable oils because this operation determines whether or not the viscosity of the resulting fuel is suitable for fuel injection and engine powering purposes.

Transesterification of vegetable oils with an alcohol proceeds in a reversible equilibrium reaction according to the scheme:



In the above formulae R, R' and R'' represent the hydrocarbyl moieties of the fatty acid constituents of vegetable oils and Alk is a C1-C4 alkyl group. As shown in the above scheme, glycerol is formed as a by-product in the reaction in addition to the fatty acid methyl esters usable as fuel. The equilibrium can be shifted towards the formation of the required fatty acid alkyl esters by increasing the amount of the alcohol reactant and/or by removing the glycerol by-

product. Transesterification is normally carried out in the presence of a catalyst. Usually bases are used as the catalysts (most frequently potassium hydroxide); acid catalysts are used less frequently. The alcohol most frequently used is methanol.

The classical method for transesterifying vegetable oils with methanol and for producing biodiesel fuel is disclosed in various early US patents. For example, US patent No. 2,360, 844 to Bradshaw et al. discloses a process comprising reacting a crude glyceride with an alcohol of not more than 4 carbon atoms under substantially anhydrous conditions in the presence of sufficient alkali metal base to neutralise the free acids in the glyceride and to maintain the solution alkaline to Clayton yellow. Acid is added to the mixture of alkyl esters in an amount sufficient to decompose the soaps formed. The glycerine is separated, the monoalkyl esters of the fatty acids contained in the glyceride are recovered and then they are saponified. US patent No. 2,383,632 to Trent discloses a process for the alcoholysis of fatty glycerides comprising reacting the fatty glycerides with a low molecular weight monohydric alcohol to produce a body of liquid containing esters of fatty acids from the glyceride with the alcohol, glycerine and unreacted alcohol, volatilising the unreacted alcohol from the body of liquid, and separating the esters from the glycerine. US patent No. 2,383,633, also to Trent, discloses a very similar process comprising reacting a fatty glyceride with a monohydric alcohol having one to about six carbon atoms per molecule in the presence of an alkaline alcoholysis catalyst to produce a body of liquid containing esters of the alcohol with fatty acids, glycerine and unreacted alcohol, volatilising the

unreacted alcohol from the body of liquid, acidifying the residue of the body of liquid, and separating the esters from the glycerine.

This classical method has been generally followed till now, with some minor modifications, for the industrial scale production of biodiesel fuel. Typically, vegetable oil is reacted with methanol in the presence of potassium hydroxide catalyst for at least half an hour at a temperature below the boiling point of methanol (usually at 65°C). As methanol and vegetable oil have only limited miscibility in each other, the biphasic reaction mixture is intensely stirred and/or phase transfer catalysts are used in order to accelerate the reaction. Glycerol, which is generated as a by-product, accumulates in the polar (methanol) phase and, in accordance with the equilibrium nature of the reaction, is prone to reconvert the once-produced fatty acid methyl esters into glyceride esters. Phase transfer catalyst, if present, also assists this reconversion process. Thus, full conversion of the vegetable oil cannot be attained. When the reaction mixture is close to equilibrium, which corresponds to a conversion of about 80 %, the mixture is allowed to settle for about 12-24 hours. Thereafter, the lower polar phase (which comprises glycerol together with the major portion of methanol used in excess) is removed, and the reaction is repeated with the upper apolar phase using freshly admixed alcohol and catalyst. After this second step, the upper apolar phase (fuel phase) is separated again, subjected to distillation to remove a major part of the methanol contained therein, washed with aqueous sulphuric acid to remove potassium hydroxide and to avoid emulsification, washed again with water, dried and filtered. This latter series of operations

constitutes the refining of biodiesel fuel. If desired, quality-improving additives, particularly additives for improving cold resistance, are added to the resulting biodiesel fuel.

Major disadvantages of the above method are as follows: due to the biphasic mixture, the reaction requires a lengthy period of time and an energy consuming intense stirring to proceed; separation of the phase which contains glycerol by-product is difficult and extremely time consuming; methanol needs to be used in a great excess of the stoichiometric amount in order to shift the reaction towards the formation of the required product; the majority of non-reacted methanol appears in the glycerol phase from which it cannot be recovered in an economic way unless acceptable operational capacity is employed.

In a paper discussing the improvement potential of biodiesel fuel production by transesterification (D. Darnoko and M. Cheryan: JAOCS 77, 1269-1272 (December, 2000)), the authors mention as further disadvantages that the method requires large reactor volumes and repeated start up/shut down cycles resulting in increases in capital and labour investments and decrease in production efficiency. Furthermore, the quality of the product may vary from batch to batch.

According to US patent No. 5,520,708 to Johnson et al. and US patent No. 6,015,444 to Craft et al., the time required for transesterification and phase separation is reduced by performing the reaction in an assembly of a static mixer, a heat exchanger, a homogenizer and a settling vessel rather than using a conventional reaction vessel equipped with a stirrer. The static mixer used in this method, like all static mixers, does not contain moving elements for mixing

the reactants. Instead, a turbulent flow serves to mix the reactants intensely, created either by flow-breaking means (such as baffles, ribs, coils etc.) mounted inside the mixer or by a packing filled into the mixer. Vegetable oil, alcohol (most frequently methanol) and catalyst are passed through the static mixer, the resulting dispersed stream is heated to reaction temperature in the heat exchanger, thereafter the mixture is subjected to a high shear in the homogenizer to form an emulsion, and the emulsion is passed into the settling vessel where no further stirring is applied. The lifespan of the emulsion formed in the homogenizer enables transesterification to proceed to equilibrium conversion before the emulsion segregates in the settler. Although a significant reduction in time requirement can be attained with this method, it is a disadvantage that a homogenizer with high energy consumption needs to be used. Again, this method does not enable a conversion higher than the equilibrium value to be attained in a single step. Thus, in order to attain the 95-98% conversion required to obtain a product with appropriate viscosity, the apolar phase has to be isolated from the polar phase and reacted once again. In addition, the alcohol needs to be used in such a great excess that this method is unacceptable for industrial scale production.

According to the method disclosed in DE 42 09 779 C1, the required conversion of about 98% is attained by performing transesterification in a column divided into reaction zones and separation zones, each reaction zone being followed by a separation zone. Vegetable oil, alcohol and catalyst are fed into the first reaction zone. Then, after a prescribed period of time, the resulting mixture is fed into the first

separation zone for removing glycerol by centrifuging. The resulting glycerol-free mixture is then fed into the second reaction zone, and the above reaction/separation steps are repeated in series until the required conversion is attained. An important advantage of this method is that it can also be performed as a continuous operation, because the time-consuming settling step is replaced by a much faster centrifugal separation. However, this advantage is more than offset by the extremely high installation investments and high costs of operation and maintenance, which render the method too expensive to be widely adopted. Therefore, this method is not applied in plants with a capacity lower than 100,000 tons/year. As a further disadvantage, this method cannot be applied for transesterifying vegetable oils containing more than 2% of free fatty acids.

In order to avoid the disadvantages associated with heterogeneous reactions, particularly in order to decrease reaction time and the energy demand of stirring, it has also been suggested to transesterify vegetable oils with alcohol under homogeneous reaction conditions [www.bioxcorp.com. with reference to *Production of a cost-competitive biodiesel fuel alternative to petroleum diesel, in Environmental Science & Engineering, May 2001*]. According to this attempt, a polar solvent having good solubility in both the polar alcohol and in the apolar vegetable oil (such as tetrahydrofuran or N-methyl-2-pyrrolidinone) has been utilized as the reaction medium. However, such a method requires very complicated and energy-consuming separation steps for processing the final reaction mixture, which undermines the advantages resulting from the use of a homogeneous mixture. Namely, due to a change in phase conditions, after

transesterification the polar solvent distributes between the biodiesel phase with increased polarity and the glycerol phase with increased polarity and should be removed from both phases. The disadvantages arising from the equilibrium nature of the reaction cannot be avoided with this method, since glycerol is continuously present in a reactive state in the reaction mixture for transesterification. Thus, this solvent-assisted method has only been utilized on the industrial scale for demonstration purposes.

Publications relating to biodiesel fuel production state that efficient transesterification, which is imperative for obtaining a product with the required quality, requires the use of refined vegetable oil as starting substance. This holds particularly when the vegetable oil is a waste product, such as spent frying oil. No specific method for refining vegetable oils has been disclosed, however, in publications relating to biodiesel fuel production. According to the known technologies for producing food grade products, vegetable oils are refined by treating them with water to remove hydratable phospholipids and with acids, like phosphoric acid or citric acid, to remove non-hydratable phospholipids [Hoffman, G.: Chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products, Academic Press, London; Toronto, 1989]. The resulting refined vegetable oils (known in food technology as "degummed oils") are suitable starting substances for biodiesel fuel production. For transesterification proceeding in a heterogeneous phase, it is an advantage that such refined (degummed) vegetable oils contain a series of minor components with some surfactant properties. In the methods of US patent Nos. 5,520,708 and 6,015,444 cited above, just

these vegetable oil components are utilized to form an emulsion. At the same time, the difficulties arising at the separation of the apolar phase comprising transesterified substances from the polar phase comprising glycerol by-product can be attributed to the presence of these components.

US patent No. 5,424,467 to Bam *et al.* describes a method for purifying alcohol esters obtained by transesterifying vegetable oils and animal fats. After reaching equilibrium for the transesterification, a separation step is carried out to separate a first phase containing the alcohol ester, unreacted alcohol and catalyst from a second phase including by-product glycerol, unreacted alcohol and catalyst. The glycerol is then separated from the unreacted alcohol and catalyst and the first phase is then treated with the isolated glycerol which removes more unreacted alcohol and catalyst from the wanted alcohol ester.

Myojo *et al.*, in US patent No. 5,219,733, describe a process for preparing fatty acid esters, in which a component selected from the group consisting of sterols and branched aliphatic primary or secondary alcohols having 14 to 32 carbon atoms, and a component selected from the group consisting of fatty acids and fatty acid esters are reacted with an enzyme selected from the group consisting of lipase and cholesterol esterase (or with the selected enzyme in an immobilized form), in an aqueous medium or a water-containing organic solvent to prepare a fatty acid ester of the sterol or aliphatic alcohol.

US patent No. 6,697,986 to Haas describes a method of producing biofuels by carrying out the enzymatic transesterification of fatty acid-containing materials directly in automotive fuels.

An acid-catalysed process for producing biofuel suitable for combustion in diesel engines is described in US patent No. 4,695,411 to Stern et al. This process comprises: a first acid transesterification step in the presence of at least one aliphatic, linear or branched monoalcohol of 1 to 5 carbon atoms, consisting at least partly of hydrated ethyl alcohol containing 1 to 60% by weight of water, said step leading to the formation of a phase mainly containing ethyl esters after removal of the produced glycerol phase; a second step wherein the initial free acidity or that formed during the first step in the phase containing the esters is decreased to a value at most equal to about 2%; and a third step of basic transesterification of the phase resulting from step B, in the presence of at least one aliphatic, linear or branched monoalcohol of 1 to 5 carbon atoms, with the recovery of the so-formed ester composition.

The process disclosed in US patent No. 5,354,878 to Connemann et al. includes the steps of: a) introducing a mixture of oil phase, alcohol and catalyst at reaction temperature into the top of a first reactor column, at a rate of flow which is lower than the sinking rate of the glycerine separated from the reaction mixture; b) passing the reaction mixture into a second reactor for further transesterification; c) freeing the thus-obtained reaction mixture of glycerine in an initial separating stage by means of a short-term washing; d) passing the reaction mixture into a third reactor with addition of further alcohol and catalyst, and at a rate of flow conforming to the first stage of the process; e) further transesterifying the reaction mixture; f) freeing the reaction product of the remaining methanol, glycerine, soaps formed and catalyst in a second separating

stage, under addition of an aqueous extraction buffer solution, and g) freeing the reaction mixture of lower alcohols by stripping, washing with suitable extraction and washing solutions, and drying.

International patent application No. WO 2007/071046 discloses a process for preparing fatty alkyl esters, (biodiesel) comprising transesterifying an oil, fat or grease with a solution comprising a lithium base and a monohydric aliphatic alcohol to produce fatty alkyl esters and lithium alkaline glycerin; separating the fatty alkyl esters from the lithium alkaline glycerin and utilizing the lithium alkaline glycerin to saponify fatty alkyl compounds to produce glycerin and lithium soaps; and optionally, separating the glycerin and lithium soaps.

In international patent application No. WO 2003/040081, Kovacs et al. disclose a method for producing diesel grade fuel of plant origin using a loop reactor in which refined vegetable oil is transesterified in a homogeneous phase in the presence of at least 0.2 parts by volume, related to unit volume of refined vegetable oil, of an aliphatic hydrocarbon solvent with a boiling point of 40-200 °C to form a mixture comprising a polar phase and an apolar phase. If necessary, i.e., when the refined vegetable oil feedstock and reagent mixture have reached equilibrium for the first time to achieve a conversion rate of about 80%, the apolar phase comprising non-transesterified vegetable oil, aliphatic hydrocarbon solvent and transesterified product, obtained after removing the separated polar phase comprising glycerol by-product, is reacted in a further step with a C1-C4 alcohol in the presence of a catalyst until a transesterification conversion of 95-98% is attained. The separated polar phase comprising glycerol by-

product is removed, and the apolar phase comprising the fuel is refined. If desired, at least a portion of the aliphatic hydrocarbon solvent may be retained in the product.

The present invention represents a further improvement over the above-described process of Kovacs et al., using the aliphatic hydrocarbon carrier solvent. The improvement resides in carrying out the process in fewer steps in a single reactor vessel, whilst attaining the required conversion of 95-98% without time-consuming intermittent glycerol separation steps. The improvement enables significant savings to be made both in capital expenditure on plant equipment, and in operational expenditure through more precise use of chemical reagents reactants, lower energy requirements and reduced reaction times.

It has surprisingly been found that transesterification of refined vegetable oil in the presence of catalyst and a C1-C4 alcohol can be carried out to 95-98% completion or higher in a single conventional reactor which serves as a combined reactor/settler system by taking advantage of the solubility characteristics afforded to the reaction system by selection of an apolar carrier solvent. The reactant mixture of refined vegetable oil substrate feedstock, a charge of alcohol, catalyst and apolar solvent is mixed for a predetermined period of time in the reaction vessel under controlled shear conditions. Then, the mixture is allowed to stand for a predetermined period of time without further stirring. The mixture rapidly separates into two phases, a lower polar phase containing glycerol by-product and an upper apolar phase containing the wanted fatty acid esters. The unexpected feature of this process is

that, even on standing, the reaction continues to be driven forward in favour of production of a higher proportion of fatty acid esters than normal equilibrium considerations would dictate. This is because the apolar phase retains a sufficient proportion of the alcohol and catalyst to transesterify unreacted vegetable oil substrate when stirring has been stopped, yet there is no significant reverse mixing of the glycerol phase because glycerol has a much more limited solubility in the apolar phase. Indeed, glycerol by-product continues to separate from the apolar phase as the reaction proceeds in the desired forward direction.

The apolar solvent used in this process is an aliphatic hydrocarbon (which term covers n-alkanes, i-alkanes, and cycloaliphatic-aliphatic hydrocarbons) having a boiling point of -42°C to 200°C or a mixture of such hydrocarbons, and it is used in an amount of at least 0.2 parts by volume related to unit volume of the starting refined vegetable oil. It is particularly preferred to having low aromatic content (substantially free of aromatics) to avoid acid sludge formation in the case of using sulphuric acid as a catalyst.

The lower polar phase which comprises glycerol by-product is drawn off and may be subjected to further processing, for example to recover any entrained alcohol and catalyst. The glycerol may also be used in a refining step to treat unrefined vegetable oil in a procedure that will be described in more detail below. The apolar phase which comprises the desired fuel product may be subjected to a refining procedure.

In effect, the mixture for transesterification remains homogeneous during the full course of the

reaction, which enables the reaction to proceed quickly. At the same time, as the reaction proceeds, glycerol accumulates in a distinct polar phase, which fully separates from the apolar phase within a short period of time upon standing. By an appropriate feeding of the charge of alcohol, it can also be attained that only a small amount of alcohol is dissolved in the polar phase. Thus, only a small loss in alcohol is caused by the removal of the polar phase, so the amount of alcohol required in transesterification can be reduced significantly.

In another variant of single-vessel processing, transesterification is carried out in a single counter current device in which the refined vegetable oil substrate mixed with an aliphatic carrier solvent enters the reaction vessel at a lower feed point, whilst the alcohol reactant and catalyst enter the reaction vessel at a higher feed point or higher feed points. The higher specific gravity glycerol by-product forms a distinct phase and, in forming larger droplets, sinks to the bottom of the reaction vessel from where it is withdrawn. The relatively lower specific gravity fatty acid esters form the continuous phase that rises and may be withdrawn from the top of the reaction vessel.

By a "charge" of alcohol is meant an amount of alcohol effective to undergo the transesterification with the vegetable oil in the appropriate stoichiometric ratios - usually an excess of the alcohol is used. In the counter current variant of the invention, the alcohol charge is typically fed to the reaction vessel at a lower feed point and may be fed continuously. In the non-counter current variant of the method of the invention, the alcohol charge may be fed to the reaction vessel in portions, so that

only a small amount of alcohol becomes dissolved in the polar phase formed largely of bi-product glycerol. Hence, it will be understood that a charge of alcohol can be a continuous feed stream of alcohol, a number of portions of alcohol, or a single portion of alcohol.

In either scheme, the transesterification may be performed at a temperature of 60-140°C, preferably at 95-115°C, under a pressure sufficient to maintain the alcohol/solvent in the liquid state. Any of the conventional catalysts usable for transesterification can be applied in the method of the invention. Potassium hydroxide is a particularly preferred basic catalyst. Sulphuric acid is a particularly preferred acid catalyst. Typically, pressure may be 1-40 bar.

The lower limit of the amount of the aliphatic hydrocarbon solvent is a critical value. It has been observed that the minimum amount of aliphatic hydrocarbon solvent required to form a homogeneous phase in transesterification varies with the nature of the starting vegetable oil and with the method used to refine the vegetable oil. When the vegetable oil has been refined according to the method described below, a proportion as low as 0.2 parts by volume of aliphatic hydrocarbon solvent may be sufficient to form a homogeneous phase in transesterification of certain vegetable oils. By contrast, when the vegetable oil has been refined by another method (e.g. by an aqueous-acidic treatment), the minimum amount of aliphatic hydrocarbon required to form a homogeneous phase in transesterification may be greater (usually 0.3-0.4 parts by volume, related to unit volume of refined plant oil). The required minimum amount of aliphatic hydrocarbon solvent can easily be determined experimentally. When the amount of the aliphatic

hydrocarbon solvent is increased above the critical lower limit, the time required for full separation of the polar and apolar phase decreases. However, the upper limit of the amount of the aliphatic hydrocarbon solvent is not a decisive factor, and depends primarily on economic considerations. It has been found that no particular advantages arise from raising the amount of the aliphatic hydrocarbon solvent above twice the amount of the starting refined vegetable oil. The volume ratio of the starting refined vegetable oil to the aliphatic hydrocarbon solvent may be preferably 1:(0.2-1.5), more preferably 1:(0.3-1), particularly 1:(0.4-0.7).

As aliphatic hydrocarbon solvents, the alkanes from propane up to octanes may be used. Preferably substances with boiling points of 60-180°C or mixtures of such substances can be used (when a mixture is used, the figures represent boiling ranges). Mineral oil cuts of low aromatic content with boiling ranges of 60-100°C, 100-140°C and 140-180°C are particularly preferable.

The volume ratio of the starting refined vegetable oil to the alcohol reactant may be 1:(1.05-2.0), more preferably 1:(1.1-1.5).

Non-refined vegetable oil may be converted to the refined vegetable oil preferred for use as the starting substrate in the processes of the present invention by treatment with aqueous glycerol and an aliphatic hydrocarbon solvent boiling at -42°C to 200°C and allowing the mixture to settle. More particularly, unit volume of non-refined vegetable oil is thoroughly admixed with at least 0.2 parts by volume (preferably 0.2-1.5, more preferably 0.3-1, particularly 0.4-0.7 parts by volume) of an aliphatic hydrocarbon solvent with a boiling point of -42°C to

200°C, preferably 60°C to 120°C, and with 0.07-0.2 parts by volume (preferably 0.09-0.15 parts by volume) of aqueous glycerol comprising 5-40% by volume (preferably 10-20% by volume) of water. The mixture is allowed to settle to form a lower polar phase and an upper apolar phase, and the upper apolar phase, which is a solution of the refined vegetable oil in the aliphatic hydrocarbon solvent, is then transferred to transesterification. Note that the upper apolar phase is in fact a solution of refined vegetable oil in the aliphatic hydrocarbon solvent selected for the transesterification reaction. A particular advantage of this refining technique lies in treating the oil in solution, for exactly the same reason as in transesterification, whereby the polar compounds are rejected from the oil into the glycerol phase. This represents an improvement over sulphuric acid pretreatment, back to Kalicevskij from the 1930s.

Using this refining method, impurities and components which disturb transesterification and subsequent separation can be removed from the vegetable oil much more efficiently than by conventional methods. A particular advantage of the vegetable oil refining method described above is that minor components with surfactant properties, which cannot be removed from vegetable oil using conventional aqueous-acidic refining, are also removed. This further accelerates the separation of the polar and apolar phases formed in transesterification.

Alternatively, pretreatment of non-refined or partially refined vegetable oils may be carried out by feeding the vegetable oil and an aliphatic hydrocarbon solvent having a boiling point of -40°C to 200°C into at least a lower zone of a counter current packed

column apparatus, feeding an alcohol (preferably a C_1 - C_4 alcohol) and, optionally, a catalyst into at least one higher zone of the column and allowing the feed streams to interact. The refined oil product is removed from a top zone of the column. The purpose of the pretreatment is to lower the free fatty acid and phosphatide content of the vegetable oil feedstock.

For example, if the alcohol stream is a glycerol stream (such as a mixture of glycerol and water in the proportion range 2:1 to 1:2, preferably 1.5:1 to 1:1.5), some of the phosphatide are removed because they are polar; the free fatty acids are separated by reacting with the excess alkalinity of the glycerol stream into potassium soap that will be dissolved in the polar phase. Hence, the raffinates will be low in free fatty acids and low in phosphatides.

Alternatively, the column packing may include a stationary phase catalyst. For example, if the column packing includes ion exchange resin, such as Amberlist 15, and the alcohol is methanol, the free fatty acids are converted to fatty acid methyl esters and, due to the presence of the apolar aliphatic solvent, water formed in the esterification process is displaced from the reaction medium into the polar phase and hence cannot participate in reverse hydrolysis of the esters. In this case, the phosphatide removal is not significant.

In yet another variant, if the pretreatment is carried out with methanol and sulphuric acid, a double effect is observed: free fatty acids are converted into fatty acid methyl esters and some of the phosphatides are hydrated. Both hydrated and non-hydratable phosphatides are removed by virtue of the polar sulphuric acid, which draws them in to the polar phase and away from the non-polar phase which contains

the thus-refined vegetable oil and the aliphatic hydrocarbon solvent.

A further important advantage of the above described refining methods is that no foreign substance is introduced into the process, since the aliphatic hydrocarbon solvent is the same as that utilized as reaction medium in transesterification, and the glycerol is the by-product formed in transesterification.

A further advantage of the present method is that conventional vegetable oil extraction technologies employ hexane, which need not be separated in energy intensive distillation, but can be transferred instead as a co-solvent with the vegetable oil to the refining and transesterification stages. Solvent recycling may then be postponed until after transesterification, so that further economies are possible.

Particularly preferred methods will now be described by way of example only with reference to the drawings, in which:

Figure 1 is a schematic view of a simple stirred reaction vessel for carrying out the method according to an embodiment of the invention;

Figure 2 is a process flow diagram showing a packed column arrangement for carrying out the method according to an alternative embodiment of the invention.

In a first preferred embodiment, transesterification is carried out in a reaction vessel 5 equipped with stirrer means 7 according to the following scheme: The aliphatic hydrocarbon solvent, the refined vegetable oil (or a preformed solution thereof, e.g. the upper apolar phase obtained from a refining step such as that described above), the alcohol and the catalyst (or a preformed solution

thereof) are introduced into the reactor vessel at a point shown by arrow 6, and the mixture is stirred at the prescribed reaction temperature. When the reaction is performed under atmospheric pressure, the temperature of the reaction must not exceed the boiling point of the alcohol. However, the reaction can also be performed at higher temperatures under superatmospheric pressure, provided that the alcohol remains in the liquid state. The reaction can be performed at a temperature of 60-140°C under a pressure of 1-40 bar. Applying elevated temperature under superatmospheric pressure, the speed of reaction can be further increased. When transesterification reaction has reached the steady (equilibrium) state, heating and stirring is stopped, pressure is reduced to atmospheric if necessary, and the phases are allowed to separate. It has been observed that the steady state sets in within a short time (sometimes even within 10 minutes), and the separation of the phases is also quick (full separation sometimes also occurs within 10 minutes). The reactor contents are allowed to stand without stirring for a further predetermined period of time, during which the reaction in the upper apolar phase continues to proceed in the forward direction to produce more fatty acid ester and glycerol by-product which rapidly settles into the lower polar phase. Consequently, the glycerol is unavailable for the reverse reaction. This helps to drive the reaction in the desired forward direction. After the predetermined period of repose, i.e., non-stirring, the desired 95-98% conversion is attained.

The lower polar phase, consisting mainly of glycerol together with a small amount of alcohol is removed as indicated by arrow 3, and may be subjected

to known glycerol processing operations, if desired.

The alcohol and catalyst may be introduced into the reactor vessel in portions so that, in the initial stage of transesterification, the mixture in the reactor vessel contains the alcohol only in a stoichiometric amount or less, and the amount of added alcohol is raised above the stoichiometric value only when a relatively high conversion (preferably above 80%) has already been attained.

It should be noted that the continuance of the reaction in the forward direction in the absence of stirring is most surprising, since it was previously believed that the transesterification reaction would not proceed after phase separation, or if it did, only very slowly.

However, it is now recognized that the reaction continues at an appreciable rate even after phase separation. Indeed, the total time for mixing and settling periods in the present invention is shorter than the first stage mixing step of standard industrial practice. As a result of the continuous separation of glycerol from the apolar phase at standing, the transesterification reaction is shifted towards the formation of the required fatty acid alkyl esters, and the required 95-98% conversion can be attained without stopping transesterification, separating the phases, and repeating transesterification in a further step on the apolar upper phase. No significant alcohol excess is required to attain 95-98% conversion, either. A further important advantage of this method is that it can be performed in a very simple apparatus.

If desired, a portion of the glycerol can be recycled in a vegetable oil refining step after admixing it with the required amount of water.

Moreover, if a vegetable oil refined according to the method described above is used in the transesterification, the purity of the resulting glycerol phase is higher than that attainable by conventional methods. Thus its further processing is easier. This is an additional advantage of the method of the invention.

The upper apolar phase obtained at the end of transesterification, which comprises the required biodiesel fuel, is then subjected to refining operations. Conventional steps of refining can be applied. The aliphatic hydrocarbon solvent can also be removed upon refining. However, in some instances, particularly when aliphatic mineral oil cuts with higher boiling ranges have been applied, it is preferred to retain at least a portion of the aliphatic hydrocarbon solvent in the biodiesel fuel product, because these components improve the quality of the fuel (e.g. increase its cetane number and decrease its iodine number).

In a second preferred embodiment, truly continuous operation is achieved using counter current operation in a packed column 50 as illustrated in Figure 2. The packing may be, for example, glass or ceramic Raschig rings - ferrous packing would be wetted by the oil but not by other constituents of the reaction mixture, whilst inox packing would not be wetted by any of the constituents present.

The vegetable oil to be converted and hexane as the carrier solvent are pre-mixed and fed to the bottom of the column as indicated by arrow 10. The reactant alcohol in this example is methanol, in which is dissolved potassium hydroxide catalyst. The methanolic catalyst solution is introduced into the column at three higher points represented by the arrow

20. The oil/hexane phase being light rises through the column, taking some methanol with it. The reversible transesterification reaction is shifted toward the desired forward direction by instantaneous removal of glycerol as it is freed from the triglyceride structure. This condition is met by efficient phase separation of the oil and glycerol phases due to the low solubility of glycerol in hexane. As there is no significant back-mixing of the glycerol phase, the reverse reaction of FAME glycerolysis into triglyceride and methanol is negligible within the oil/hexane phase.

These conditions are realized in the counter current contact scheme described here, in which the oil phase forms the continuous phase and the glycerol the dispersed phase. Refined feedstock enters the reactor and rises against the falling glycerol droplets. Methanol (reagent) and the catalyst are added along the ascending flow of the feedstock (substrate). The major part of the reagent dissolves in the oil phase, and a minor part in the disperse globules. In the oil phase, the forward reaction takes place; the glycerol by-product of the reaction is immiscible in the vegetable oil, biodiesel and hexane mixture and thus is displaced, forming globules descending along the column.

The crude biodiesel leaves the column head as a continuous raffinate stream as indicated by the arrow 40. Glycerol may be extracted from the foot of the column, as indicated by the arrow 30.

The counter current scheme described here effectively combines reaction vessel and separation unit in one piece of equipment.

The truly continuous operation drastically reduces the volume of chemicals in the process

inventory. Handling smaller volumes also contributes to a reduction in the hazard and risk of pollution, and makes it easier to satisfy health and safety requirements.

The residence time in the column is very short compared to a batch reaction system, being of the order of half an hour.

The use of packed columns may also be adopted in other parts of the overall process for biodiesel production, in addition to the transesterification step. For example, excess methanol in the reaction phase travels with the hexane/biodiesel phase out at the top of the transesterification column and needs to be removed from the biodiesel. This may be performed in a packed column where the diesel phase is contacted firstly with acid to neutralise the catalyst and then with water to extract the methanol from the biodiesel. A packed column may also be used for the previously-described feedstock preparation or refining step, in which the oil/hexane feed is contacted with glycerol from the transesterification column and the sour water to remove the free fatty acids and soaps from the source vegetable oil.

Hexane may be removed from the biodiesel in a distillation column, where it is boiled off together with any water to leave clean biodiesel.

Depending on the particular aliphatic carriers solve a selected, for example if the aliphatic carrier solvent has suitable properties such as a flashpoint above 100°C, some of it may be allowed to remain in the biodiesel because it may improve the quality of the fuel, for example by increasing its cetane number and decreasing its iodine number.

A preferred method of refining the raffinate taken from the top of the transesterification column

is described below.

The biodiesel phase is washed with dilute aqueous sulphuric acid and then with water. Water introduced with these operations is removed by azeotropic extractive distillation. Finally, if desired, the aliphatic hydrocarbon solvent or a part thereof is distilled off. The presence of the aliphatic hydrocarbon solvent considerably simplifies the removal of water during refining. Methanol is recycled from the glycerol/water phase by distillation.

For refining the lower glycerol phase, any entrained alcohol is removed by distillation for recycling and the catalyst is removed using a method befitting the nature of the particular catalyst. For example, potassium hydroxide catalyst can be removed as potassium sulphate by sulphuric acid treatment. When neat glycerol is to be prepared, the polar phase is passed through anion and cation exchange resins. If water has been introduced during refining, this can be removed most efficiently by azeotropic distillation performed in the presence of the aliphatic hydrocarbon solvent and subsequent removal of the solvent residues by distillation.

As described above, the presence of aliphatic hydrocarbon solvent facilitates refining, too, since in its presence both glycerol and the fuel phase can be dried (dehydrated) by simple atmospheric distillation. The alcohol and the aliphatic hydrocarbon solvent can be recovered easily in the refining operation and can be recycled into the transesterification step. Portions of the separated glycerol phase can be recycled into the vegetable oil refining step described previously.

The most important advantages of the method according to the invention are as follows:

- transesterification reaction and phase separation proceed quickly;
- the amount of alcohol required for transesterification can be reduced considerably;
- simple apparatuses are required;
- the required 95-98% conversion can also be attained without an intermittent stopping of transesterification, separating the phases, and performing a repeated transesterification;
- refining of the end product is more simple;
- the solvent and the non-reacted reactants can be recovered easily and can be recycled;
- a biodiesel fuel with an even quality can be produced;
- using appropriately selected aliphatic hydrocarbon solvents, quality improving additives can simultaneously be introduced into the biodiesel fuel product.

Further details of the invention are demonstrated by the non-limiting Examples below.

As starting material, a feedstock of partially refined vegetable oil is used. The term "partially refined" means that the vegetable oil has been subjected to a series of settling and filtration steps, but that no physical or chemical degumming and neutralisation has been applied. Hence, the starting material has a higher free fatty acid and phosphatide content than fully refined vegetable oil. The first step in the example processes set out below is a pretreatment step to lower the free fatty acid and phosphatide content. As the hydrocarbon solvent, n-hexane has been used for convenience because this is

the solvent typically used in extraction of oil from the raw vegetable material. In practice, non-aromatic hydrocarbons such as propane, butanes, pentanes, hexanes, heptanes, octanes, petroleum ethers and/or hydrogenated raffinates can be used.

Example 1

(Pretreatment:) 250 g of partially refined sunflower oil were mixed with 75 g of n-hexane and placed in a Parr type reactor. 2.5 g of commercially available Amberlist 15 ion exchange resin and 10 g of methanol were added to the system. The reactor was pressurized to 15 bar by the use of nitrogen. The entire system was brought to 80°C under continuous stirring for 30 minutes. Upon completion, the reactor was immediately cooled to room temperature under a stream of tap water and depressurized.

The above described process was repeated to obtain a sample for analysis after washing and evaporation.

(Transesterification:) The reactor content was transferred to a four neck flask of 1 litre capacity onto which a reflux cooler, a metering dropping funnel, a thermometer and an overhead mixer were attached through the joints of the flask. A few pieces of boiling stones and 20 g of methanol (with 15% KOH content) were added to the system. The entire content was brought to boiling condition ($t=59^{\circ}\text{C}$) and kept under continuous stirring at this temperature for 10 minutes and then stirring was stopped and the reaction mixture was left to stand for an additional 10 minutes.

(Refining:) Upon allowing the system to cool down to 40°C, the reaction mixture was transferred into a separatory funnel, in which almost instantaneously two distinct phases formed. After leaving to stand still for 10 minutes, the lower phase was discarded (here, discarding means the removal of a stream from the system and optionally collecting it for other uses). The upper phase was washed with 40 g of 10% sulphuric acid, followed by 40 g of distilled water, with separation of the water phase in between the two operations. The lower phases were discarded. The upper phase was subjected to distillation to remove the hexane solvent. There was no sign of water in the Dean Stark distillation apparatus. A Karl Fisher check confirmed that the water content of the distilled biodiesel was 35 ppm.

Transesterification performance:

	Feedstock	Pretreated	Transesterified
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	30.4	4.34
Acid number, mgKOH/g	1.8	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	4.2	98.2
Iodine number	124		123

Example 2

(Pretreatment:) 250 g of partially refined sunflower oil was mixed with 75 g of n-hexane and

placed in a Parr type reactor. 2.5 g of commercially available Amberlist 15 ion exchange resin and 10 g of methanol were added to the system. The reactor was pressurized to 15 bar by the use of nitrogen. The entire system was brought to 80°C under continuous stirring for 30 minutes. Upon completion, the reactor was immediately cooled to room temperature under a stream of tap water and depressurized.

(Transesterification:) The reaction content was transferred to a four neck flask of 1 litre capacity onto which a reflux cooler, a metering dropping funnel, a thermometer and an overhead mixer were attached through the joints of the flask. A few pieces of boiling stones and 20 g of methanol (with 15% KOH content) were added to the system. The entire content was brought to boiling condition ($t=59^{\circ}\text{C}$) and kept under continuous stirring at this temperature for 10 minutes. Then stirring was stopped and the system was left to stand for an additional 10 minutes.

(Refining:) Upon allowing the system to cool down to 40°C, the reaction mixture was transferred into a separatory funnel, in which almost instantaneously two distinct phases formed. After leaving to stand for 10 minutes, the lower phase was discarded. The upper phase was washed with 40 g of 10% sulphuric acid, followed by 40 g of distilled water, with separation of the water phase in between the two operations. The lower phases were discarded.

(Hydro-Isomerisation:) The upper phase was brought into a Parr type reactor and 0.7 g of Engelhard Ni 5256 catalyst was added. The reactor was pressurized to 15 bar by the use of hydrogen. The entire system was brought to 100°C under continuous stirring for 20 minutes. Upon completion, the reactor was immediately cooled to room temperature under a tap water stream and depressurized.

Solvent removal: in Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Pretreated	Transesterified	Hydrogenated
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	30.4	4.34	4.11
Acid number, mgKOH/g	1.8	<0.1	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	4.2	98.6	98.5
Iodine number	124		122	113

Example 3

(Pretreatment:) Partially refined sunflower oil was mixed with n-hexane in a ratio of 4:1 [g:g] and brought into contact with a solvent that was composed of 10% aqueous KOH solution and N-methyl-2-

pyrrolidone (BASF) in a ratio of 1:10 [g:g] in a counter current extractor. The extraction was carried out at room temperature.

(Transesterification:) 400 g of the raffinate of the pretreatment was transferred into a four neck flask of 1 litre capacity onto which a reflux cooler, a metering dropping funnel, a thermometer and an overhead mixer were attached through the joints of the flask. A few pieces of boiling stones and 35 g of methanol (with 15% KOH content) were added to the system. The entire content was brought to boiling condition ($t=59^{\circ}\text{C}$) and kept under continuous stirring at this temperature for 10 minutes, then left to stand for an additional 10 minutes without stirring.

(Refining:) Upon allowing the system to cool down to 40°C , the reaction mixture was transferred into a separatory funnel, in which almost instantaneously two distinct phases formed. After leaving to stand still for 10 minutes, the lower phase was discarded. The upper phase was washed with 40 g of 10% sulphuric acid, followed by 40 g of distilled water, with separation of the water phase in between the two operations. The lower phases were discarded.

(Hydro-Isomerisation:) The upper phase was subjected hydro-isomerisation, by transferring it into a Parr type reactor with the addition of 0.7 g of Engelhard Ni 5256 catalyst. The reactor was pressurized to 15 bar with hydrogen. The entire

system was heated under continuous stirring and kept at 100°C for 20 minutes. Upon completion, the reactor was immediately cooled to room temperature under a stream of tap water and depressurized.

Solvent removal: in Dean Stark type distillation. There was no sign of water in the Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified	Hydrogenated
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	28.6	4.46	4.23
Acid number, mgKOH/g	1.8	<0.1	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	(yield) 92	99.1*	98.7*
Iodine number	124	126	123	115

*based on raffinate input

Example 4

(Pretreatment:) 250 g of partially refined sunflower oil was mixed with 75 g of n-hexane and 50 g of glycerol solution (glycerol:water = 1:1) using glycerol taken from a commercial biodiesel factory with a pH of 12.9 in a thermostated glass mixer

settler at 35°C. Stirring was applied for 30 minutes and the system was then allowed to stand for 15 minutes without stirring before separating the upper raffinate and the lower extract phase. The procedure was repeated for producing a sample for analysis. The refining agent glycerol contained 1.7% potassium soap, 0.8% fatty acid methyl ester and 0.3% glycerides. The fatty acid methyl ester and the glycerides were completely extracted into the raffinate stream.

(Transesterification:) The raffinate was transferred to a four neck flask of 1 litre capacity onto which a reflux cooler, a metering dropping funnel, a thermometer and an overhead mixer were attached through the joints of the flask. A few pieces of boiling stones and 35 g of methanol (with 15% KOH content) were added to the system. The entire content was brought to boiling condition ($t=59^{\circ}\text{C}$) and kept under continuous stirring at this temperature for 10 minutes, then allowed to stand for an additional 15 minutes with no stirring.

(Refining:) Upon allowing the system to cool down to 40°C, the reaction mixture was transferred into a separatory funnel, in which almost instantaneously two distinct phases formed. After leaving to stand still for 10 minutes, the lower phase was discarded. The upper phase was washed with 40 g of 10% sulphuric acid, followed by 40 g of distilled water, with separation of the water phase in between the two operations. The lower phases were discarded.

(Hydro-Isomerisation:) The upper phase was transferred into a Parr type reactor and 0.7 g of Engelhard Ni 5256 catalyst was added. The reactor was pressurized to 15 bar by the use of hydrogen. The entire system was brought to 100°C under continuous stirring for 20 minutes. Upon completion, the reactor was immediately cooled to room temperature under a stream of tap water and depressurized.

Solvent removal: in Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified	Hydrogenated
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	30.3	4.37	4.22
Acid number, mgKOH/g	1.8	<0.1	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	(yield) 98.5	98.7*	98.3*
Iodine number	124	128	122	113

*based on raffinate input

Example 5

(Pretreatment:) 5000 g of partially refined sunflower oil were mixed with n-hexane (1550 g) in a

ratio of 4:1 [g:g] and transferred into the feed tank of a 2 m high glass counter current extractor packed with Raschig rings. The solvent used was similar to example 4. The solvent to feed (S:F) ratio was S:F=1:8.5. The extraction was carried out at room temperature (19°C). The interphase was controlled at the bottom of the column by conductivity signal and solenoid valve. The raffinate stream was collected at the top of the column, the extract phase at the bottom. Ester constituents (fatty acid methyl ester and glycerides) were completely transferred into the raffinate stream.

(Transesterification:) The same apparatus was used for transesterification as for pretreatment with the exception of circulating heating media in the jackets of the extraction column elements. The raffinate was preheated to 55°C in a glass heat exchanger (condenser) with hot water. The raffinate stream was administered to the column at the bottom; the reagent/catalyst mixture consisted of 10% KOH in methanol and was added at the top and in the middle of the 2 m column. The substrate:reagent ratio was chosen to have 15% excess to stoichiometry.

(Refining:) The same counter current extractor was used with double refining solvent: 10% sulphuric acid was metered at the middle in a ratio of S:F=15:1, followed by metering distilled water at the head of the column at similar rate. The upper raffinate stream consisted of the converted, refined methyl

ester, while the lower phase was discarded.

(Solvent removal): The raffinate solvent was freed of hexane in a Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	31.5	6.42
Acid number, mgKOH/g	1.8	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	(yield) 97.6*	81*
Iodine number	124	128	125

*based on raffinate input

Example 6

(Pretreatment:) 5000 g of partially refined sunflower oil were mixed with n-hexane (1550 g) in a ratio of 4:1 [g:g] and transferred into the feed tank of a 2 m high glass counter current extractor packed with Raschig rings. The solvent used was similar to example 4. The solvent to feed ratio was S:F=1:8.5. The extraction was carried out at room temperature (19°C). The interphase was controlled at the bottom of the column by conductivity signal and solenoid valve. Raffinate stream was collected at the top of

the column, the extract phase at the bottom.

(Transesterification:) The transesterification was carried out similarly to example 5, except that the height of the counter current apparatus was increased to 3.2 m. This example illustrates that a certain contact time is needed to attain the target conversion. By increasing the height of the column, the contact time is effectively increased and, as can be seen with reference to the table of transesterification performance below, the target conversion of 99.3% is reached, whereas the shorter column (2 m) used in Example 5 is unable to achieve this.

(Refining:) The 2 m high counter current extractor was used for refining solvent similarly to example 5.

(Hydro-Isomerisation:) 300 g of the refined stream was transferred into a Parr type reactor and 0.8 g of Engelhard Ni 5256 catalyst was added. The reactor was pressurized to 10 bar by the use of hydrogen. The entire system was brought to 120°C under continuous stirring for 10 minutes. Upon completion, the reactor was immediately cooled to room temperature under a stream of tap water and depressurized.

(Solvent removal): The raffinate solvent was freed of hexane in a Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified	Hydrogenated
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	30.3	4.37	4.22
Acid number, mgKOH/g	1.8	<0.1	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	(yield) 98.5	99.3*	99.2*
Iodine number	124	125	124	111

*based on raffinate input

Example 7

(Pretreatment:) 5000 g of partially refined sunflower oil were mixed with n-hexane (1550 g) in a ratio of 4:1 [g:g] and transferred into the feed tank of a 2 m high glass counter current extractor packed with Raschig rings. The solvent used was similar to example 4. The solvent to feed ratio was S:F=1:8.5. The extraction was carried out at room temperature (19°C). The interphase was controlled at the bottom of the column by conductivity signal and solenoid valve. The raffinate stream was collected at the top of the column; the extract phase at the bottom.

(Transesterification:) The same apparatus was used for transesterification as for pretreatment with the

exception of circulating heating media in the jackets of the extraction column elements. The raffinate was preheated to 55°C in a glass heat exchanger (condenser) with hot water. The raffinate stream was administered to the column at the bottom; the reagent/catalyst mixture consisted of 10% KOH in methanol and was added at the top and in the middle of the 2 m column. The substrate:reagent ratio was chosen to have 100 % excess to stoichiometry.

(Refining:) The same counter current extractor was used with double refining solvent: 10% sulphuric acid was metered at the middle in a ratio of S:F=15:1, followed by metering distilled water at the head of the column at a similar rate. The upper raffinate stream consisted of the converted, refined methyl ester, while the lower phase was discarded.

(Solvent removal): The raffinate solvent was freed of hexane in a Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	31.5	4.52
Acid number, mgKOH/g	1.8	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	(yield) 97.6*	95*
Iodine number	124	128	125

*based on raffinate input

Example 8

(Pretreatment:) 5000 g of partially refined sunflower oil were mixed with n-hexane (1550 g) in a ratio of 4:1 [g:g] and transferred into the feed tank of the 2 m high glass counter current extractor packed with Raschig rings and Amberlist 15 ion exchange resin. Methanol was metered into the column at the top, while the raffinate-hexane mixture was added at the bottom. The column was thermostated to 60°C. The solvent (reagent) to feed (substrate) ratio was maintained at 1:8 [g:g]. The interphase was controlled at the bottom of the column by conductivity signal and solenoid valve. Raffinate stream was collected at the top of the column; the extract phase at the bottom.

(Transesterification:) The counter current apparatus was 3.2 m in height. The transesterification was carried out similarly to example 5.

(Refining:) A 2 m high counter current extractor was used for refining solvent similarly to example 5

(Hydro-Isomerisation:) 250 g of the refined stream was transferred into a Parr type reactor and 0.5 g of Engelhard Ni 5256 catalyst was added. The reactor was pressurized to 15 bar by the use of hydrogen. The entire system was brought to 120°C under continuous stirring for 15 minutes. Upon completion, the reactor

was immediately cooled to room temperature under a stream of tap water and depressurized.

(Solvent removal): The raffinate solvent was freed of hexane in a Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified	Hydrogenated
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	27.8	4.37	4.22
Acid number, mgKOH/g	1.8	0.2	<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	(yield) 99.3	98.2	97.6
Iodine number	124	117	119	116

Example 9

(Pretreatment:) 250 g of partially refined sunflower oil was mixed with 75 g of n-hexane and placed in a Parr type reactor. 2.5 g of commercially available Amberlist 15 ion exchange resin and 10 g of methanol were added to the system. The reactor was pressurized to 15 bar by the use of nitrogen. The entire system was brought to 80°C under continuous stirring for 30 minutes. Upon completion, the reactor was immediately cooled to room temperature under a stream of tap water and depressurized, then

transferred to separatory funnel. The procedure was duplicated for producing a sample for analysis.

(Transesterification:) The upper phase of the separated mixture was transferred back into the Parr type reactor. Large pore size zeolite was prepared to confer anionic exchange character and 3 g of the dried anion exchange resin was added to the reactor, together with 25 g of methanol. The system was pressurized with hydrogen to 15 bar and the temperature raised to 110 °C. The stirring was maintained for 30 minutes; the system was then allowed to stand at this temperature for an additional 30 minutes without stirring. The system was cooled down and depressurized.

(Refining:) The 30°C the reaction mixture was transferred through a paper filter into a separatory funnel, in which almost instantaneously two distinct phases formed. After leaving to stand still for 30 minutes, the lower phase was discarded. The upper phase was washed with 50 g of 10% sulphuric acid, followed by 50 g of distilled water, with separation of the water phase in between the two operations. The lower phases were discarded. The upper phase was subjected to distillation to remove the solvent hexane.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	29.4	4.42
Acid number, mgKOH/g	1.8	0.11	<0.1
Conversion, %	n.a.	3.7	98.8
Iodine number	124	125	118

Example 10

(Pretreatment:) 5000 g of partially refined sunflower oil were mixed with 1550 g n-hexane in a ratio of 4:1 [g:g] and transferred into the feed tank of a 2 m high glass counter current extractor packed with Raschig rings and Amberlist 15 ion exchange resin. Methanol with 5% sulphuric acid content was metered into the column at the top, while the raffinate-hexane mixture was added at the bottom. The column was thermostated to 60°C. The solvent (reagent) to feed (substrate) ratio was maintained at 1:8 [g:g]. The interphase was controlled at the bottom of the column by conductivity signal and solenoid valve. Raffinate stream was collected at the top of the column; the extract phase at the bottom.

(Transesterification:) The counter current apparatus was 3.2 m in height. The transesterification was carried out similarly to

example 5.

(Refining:) A 2 m high counter current extractor was used for refining solvent similarly to example 5.

(Solvent removal): The raffinate solvent was freed of hexane in a Dean Stark distillation apparatus.

Transesterification performance:

	Feedstock	Raffinate	Transesterified
Viscosity at 40°C, mm ² /s	34.3	14.3	4.22
Acid number, mgKOH/g	1.8	0<0.1	<0.1
Conversion, %	n.a.	42	98.2
Iodine number	124	123	119

Claims

1. A method for producing diesel grade fuel of plant origin by transesterifying a refined vegetable oil with a charge of a C1-C4 alcohol in the presence of a catalyst and at least 0.2 parts by volume, related to unit volume of refined vegetable oil, of an aliphatic hydrocarbon solvent with a boiling point of -42°C to 200°C , comprising mixing the oil, alcohol, catalyst and solvent in a single reaction vessel under homogeneous conditions which promote transesterification to 95-98% completion and which suppress reverse glycerolysis, without stopping transesterification to remove by-product polar glycerol, and without subjecting the oil/fuel mixture to a further transesterification step with a fresh charge of alcohol and catalyst.

2. A method as claimed in claim 1 comprising feeding the refined vegetable oil, the alcohol, the catalyst and the aliphatic hydrocarbon solvent into a reaction vessel and mixing for a predetermined period of time under controlled shear conditions, stopping the mixing and leaving the mixture to stand for a predetermined period of time without further stirring whereby the mixture separates into two phases, and continuing transesterification in an upper apolar phase until 95-98% conversion is achieved.

3. A method as claimed in claim 1 comprising feeding the refined vegetable oil mixed with the aliphatic solvent into a lower zone of a counter current packed column apparatus, feeding the alcohol and catalyst into at least one higher zone of the column, transesterifying the refined vegetable oil to 95-98%

conversion and withdrawing converted oil product from a top zone of the column.

4. A method as claimed in any preceding claim wherein 0.3-1 parts by volume of aliphatic hydrocarbon solvent is used per unit volume of refined vegetable oil.

5. A method as claimed in claim 4 wherein 0.4-0.7 parts by volume of aliphatic hydrocarbon solvent is used per unit volume of refined vegetable oil.

6. A method as claimed in any preceding claim wherein 1.05 to 2.0 parts by volume of reactant alcohol are used per unit volume of refined vegetable oil.

7. A method as claimed in claim 6 wherein 1.1 to 1.5 parts by volume of reactant alcohol are used per unit volume of refined vegetable oil.

8. A method as claimed in any preceding claim wherein the aliphatic hydrocarbon solvent is a substance with a boiling point of 60-180°C or a mixture of such substances.

9. A method as claimed in any preceding claim wherein the aliphatic hydrocarbon solvent is a mineral oil cut of low aromatic content with a boiling range of 60-100°C.

10. A method as claimed in any one of claims 1 to 8 wherein the aliphatic hydrocarbon solvent is a mineral oil cut of low aromatic content with a boiling range of 100-140°C.

11. A method as claimed in any one of claims 1 to 8 wherein the aliphatic hydrocarbon solvent is a mineral oil cut of low aromatic content with a boiling range of 140-180°C.

12. A method as claimed in any preceding claim wherein transesterification is performed at a temperature of 60-140°C under a pressure sufficient to maintain the C1-C4 alcohol in the liquid state.

13. A method as claimed in claim 12 wherein the temperature range is 95-115°C.

14. A method as claimed in any preceding claim wherein the C1-C4 alcohol is methanol.

15. A method as claimed in any preceding claim wherein the refined vegetable oil is obtained by thoroughly admixing unit volume of a non-refined vegetable oil with at least 0.2 parts by volume of an aliphatic hydrocarbon solvent with a boiling point of -42°C to 200°C with 0.07-0.2 parts by volume of aqueous glycerol comprising 5-40 % by volume of water, allowing the mixture to settle to form a lower polar phase and an upper apolar phase and removing said lower polar phase to leave refined vegetable oil and aliphatic hydrocarbon solvent.

16. A method as claimed in any one of claims 1 to 14 wherein the refined vegetable oil is obtained by feeding partially refined vegetable oil mixed with an aliphatic hydrocarbon solvent having a boiling point in the range from -42°C to 200°C into a lower zone of a counter current packed column apparatus, and feeding

an alcohol into at least one higher zone of column, allowing the feed streams to interact, and collecting the raffinates stream at the top of the column.

17. A method as claimed in claim 16 wherein the column packing includes an ion exchange resin.

18. A method as claimed in claim 17 wherein the alcohol stream includes a catalyst.

19. A method as claimed in claim 16 wherein the alcohol is glycerol.

20. A method as claimed in any preceding claim wherein water introduced during refining operations is removed by subjecting the biofuel phase to azeotropic distillation in the presence of the aliphatic hydrocarbon solvent.

21. A method for producing diesel grade fuel of plant origin by transesterification substantially as described herein with reference to the examples.

22. A method for producing diesel grade fuel of plant origin by transesterification substantially as described herein with reference to the drawings.

Figure 1

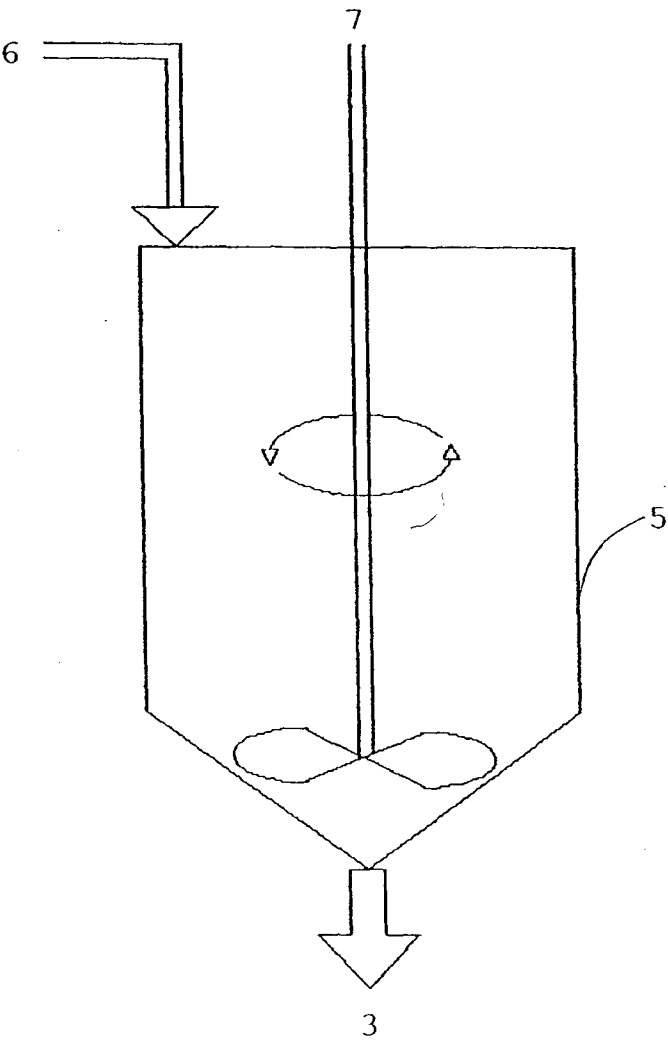
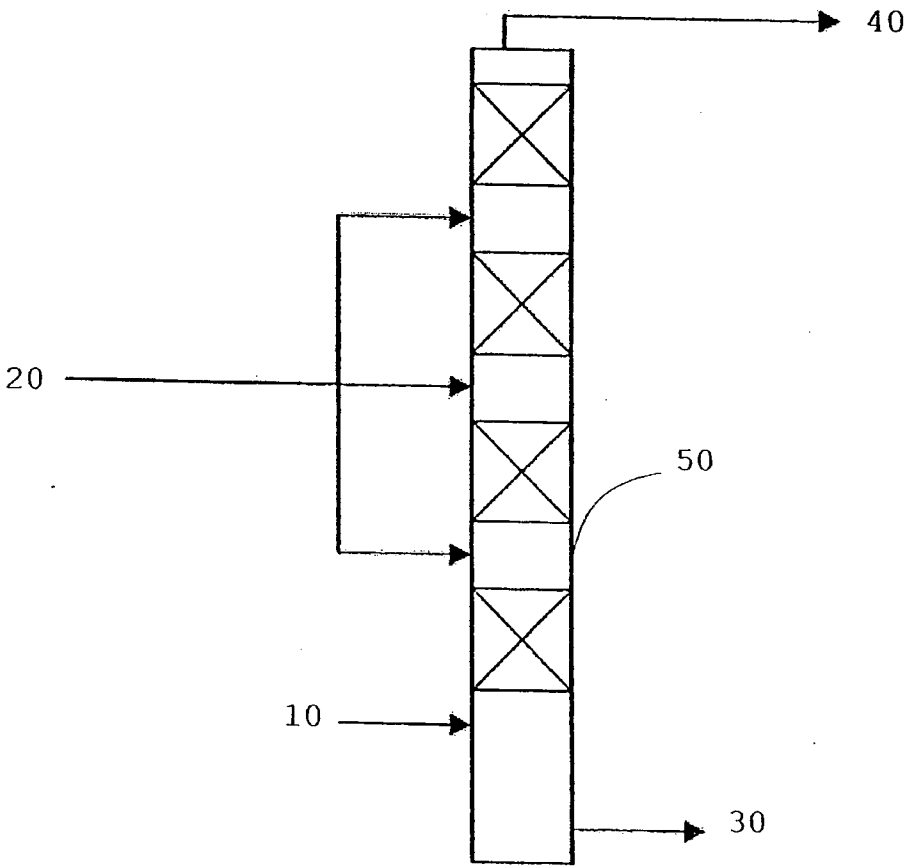


Figure 2

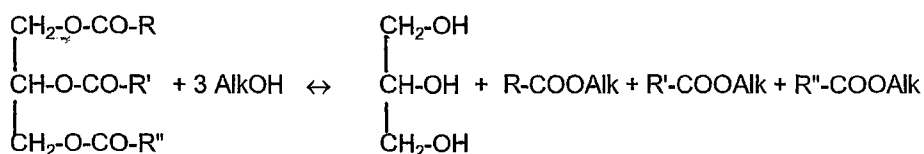


TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES

La presente invención se refiere a procedimientos mejorados para la transesterificación de aceites vegetales y triglicéridos relacionados y, de forma particular, a procedimientos mejorados para la producción de combustible de calidad diésel de origen vegetal, en la actualidad denominado frecuentemente como combustible biodiésel o simplemente biodiésel, mediante transesterificación de aceites vegetales con alcoholes de peso molecular bajo, presentando los alcoholes de forma típica de 1 a 4 átomos de carbono.

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

La transesterificación de aceites vegetales con un alcohol tiene lugar mediante una reacción de equilibrio reversible de acuerdo con el esquema:



En las anteriores fórmulas R, R' y R'' representan los restos hidrocarbilo de los constituyentes de ácido graso de aceites vegetales y Alk es un grupo alquilo C1-C4. Como se muestra en el esquema anterior, el glicerol se forma como un subproducto en la reacción junto con los ésteres metílicos de ácido graso de utilidad como combustible. El equilibrio se puede desplazar hacia la formación de los ésteres alquílicos de ácido graso requeridos aumentando la

cantidad del reactante alcohol y/o eliminando el subproducto glicerol. La transesterificación se lleva a cabo normalmente en presencia de un catalizador. Normalmente se usan bases como catalizadores (lo más frecuentemente hidróxido de potasio); se usan menos frecuentemente catalizadores ácidos. El alcohol usado más frecuentemente es metanol.

El procedimiento clásico para la transesterificación de aceites vegetales con metanol y para la producción de combustible biodiésel se describe en diversas patentes de Estados Unidos previas. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos nº 2.360.844 de Bradshaw y col. describe un procedimiento que comprende hacer reaccionar un glicérido bruto con un alcohol de no más de 4 átomos de carbono en condiciones sustancialmente anhidras en presencia de base de metal alcalino suficiente para neutralizar los ácidos libres en el glicérido y mantener la solución alcalina a amarillo Clayton.

Se añade ácido a la mezcla de ésteres alquílicos en una cantidad suficiente para descomponer los jabones formados. Se separa la glicerina, se recuperan los ésteres monoalquílicos de los ácidos grasos contenidos en el glicérido y luego se saponifican. La patente de Estados Unidos nº 2.383.632 de Trent describe un procedimiento para la alcoholólisis de glicéridos grasos que comprende hacer reaccionar los glicéridos grasos con un alcohol monohídrico de bajo peso molecular para producir un cuerpo de líquido que contiene ésteres de ácidos grasos del glicérido con el alcohol, glicerina y alcohol no reaccionado, volatilizar el alcohol no reaccionado del cuerpo de líquido, y separar los ésteres de la glicerina. La patente de Estados Unidos nº 2.383.633, también de Trent, describe un procedimiento muy similar que comprende hacer reaccionar un glicérido graso con un alcohol monohídrico que tiene de uno a

aproximadamente seis átomos de carbono por molécula en presencia de un catalizador de alcoholólisis alcalino para producir un cuerpo de líquido que contiene ésteres del alcohol con ácidos grasos, glicerina y alcohol no reaccionado, volatilizar el alcohol no reaccionado del cuerpo de líquido, 5 acidificar el residuo del cuerpo de líquido, y separar los ésteres de la glicerina.

Este procedimiento clásico se ha seguido en general hasta hoy en día con algunas modificaciones menores, para la producción a escala industrial de biodiésel. De forma típica, se hace reaccionar el aceite vegetal con metanol en presencia de catalizador de hidróxido de potasio durante al menos media hora 10 a una temperatura por debajo del punto de ebullición del metanol (normalmente a 65° C). Debido a que el metanol y el aceite vegetal tienen sólo miscibilidad limitada uno en el otro, la mezcla de reacción bifásica se agita de forma intensiva y/o se usan catalizadores de transferencia de fase con el fin de acelerar la reacción. El glicerol, que se genera como un subproducto, se 15 acumula en la fase polar (metanol) y, de acuerdo con la naturaleza del equilibrio de la reacción, es proclive a reconvertir los ésteres metílicos de ácido graso ya producidos en ésteres glicéridos. El catalizador de transferencia de fase, en caso que esté presente, también ayuda en este proceso de reconversión. Por tanto, no se puede alcanzar la conversión completa del 20 aceite vegetal. Cuando la mezcla de reacción está próxima al equilibrio, lo que corresponde a una conversión de aproximadamente 80%, se deja sedimentar la mezcla durante aproximadamente 12 a 24 horas. Después de esto se retira la fase polar inferior (que comprende glicerol junto con la parte principal del metanol usado en exceso), y se repite la reacción con la fase apolar superior 25 usando alcohol y catalizador recién mezclados. Después de esta segunda

etapa, se separa de nuevo la fase apolar superior (fase de combustible), se somete a destilación para eliminar una parte mayoritaria del metanol contenido en la misma, se lava con ácido sulfúrico acuoso para eliminar el hidróxido de potasio y evitar la emulsificación, se lava de nuevo con agua, se seca y se filtra. Esta última serie de operaciones constituye el refinamiento del combustible biodiésel. Si se desea se añaden al combustible de biodiésel resultante aditivos de mejora de la calidad, particularmente aditivos para mejorar la resistencia al frío.

Las principales desventajas del procedimiento anterior son como siguen: debido a la mezcla bifásica, la reacción requiere para que tenga lugar un periodo prologando de tiempo y una agitación con intenso consumo de energía; la separación de la fase que contiene el subproducto glicerol es difícil y lleva mucho tiempo; el metanol necesita ser usado en un gran exceso respecto a la cantidad estequiométrica con el fin de desplazar la reacción hacia la formación del producto requerido; la mayor parte del metanol no reaccionado aparece en la fase de glicerol desde la que no se puede recuperar de un modo económico a menos que se emplee capacidad operacional aceptable.

En un documento de estudio de la mejora del potencial de producción de combustible biodiésel mediante transesterificación D. Darnoko y M. Cheryan: JAOCS 77, 1269-1272 (Diciembre, 2000)), los autores citan como desventajas adicionales que el procedimiento requiere volúmenes grandes de reactor y ciclos de arranque/parada repetidos dando lugar a aumentos de inversiones de inmovilizado y laborales y reduciendo la eficiencia de producción. Adicionalmente la calidad del producto puede variar de un lote a

otro.

De acuerdo con la patente de Estados Unidos nº 5.520.708 de Johnson y col. y la patente de Estados Unidos nº 6.015.444 de Craft y col., el tiempo requerido para la transesterificación y separación de fase se reduce llevando a

5 cabo la reacción en una disposición de un mezclador estático, un intercambiador de calor, un homogenizador y un recipiente de sedimentación más que usando un recipiente de reacción convencional equipado con un agitador. El mezclador estático usado en este procedimiento, al igual que todos los mezcladores estáticos, no contiene elementos móviles para la mezcla de

10 los reactantes. En su lugar, sirve un flujo turbulento para mezclar los reactantes de forma intensiva, generado por medios de ruptura de flujo (tales como deflectores, aletas, bobinas etc.) montados dentro del mezclador o mediante un empaquetamiento dentro del mezclador. Se pasan a través del mezclador estático aceite vegetal, alcohol (lo más frecuentemente metanol) y

15 catalizador, se calienta la corriente dispersada resultante hasta la temperatura de reacción en el intercambiador de calor, después de esto se somete la mezcla a un gran esfuerzo de cizalla en el homogenizador para formar una emulsión, y se pasa la emulsión al recipiente de sedimentación donde no se aplica más agitación. La longevidad de la emulsión formada en el

20 homogenizador permite que la transesterificación tenga lugar hasta la conversión de equilibrio antes que la emulsión se segregue en el sedimentador. Si bien se puede conseguir una reducción significativa en el requerimiento de tiempo con este procedimiento, es desventajoso que se necesite usar un homogenizador con gran consumo de energía. De nuevo,

25 este procedimiento no permite que se obtenga una conversión mayor que el

valor de equilibrio en una única etapa. Por tanto, con el fin de conseguir la conversión de 95-98% requerida para obtener un producto con viscosidad apropiada, la fase apolar tiene que ser aislada de la fase polar y hacerse reaccionar una vez más. Además el alcohol tiene que usarse en un gran
5 exceso de modo que este procedimiento es inaceptable para la producción a escala industrial.

De acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE 4209779 C1, la conversión requerida de aproximadamente 98% se consigue llevando a cabo la transesterificación en una columna dividida en zonas de reacción y
10 zonas de separación, estando seguida cada zona de reacción por una zona de separación. Se alimentan aceite vegetal, alcohol y catalizador a la primera zona de reacción. Luego, después de un periodo de tiempo prescrito se alimenta la mezcla resultante a la primera zona de separación para la eliminación de glicerol mediante centrifugación. La mezcla libre de glicerol
15 resultante se alimenta luego a la segunda zona de reacción, y se repiten las etapas de reacción/separación anteriores en serie hasta que se consiga la conversión requerida. Una ventaja importante de este procedimiento es que se puede llevar a cabo también como una operación en continuo, debido a que la etapa de sedimentación que implica consumo de tiempo es sustituida por una
20 separación centrífuga mucho más rápida. Sin embargo, esta ventaja es más que superada por la extremadamente elevada inversión en instalación y elevados costes de operación y mantenimiento, que hacen que el procedimiento sea demasiado caro de adoptar. Por lo tanto este procedimiento no se aplica en plantas con una capacidad inferior a 100.000 toneladas/año.
25 Como una desventaja más este procedimiento no se puede aplicar para la

transesterificación de aceites vegetales que contienen más del 2% de ácidos grasos libres.

Con el fin de evitar las desventajas asociadas a las reacciones heterogéneas, de forma particular con el fin de reducir el tiempo de reacción y la demanda de energía de la agitación, se ha sugerido también la transesterificación de aceites vegetales con alcohol en condiciones de reacción homogéneas [www.bioxcorp.com. en lo referente a *Production of a cost-competitive biodiesel fuel alternative to petroleum diesel*, en *Environmental Science & Engineering*, Mayo 2001]. De acuerdo con este estudio, se ha usado un disolvente polar que tiene buena solubilidad tanto en alcohol polar como en el aceite vegetal apolar (tal como tetrahidrofurano o N-metil-2-pirrolidinona) como el medio de reacción. Sin embargo, tal procedimiento requiere etapas de separación muy complicadas y que consumen energía para el procesamiento de la mezcla de reacción final, lo que socava las ventajas que resultan del uso de una mezcla homogénea. A saber, debido a un cambio en las condiciones de fase, tras la transesterificación el disolvente polar se distribuye entre la fase de biodiésel con mayor polaridad y la fase de glicerol con mayor polaridad y se debería eliminar de ambas fases. Las desventajas que resultan de la naturaleza del equilibrio de la reacción no se pueden evitar con este procedimiento, ya que el glicerol está presente de forma continua en un estado reactivo en la mezcla de reacción durante la transesterificación. Por tanto, este procedimiento asistido por disolvente se ha usado sólo a la escala industrial para fines demostrativos.

Publicaciones relacionadas con la producción de combustible biodiésel establecen que la transesterificación eficiente, que es imperativa para la

obtención de un producto con la calidad requerida, requiere el uso de aceite vegetal refinado como sustancia de partida. Esto procede particularmente cuando el aceite vegetal es un producto residual, tal como un aceite de fritura agotado. Sin embargo no se ha descrito procedimiento específico alguno para el refinado de aceites vegetales en publicaciones relacionadas con la producción de combustible biodiésel. De acuerdo con las técnicas conocidas para la producción de productos de calidad alimentaria los aceites vegetales se refinan mediante tratamiento de los mismos con agua para eliminar fosfolípidos hidratables y con ácidos, como ácido fosfórico o ácido cítrico, para eliminar fosfolípidos no hidratables [Hoffman, G.: Chemistry and technology of edible oils and fats and their high fat products, Academic Press, Londres; Toronto, 1989]. Los aceites vegetales refinados resultantes (conocidos en tecnología de los alimentos como "aceites desgomados") son sustancias de partida adecuadas para la producción de combustible biodiésel. Para que la transesterificación tenga lugar en una fase heterogénea, es una ventaja que tales aceites vegetales refinados (desgomados) contengan una serie de componentes minoritarios con algunas propiedades tensioactivas. En los procedimientos de las patentes de Estados Unidos números 5.520.708 y 6.015.444 citadas anteriormente, se utilizan justamente estos componentes de aceite vegetal para formar una emulsión. Al mismo tiempo las dificultades que surgen en la separación de la fase apolar que comprende sustancias transesterificadas de la fase polar que comprende subproducto glicerol se pueden atribuir a la presencia de estos componentes.

La patente de Estados Unidos nº 5.424.467 de Bam y col. describe un procedimiento para la purificación de ésteres de alcohol obtenidos mediante

transesterificación de aceites vegetales y grasas animales. Después de alcanzar el equilibrio para la transesterificación se lleva a cabo una etapa de separación para separar una primera fase que contiene el éster de alcohol, alcohol no reaccionado y catalizador de una segunda fase que incluye el subproducto glicerol, alcohol no reaccionado y catalizador. El glicerol se separa luego del alcohol no reaccionado y catalizador y se trata luego la primera fase con el glicerol aislado que elimina más alcohol no reaccionado y catalizador del éster de alcohol requerido.

Myojo y col, en la patente de Estados Unidos nº 5.219.733, describen un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido graso, en el que se hacen reaccionar un componente seleccionado del grupo constituido por esteroides y alcoholes alifáticos ramificados primarios o secundarios que tienen de 14 a 32 átomos de carbono, y un componente seleccionado del grupo constituido por ácidos grasos y ésteres de ácido graso con un enzima seleccionado del grupo constituido por lipasa y colesterol esterasa (o con el enzima seleccionado en una forma inmovilizada), en un medio acuoso o un disolvente orgánico que contiene agua para preparar un éster de ácido graso del esteroide o alcohol alifático.

La patente de Estados Unidos nº 6.697.986 de Haas describe un procedimiento de producción de biocombustibles llevando a cabo la transesterificación enzimática de materiales que contienen ácido graso directamente en combustibles de automoción.

Se describe un procedimiento catalizado por ácido para la producción de biocombustible adecuado para combustión en motores diésel en la patente de Estados Unidos nº 4.695.411 de Stern y col. Este procedimiento

comprende: una primera etapa de transesterificación ácida en la presencia de al menos un monoalcohol alifático, lineal o ramificado de 1 a 5 átomos de carbono, constituido al menos parcialmente por alcohol etílico hidratado que contiene de 1 a 60% en peso de agua, dicha etapa conduce a la formación de una fase que contiene principalmente ésteres etílicos tras eliminación de la fase de glicerol producido; una segunda etapa en la que la acidez libre inicial o la formada durante la primera etapa en la fase que contiene los ésteres se reduce hasta un valor al menos igual a aproximadamente 2%; y una tercera etapa de transesterificación básica de la fase que resulta de la etapa B, en presencia de al menos un monoalcohol alifático, lineal o ramificado de 1 a 5 átomos de carbono, con la recuperación de la composición de éster así formado.

El procedimiento descrito en la patente de Estados Unidos nº 5.345.878 de Connemann y col. incluye las etapas de: a) introducir una mezcla de fase de aceite, alcohol y catalizador a temperatura de reacción en la parte superior de una primera columna del reactor, a una velocidad de flujo que es inferior que la velocidad de bajada de la glicerina separada de la mezcla de reacción; b) paso de la mezcla de reacción a un segundo reactor para transesterificación adicional; c) liberación de la mezcla de reacción así obtenida de glicerina en una fase de separación inicial mediante un lavado breve; d) paso de la mezcla de reacción a un tercer reactor con adición de más alcohol y catalizador, y a una velocidad de flujo acorde a la primera etapa del procedimiento; e) transesterificación adicional de la mezcla de reacción; f) liberación del producto de reacción del metanol que quede, glicerina, jabones formados y catalizador en una segunda fase de separación, con adición de una solución tampón de

extracción acuosa, y g) liberación de la mezcla de reacción de alcoholes inferiores mediante destilación, lavado con extracción adecuada y soluciones de lavado, y secado.

La solicitud de patente internacional nº WO 2007/071046 divulga un
5 procedimiento para preparar ésteres alquílicos grasos, (biodiesel) que comprende transesterificar un aceite o grasa con una solución que comprende una base de litio y un alcohol alifático monohidroxilado para producir ésteres alquílicos grasos y glicerina alcalina de litio y utilizar la glicerina alcalina de litio para saponificar compuestos alquílicos grasos para producir glicerina y
10 jabones de litio; y opcionalmente separar la glicerina y los jabones de litio.

En la solicitud de patente internacional nº WO 2003/040081, Kovacs y col. describen un procedimiento para la producción de combustible de calidad diésel de origen vegetal usando un reactor de bucle en el que se transesterifica aceite vegetal refinado en una fase homogénea en presencia de al menos 0,2
15 partes en volumen, referido al volumen unidad de aceite vegetal refinado, de un disolvente hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de 40 a 200° C formando una mezcla que comprende una fase polar y una fase apolar. Si fuera necesario, es decir, cuando la alimentación de aceite vegetal refinado y la mezcla de reactivo han alcanzado el equilibrio por vez primera para
20 conseguir una tasa de conversión de aproximadamente 80%, la fase apolar que comprende el aceite vegetal no transesterificado, el disolvente hidrocarburo alifático y producto transesterificado, obtenidos tras eliminación de la fase polar separada que comprende subproducto glicerol, se hace reaccionar en una etapa adicional con un alcohol C1-C4 en presencia de un
25 catalizador hasta que se obtenga una conversión de transesterificación de 95-

98%. Se elimina la fase polar separada que comprende el subproducto glicerol, y se refina la fase apolar que comprende el combustible. Si se desea, al menos una porción del disolvente hidrocarburo alifático puede ser retenida en el producto.

5 La presente invención representa una mejora adicional frente al procedimiento anteriormente descrito de Kovacs y col., que usa el disolvente vehículo de hidrocarburo alifático. La mejora reside en llevar a cabo el procedimiento en varias etapas en un único recipiente de reactor, a la vez que se consigue la conversión requerida de 95-98% sin etapas de separación de
10 glicerol intermitentes que consumen tiempo. La mejora permite hacer ahorros significativos tanto de inversión en equipamiento de planta como de gasto operacional mediante uso más preciso de reactivos químicos, reactantes, menor requerimiento de energía y tiempos de reacción reducidos.

Se ha encontrado de forma sorprendente que la transesterificación de
15 aceite vegetal refinado en presencia de catalizador y un alcohol C1-C4 se puede llevar a cabo hasta completarse al 95-98% o más en un único reactor convencional que sirve como un sistema reactor/sedimentador combinado adquiriendo ventaja de las características de solubilidad dadas al sistema de reacción por la selección de un disolvente vehículo apolar. La mezcla de
20 reactante de alimentación de sustrato de aceite vegetal refinado, una carga de alcohol, catalizador y disolvente apolar se mezcla durante un periodo de tiempo predeterminado en el recipiente de reacción bajo condiciones controladas de esfuerzo de cizalla. Luego se deja reposar la mezcla durante un periodo de tiempo predeterminado sin más agitación. La mezcla se separa
25 rápidamente en dos fases, una fase polar inferior que contiene subproducto

glicerol y una fase apolar superior que contiene los ésteres de ácido graso deseados. La característica inesperada de este procedimiento es que, incluso en reposo, la reacción continúa avanzando hacia la producción de una mayor proporción de ésteres de ácido graso que lo que dictaría las consideraciones de equilibrio normales. Esto es debido a que la fase apolar retiene una proporción suficiente del alcohol y catalizador para transesterificación de sustrato de aceite vegetal no reaccionado cuando la agitación ya se ha detenido, no habiendo mezcla inversa significativa de la fase de glicerol debido a que el glicerol tiene una solubilidad mucho más limitada en la fase apolar. Incluso, el subproducto glicerol continúa separándose de la fase apolar cuando la reacción tiene lugar en la dirección deseada.

El disolvente apolar usado en este procedimiento es un hidrocarburo alifático (dicho término cubre n-alcanos, i-alcanos e hidrocarburos cicloalifático-alifáticos) que tienen un punto de ebullición de -42°C a 200°C o una mezcla de tales hidrocarburos, y se usa en una cantidad de al menos 0,2 partes en volumen referido al volumen unidad del aceite vegetal refinado de partida. Se prefiere particularmente que tenga bajo contenido en compuestos aromáticos (sustancialmente libre de compuestos aromáticos) para evitar la formación de lodo ácido en el caso de usar ácido sulfúrico como un catalizador.

La fase polar inferior que comprende subproducto glicerol es extraída y se puede someter a procesamiento adicional, por ejemplo, para recuperar cualquier alcohol y catalizador ocluidos. El glicerol se puede usar también en una etapa de refinado para tratar aceite vegetal no refinado en un procedimiento que se describirá con más detalle a continuación. La fase apolar que comprende el producto combustible deseado puede someterse a un

procedimiento de refinado.

En efecto, la mezcla para transesterificación permanece homogénea durante todo el curso de la reacción, lo que permite que la reacción avance rápidamente. Al mismo tiempo, cuando la reacción avanza, el glicerol se
5 acumula en una fase polar distinta, que se separa completamente de la fase apolar en un corto periodo de tiempo en reposo. Con una alimentación apropiada de la carga de alcohol, se puede conseguir también que se disuelva sólo una pequeña cantidad de alcohol en la fase polar. Por tanto, sólo se provoca una pequeña pérdida de alcohol con la eliminación de la fase polar, de
10 modo que la cantidad de alcohol requerida en la transesterificación se puede reducir de forma significativa.

En otra variante del procesamiento en recipiente único se lleva a cabo la transesterificación en un dispositivo en contracorriente único, en el que el sustrato de aceite vegetal refinado mezclado con un disolvente vehículo
15 alifático entra en el recipiente de reacción por un punto de alimentación inferior, mientras que el reactante alcohol y catalizador entran en el recipiente de reacción en un punto de alimentación superior o puntos de alimentación superiores. El subproducto glicerol de mayor peso específico forma una fase distinta y, con la formación de mayores gotas, cae al fondo del recipiente de
20 reacción desde donde es extraído. Los ésteres de ácido graso de peso específico relativamente inferior forman la fase continua que asciende y se puede extraer por la parte superior del recipiente de reacción.

Con una "carga" de alcohol se entiende una cantidad de alcohol efectiva para sufrir la transesterificación con el aceite vegetal en las relaciones
25 estequiométricas apropiadas – normalmente se usa un exceso del alcohol. En

la variante contracorriente de la invención se alimenta de forma típica la carga de alcohol al recipiente de reacción en un punto de alimentación inferior y se puede alimentar de forma continua. En la variante no en contracorriente del procedimiento de la invención, la carga de alcohol se puede alimentar al
5 recipiente de reacción en porciones, de modo que sólo llegue a disolverse una pequeña cantidad de alcohol en la fase polar formada principalmente por subproducto glicerol. De ahí que se entenderá que una carga de alcohol puede ser una corriente de alimentación continua de alcohol, un número de porciones de alcohol o una porción única de alcohol.

- 10 En cualquier esquema la transesterificación se puede llevar a cabo a una temperatura de 60 a 140° C, preferiblemente de 95 a 115° C, con una presión suficiente para mantener el alcohol/disolvente en el estado líquido. Se pueden aplicar cualquiera de los catalizadores convencionales que son de utilidad para la transesterificación en el procedimiento de la invención.
- 15 Hidróxido de potasio en un catalizador básico particularmente preferido. Ácido sulfúrico es un catalizador ácido particularmente preferido. De forma típica la presión puede ser de 100 a 400 kPa.

- El límite inferior de la cantidad del disolvente de hidrocarburo alifático es
20 un valor crítico. Se ha observado que la cantidad mínima de disolvente hidrocarburo alifático requerida para formar una fase homogénea en la transesterificación varía con la naturaleza del aceite vegetal de partida y con el procedimiento usado para refinar el aceite vegetal. Cuando se ha refinado el aceite vegetal de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación, puede
25 ser suficiente una proporción tan baja como 0,2 partes en volumen de

disolvente hidrocarburo alifático para formar una fase homogénea en la transesterificación de ciertos aceites vegetales. Por el contrario, cuando el aceite vegetal se ha refinado con otro procedimiento (por ejemplo, con un tratamiento ácido acuoso), la cantidad mínima de hidrocarburo alifático

5 requerida para formar una fase homogénea en la transesterificación puede ser mayor (normalmente de 0,3 a 0,4 partes en volumen, referido al volumen unidad del aceite vegetal refinado). La cantidad mínima requerida de disolvente de hidrocarburo alifático se puede determinar fácilmente de forma experimental. Cuando la cantidad del disolvente hidrocarburo alifático aumenta

10 por encima del límite inferior crítico, el tiempo requerido para la separación completa de la fase polar y apolar disminuye. Sin embargo, el límite superior de la cantidad del disolvente hidrocarburo alifático no es un factor decisivo, y depende principalmente de las consideraciones económicas. Se ha encontrado que no surgen ventajas particulares del aumento de la cantidad de disolvente

15 hidrocarburo alifático por encima de dos veces la cantidad del aceite vegetal refinado de partida. La relación en volumen de aceite vegetal refinado de partida al disolvente hidrocarburo alifático puede ser preferiblemente de 1:(0,2-1,5), más preferiblemente 1:(0,3-1), particularmente 1:(0,4-0,7).

Como disolventes de hidrocarburo alifático se pueden usar los alcanos

20 desde propano hasta octanos. Preferiblemente se pueden usar sustancias con puntos de ebullición de 60 a 180° C o mezclas de tales sustancias (cuando se usa una mezcla las figuras representan intervalos de puntos ebullición). Son particularmente preferibles fracciones de aceite mineral de bajo contenido en compuestos aromáticos con intervalos de puntos de ebullición de 60 a 100° C,

25 de 100 a 140° C y de 140 a 180° C.

La relación en volumen del aceite vegetal refinado de partida al reactante alcohol puede ser 1:(1,05-2,0), más preferiblemente 1:(1,1-1,5).

Se puede transformar aceite vegetal no refinado en el aceite vegetal refinado preferido para uso como el sustrato de partida en los procedimientos de la presente invención mediante tratamiento con glicerol acuoso y un disolvente hidrocarburo alifático que hierve de -42°C a 200°C y dejando que la mezcla sedimente. Más particularmente, el volumen unidad de aceite vegetal no refinado se mezcla completamente con al menos 0,2 partes en volumen (preferiblemente de 0,2 a 0,15, más preferiblemente de 0,3 a 1, particularmente de 0,4 a 0,7 partes en volumen) de un disolvente hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de -42°C a 200°C , preferiblemente de 60°C a 120°C , y con 0,07 a 0,2 partes en volumen (preferiblemente de 0,09 a 0,15 partes en volumen) de glicerol acuoso que comprende de 5 a 40% en volumen (preferiblemente de 10 a 20% en volumen) de agua. Se deja sedimentar la mezcla para formar una fase polar inferior y una fase apolar superior, y la fase apolar superior, que es una solución del aceite vegetal refinado en el disolvente hidrocarburo alifático se transfiere luego para transesterificación. Observar que la fase apolar superior es de hecho una solución de aceite vegetal refinado en el disolvente hidrocarburo alifático seleccionado para la reacción de transesterificación. Una ventaja particular de esta técnica de refinado se basa en el tratamiento del aceite en solución, exactamente por la misma razón que en transesterificación, por la que los compuestos polares son rechazados por el aceite en la fase de glicerol. Esto representa una mejora frente al pre-tratamiento con ácido sulfúrico de Kalicevskij de los años 30.

Usando este procedimiento de refinado se pueden eliminar del aceite vegetal impurezas y componentes que alteran la transesterificación y la separación subsiguiente de modo mucho más eficiente que con los procedimientos convencionales. Una ventaja particular del procedimiento de refinado de aceite vegetal descrito anteriormente es que se eliminan también componentes minoritarios con propiedades tensioactivas, que no se pueden eliminar del aceite vegetal usando refinado ácido acuoso convencional. Esto acelera adicionalmente la separación de las fases polar y apolar formadas en la transesterificación.

10 De forma alternativa el pretratamiento de aceites vegetales no refinados o parcialmente refinados se puede llevar a cabo alimentando el aceite vegetal y un disolvente hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de -40°C a 200°C en al menos una zona inferior de un equipo de columna empaquetada en contracorriente, alimentando un alcohol (preferiblemente un alcohol C1-C4) y, de forma opcional, un catalizador en al menos una zona superior de la columna y dejando interactuar las corrientes de alimentación. Se retira el producto de aceite refinado por una zona superior de la columna. La finalidad del pretratamiento es reducir el contenido en ácido graso libre y fosfatida de la alimentación de aceite vegetal.

20 Por ejemplo, si la corriente de alcohol es una corriente de glicerol (tal como una mezcla de glicerol y agua en el intervalo de proporción de 2:1 a 1:2, preferiblemente de 1,5:1 a 1:1,5), algunas de las fosfatidas son eliminadas debido a que son polares; los ácidos grasos libres se separan haciéndolos reaccionar con el exceso de alcalinidad de la corriente de glicerol dando jabón de potasio que se disolverá en la fase polar. De ahí que los refinados serán de

25

bajo contenido en ácidos grasos libres y de bajo contenido en fosfatidas.

De forma alternativa, el empaquetamiento de la columna puede incluir un catalizador de fase estacionaria. Por ejemplo, si el empaquetamiento de la columna incluye resina de intercambio iónico, tal como Amberlist 15, y el alcohol es metanol, los ácidos grasos libres se transforman en ésteres metílicos de ácido graso y, debido a la presencia del disolvente alifático polar, se desplaza el agua formada en el proceso de esterificación desde el medio de reacción a la fase polar y de ahí que no pueda participar en hidrólisis inversa de los ésteres. En este caso, la eliminación de fosfatida no es significativa.

10 Aún en otra variante, si el pretratamiento se lleva a cabo con metanol y ácido sulfúrico, se observa un doble efecto: se transforman ácidos grasos libres en ésteres metílicos de ácido graso y se hidratan algunas de las fosfatidas. Ambas fosfatidas, hidratadas y no hidratadas, son eliminadas por el ácido sulfúrico polar, que las extrae a la fase polar fuera de la fase no polar
15 que contiene el aceite vegetal así refinado y el disolvente hidrocarburo alifático.

Una ventaja importante adicional de los procedimientos de refinado descritos anteriormente es que no se introduce sustancia extraña alguna en el procedimiento, ya que el disolvente hidrocarburo alifático es el mismo que el usado como medio de reacción en la transesterificación, y el glicerol es el
20 subproducto formado en la transesterificación.

Una ventaja adicional del presente procedimiento es que técnicas de extracción de aceite vegetal convencionales usan hexano, que no necesita ser separado en destilación de consumo intensivo en energía, pero que en su lugar se puede transferir como un co-disolvente con el aceite vegetal a las fase
25 de refinado y transesterificación. El reciclado del disolvente se puede posponer

entonces hasta después de la transesterificación, de modo que es posible mayor economía.

Se describirán ahora procedimientos particularmente preferidos a título de ejemplo sólo con referencia a los dibujos en los que:

5 la figura 1 es una vista esquemática de un recipiente de reacción agitado simple para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con una realización de la invención;

10 la figura 2 es un diagrama de flujo de proceso que muestra una disposición de columna empaquetada para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con una realización alternativa de la invención.

En una primera realización preferida se lleva a cabo la transesterificación en un recipiente de reacción 5 equipado con medios de agitador 7 de acuerdo con el siguiente esquema: el disolvente hidrocarburo alifático, el aceite vegetal refinado (o una solución formada previamente del mismo, por ejemplo, la fase apolar superior obtenida de una etapa de refinado tal como la descrita anteriormente)), el alcohol y el catalizador (o una solución formada previamente del mismo) se introducen en el recipiente de reactor en un punto mostrado por la flecha 6, y se agita la mezcla a la temperatura de reacción prescrita. Cuando la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, la temperatura de reacción no debe superar el punto de ebullición del alcohol. Sin embargo, la reacción se puede llevar a cabo también a temperaturas mayores a presión superatmosférica, procurando que el alcohol quede en estado líquido. La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de 60 a 140° C con una presión de 100 a 4000 kPa. Aplicando temperatura elevada a presión superatmosférica, la velocidad de reacción se puede aumentar adicionalmente.

15

20

25

- Cuando la reacción de transesterificación ha alcanzado el estado estacionario (equilibrio), se detiene el calentamiento y la agitación, se reduce la presión hasta presión atmosférica si fuese necesario, y se deja que las fases se separen. Se ha observado que el estado estacionario se establece en un corto periodo de tiempo (a veces incluso en 10 minutos), y la separación de las fases es también rápida (la separación completa tiene lugar a veces también en 10 minutos). Se deja reposar los contenidos del reactor sin agitar durante un periodo de tiempo predeterminado adicional, durante el cual la reacción continúa en la fase apolar superior hacia la dirección de producir más éster de ácido graso y subproducto glicerol que pasa rápidamente a la fase polar inferior. En consecuencia, el glicerol no está disponible para la reacción inversa. Esto ayuda a conducir la reacción en la dirección de avance deseada. Tras el periodo predeterminado de reposo, es decir, sin agitación, se alcanza la conversión de 95-98% deseada.
- 15 La fase polar inferior, constituida principalmente por glicerol junto con una pequeña cantidad de alcohol se retira como se indica con la flecha 3, y se puede someter a operaciones de procesamiento de glicerol conocidas si se desea.
- 20 El alcohol y catalizador se pueden introducir en el recipiente del reactor en porciones tales que en la fase inicial de transesterificación la mezcla en el recipiente del reactor contenga el alcohol sólo en una cantidad estequiométrica o inferior, y la cantidad de alcohol añadido se aumenta por encima del valor estequiométrico sólo cuando se haya alcanzado ya una conversión relativamente alta (preferiblemente superior al 80%).
- 25 Se debería observar que la continuidad de la reacción en la dirección de

avance en ausencia de agitación es lo más sorprendente ya que previamente se creía que la reacción de transesterificación no tendría lugar tras la separación de fase, o si tuviese lugar, sólo de forma muy lenta.

Sin embargo se reconoce ahora que la reacción continúa a una
5 velocidad apreciable incluso tras la separación de fase. Incluso el tiempo total para los periodos de mezcla y sedimentación en la presente invención es más corto que la etapa de mezcla de la primera fase de la práctica industrial estándar. Como consecuencia de la separación continua de glicerol de la fase apolar en reposo, la reacción de transesterificación se desplaza hacia la
10 formación de los ésteres de alquilo de ácido graso requeridos, y se puede alcanzar la conversión requerida de 95-98% sin detener la transesterificación, separando las fases y repitiendo la transesterificación en una etapa adicional en la fase superior polar. No se requiere exceso de alcohol significativo para obtener conversión de 95-98%. Una ventaja adicional importante de este
15 procedimiento es que se puede llevar a cabo en un equipo muy simple.

Si se desea una porción del glicerol se puede reciclar en una etapa de refinado de aceite vegetal tras mezclarla con la cantidad requerida de agua. Además si se usa en la transesterificación un aceite vegetal refinado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, la pureza de la fase de
20 glicerol resultante es mayor que la que se puede obtener mediante procedimientos convencionales. Por tanto su procesamiento adicional es más fácil. Esto es una ventaja adicional del procedimiento de la invención.

La fase apolar superior obtenida al final de la transesterificación, que comprende el combustible biodiésel requerido, se somete luego a operaciones
25 de refinado. Se pueden aplicar etapas convencionales de refinado. El

disolvente hidrocarburo alifático se puede eliminar también tras refinado. Sin embargo, en algunos casos, particularmente cuando se han aplicado fracciones de aceite mineral alifático con intervalos de puntos de ebullición superiores, se prefiere retener el menos una porción del disolvente hidrocarburo alifático en el producto de combustible biodiésel, debido a que estos componentes mejoran la calidad del combustible (por ejemplo, aumenta su índice de cetano y reduce su índice de yodo).

En una segunda realización preferida, se consigue una operación verdaderamente continua usando operación en contracorriente en una columna empaquetada 50 como se ilustra en la figura 2. El empaquetamiento puede ser, por ejemplo, anillos Raschig de vidrio o de cerámica – el empaquetamiento ferroso se humectaría con el aceite pero no con otros constituyentes de la mezcla de reacción, mientras que el empaquetamiento inox no se humectaría con ninguno de los constituyentes presentes.

El aceite vegetal que se va a transformar y hexano como el disolvente vehículo se pre-mezclan y se alimentan al fondo de la columna como se indica con la flecha 10. El alcohol reactante en este ejemplo es metanol, en el que está disuelto catalizador hidróxido de potasio. La solución de catalizador metanólica se introduce en la columna en los tres puntos superiores representados con la flecha 20. La fase de aceite/hexano que es ligera asciende por la columna, tomando algo de metanol con ella. La reacción de transesterificación reversible se desplaza hacia la dirección de avance deseada con eliminación instantánea de glicerol cuando este es liberado de la estructura del triglicérido. Esta condición se cumple con separación de fase eficiente de las fases de aceite y glicerol debido a la baja solubilidad del

glicerol en hexano. Debido a que no hay retromezcla significativa de la fase de glicerol, la reacción inversa de glicerólisis FAME en triglicérido y metanol es despreciable dentro de la fase aceite/hexano.

Estas condiciones tienen lugar en el esquema de contacto en
5 contracorriente descrito aquí, en el que la fase de aceite forma la fase continua y el glicerol la fase dispersada. La alimentación refinada entra en el reactor y asciende contra las gotas de glicerol en caída. El metanol (reactivo) y el catalizador se añaden a lo largo del flujo ascendente de la alimentación (sustrato). La parte principal del reactivo se disuelve en la fase de aceite y una
10 parte minoritaria en los glóbulos dispersos. En la fase de aceite tiene lugar la reacción de avance; el subproducto glicerol de la reacción es inmisible en la mezcla de aceite vegetal, biodiésel y hexano y por tanto es desplazado formando glóbulos que descienden por la columna.

El biodiésel bruto abandona la cabeza de la columna como una
15 corriente de refinado continua como se indica con la flecha 40. El glicerol se puede extraer del fondo de la columna como se indica con la flecha 30.

El esquema en contracorriente descrito aquí combina de forma efectiva recipiente de reacción y unidad de separación en un mismo equipo.

La operación verdaderamente continua reduce drásticamente el
20 volumen de productos químicos en el procedimiento de la invención. La manipulación de volúmenes más pequeños también contribuye a una reducción en el peligro y riesgo de contaminación, y hace que sea más fácil satisfacer los requerimientos de salud y seguridad.

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

El uso de columnas empaquetadas puede ser adoptado también en otras partes del procedimiento general para producción de biodiésel, además de la etapa de transesterificación. Por ejemplo, el metanol en exceso en la fase de reacción viaja con la fase de hexano/biodiésel a la parte superior de la

5 columna de transesterificación y no necesita ser eliminado desde el biodiésel. Esto se puede llevar a cabo en una columna empaquetada donde la fase de combustible diésel está en contacto primero con ácido para neutralizar el catalizador y luego con agua para extraer el metanol del biodiésel. Se puede usar también una columna empaquetada para la preparación de la

10 alimentación o etapa de refinado descrita previamente, en la que se pone en contacto alimentación de aceite/hexano con glicerol de la columna de transesterificación y el agua ácida para eliminar los ácidos grasos libres y jabones del aceite vegetal fuente.

Se puede eliminar hexano del biodiésel en una columna de destilación,

15 donde este se separa por ebullición junto con cualquier resto de agua dejando biodiésel limpio.

En función de los vehículos alifáticos particulares seleccionados, por ejemplo si el disolvente vehículo alifático tiene propiedades adecuadas tales como punto de inflamación por encima de 100° C, algo de disolvente puede

20 dejarse que quede en el biodiésel debido a que puede mejorar la calidad del combustible, por ejemplo, aumentado su índice de cetano y reduciendo su índice de yodo.

Se describe a continuación un procedimiento preferido de refinar el refinado tomado de la parte superior de la columna de transesterificación.

25 Se lava la fase de biodiésel con ácido sulfúrico acuoso diluido y luego

con agua. Se elimina el agua introducida con estas operaciones mediante destilación extractiva azeotrópica. Finalmente, si se desea, se separa por destilación el disolvente hidrocarburo alifático o una parte del mismo. La presencia del disolvente hidrocarburo alifático simplifica de forma considerable
5 la eliminación de agua durante el refinado. Se recicla metanol de la fase de glicerol/agua mediante destilación.

Para el refinado de la fase de glicerol inferior, se elimina cualquier alcohol introducido mediante destilación para reciclar y se elimina el catalizador usando un procedimiento que considere la naturaleza de cada
10 catalizador en cuestión. Por ejemplo, el catalizador hidróxido de potasio se puede eliminar como sulfato de potasio con tratamiento con ácido sulfúrico. Cuando se tenga que preparar glicerol puro, se pasa la fase polar a través de resinas de intercambio aniónico y catiónico. Si se ha introducido agua durante el refinado esta se puede eliminar de forma más eficiente mediante destilación
15 azeotrópica llevada a cabo en presencia del disolvente hidrocarburo alifático y subsiguiente eliminación de los residuos de disolvente por destilación.

Como se describió anteriormente, la presencia de disolvente hidrocarburo alifático facilita el refinado, también porque en su presencia tanto el glicerol como la fase de combustible se puede secar (deshidratar) mediante
20 destilación atmosférica simple. El alcohol y el disolvente hidrocarburo alifático se pueden recuperar fácilmente en la operación de refinado y se pueden reciclar en la etapa de transesterificación. Se pueden reciclar porciones de la fase de glicerol separada en la etapa de refinado de aceite vegetal descrita previamente.

25 Las ventajas más importantes del procedimiento de acuerdo con la

invención son como sigue:

- la reacción de transesterificación y la separación de fase tienen lugar rápidamente;
- la cantidad de alcohol requerida para la transesterificación se puede reducir de forma considerable;
- se requiere equipos simples;
- se puede conseguir también conversión de 95-98% sin una detención intermitente de la transesterificación, separando las fases, y llevando a cabo una transesterificación repetida;
- el refinado del producto final es más simple;
- el disolvente y los reactantes no reaccionados se pueden recuperar y se pueden reciclar fácilmente;
- se puede producir un combustible biodiésel incluso con mejor calidad;
- usando disolventes de hidrocarburo alifático seleccionados apropiadamente se puede introducir simultáneamente aditivos de mejora de calidad en el producto de combustible biodiésel.

Se muestran más detalles de la invención en los siguientes ejemplos no limitantes.

- Como material de partida se usa una alimentación de aceite vegetal parcialmente refinado. El término "parcialmente refinado" significa que el aceite vegetal se ha sometido a una serie de etapas de sedimentación y filtración, pero que no se ha aplicado desgomado físico o químico y neutralización. De ahí que el material de partida tenga un contenido en ácido graso libre y fosfatida mayor que el aceite vegetal completamente refinado. La primera etapa en los procedimientos ejemplo indicados anteriormente es una etapa de

pre-tratamiento para reducir el contenido en ácido graso libre y fosfatida. Como el disolvente de hidrocarburo se ha usado por conveniencia n-hexano debido a que este es el disolvente usado típicamente en la extracción de aceite del material vegetal de partida. En la práctica se pueden usar hidrocarburos no aromáticos tales como propano, butanos, pentanos, hexanos, heptanos, octanos, éteres de petróleo y/o refinados hidrogenados.

Ejemplo 1

(Pretratamiento:) se mezclaron 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y se dispuso en un reactor tipo Parr. Se añadieron 2,5 g de resina de intercambio iónico Amberlist 15 comercialmente disponible y 10 g de metanol al sistema. Se presurizó el reactor hasta 1500 kPa con el uso de nitrógeno. Se llevó todo el sistema hasta 80° C con agitación continua durante 30 minutos. Tras completarse se enfrió inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se despresurizó.

Se repitió el procedimiento anteriormente descrito para obtener una muestra para análisis tras lavado y evaporación.

(Transesterificación:) Se transfirió el contenido del reactor a un matraz de cuatro bocas de 1 litro de capacidad en el que se conectaron un condensador de reflujo, un embudo de goteo medidor, un termómetro y un agitador suspendido por las conexiones del matraz. Se añadieron al sistema algunas piezas de piedras de ebullición y 20 g de metanol (con contenido de 15% de KOH). Se llevó todo el contenido a estado de ebullición (t=59° C) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos y luego se detuvo la agitación y se dejó reposar la mezcla de reacción durante 10

minutos más.

(Refinado:) tras dejar que el sistema se enfriase hasta 40° C, se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que casi de forma instantánea se formaron dos fases distintas. Después de dejar reposar 5 durante 10 minutos, se desechó la fase inferior (aquí, desechar significa la retirada de una corriente del sistema y opcionalmente que sea recogida para otros usos). Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10%, seguido de 40 g de agua destilada, con separación de la fase de agua entre las dos operaciones. Se desecharon las fases inferiores. Se sometió la fase 10 superior a destilación para eliminar el disolvente hexano. No había signo de agua en el equipo de destilación Dean Stark. Una verificación Kart Fisher confirmó que el contenido de agua del biodiésel destilado era de 35 ppm.

Rendimiento de la transesterificación:

	Alimentación	Pretratado	Transesterificado
Viscosidad a 40° C, mm ² /s	34,3	30,4	4,34
Índice de ácido, mgKOH/g	1,8	<0,1	<0,1
Conversión, %	n.d.	4,2	98,2
Índice de yodo	124		123

15 Ejemplo 2

(Pretratamiento:) se mezclaron 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y se dispuso en un reactor tipo Parr. Se añadieron 2,5 g de resina de intercambio iónico Amberlist 15 comercialmente

disponible y 10 g de metanol al sistema. Se presurizó el reactor hasta 1500 kPa con el uso de nitrógeno. Se llevó todo el sistema hasta 80° C con agitación continua durante 30 minutos. Tras completarse se enfrió inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se
5 despresurizó.

(Transesterificación:) Se transfirió el contenido del reactor a un matraz de cuatro bocas de 1 litro de capacidad en el que se conectaron un condensador de reflujo, un embudo de goteo medidor, un termómetro y un agitador suspendido por las conexiones del matraz. Se añadieron al sistema
10 algunas piezas de piedras de ebullición y 20 g de metanol (con contenido de 15% de KOH). Se llevó todo el contenido a estado de ebullición ($t=59^{\circ}\text{C}$) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos. Luego se detuvo la agitación y se dejó reposar la mezcla de reacción durante 10 minutos más.

(Refinado:) tras dejar que el sistema se enfriase hasta 40° C, se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que casi de forma instantánea se formaron dos fases distintas. Después de dejar reposar durante 10 minutos, se desechó la fase inferior. Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10%, seguido de 40 g de agua destilada, con separación
20 de la fase de agua entre las dos operaciones. Se desecharon las fases inferiores.

(Hidro-isomerización:) Se trasladó la fase superior a un reactor tipo Parr y se añadió 0,7 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor hasta 1500 kPa con el uso de hidrógeno. Se llevó todo el sistema hasta 100° C
25 en agitación continua durante 20 minutos. Tras completarse se enfrió

inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se despresurizó.

Eliminación del disolvente: en equipo de destilación Dean Stark.

Rendimiento de la transesterificación:

	Alimenta- ción	Pretratado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a 40° C, mm ² /s	34,3	30,4	4,34	4,11
Indice de ácido, mgKOH/g	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Conversión, %	n.d.	4,2	98,6	98,5
Indice de yodo	124		122	113

5

Ejemplo 3

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

10

(Transesterificación:) Se transfirió 400 g del refinado del pretratamiento a un matraz de cuatro bocas de 1 litro de capacidad en el que se conectaron un condensador de reflujo, un embudo de goteo medidor, un termómetro y un agitador suspendido por las conexiones del matraz. Se añadieron al sistema algunas piezas de piedras de ebullición y 35 g de metanol (con contenido de 15% de KOH). Se llevó todo el contenido a estado de ebullición (t=59° C) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos, luego se dejó reposar durante 10 minutos más sin agitación.

15

(Refinado:) Tras dejar que el sistema se enfriase hasta 40° C, se

20

transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que casi de forma instantánea se formaron dos fases distintas. Después de dejar reposar durante 10 minutos, se desechó la fase inferior. Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10%, seguido de 40 g de agua destilada, con separación de la fase de agua entre las dos operaciones. Se desecharon las fases inferiores.

(Hidro-isomerización:) La fase superior se sometió a hidro-isomerización transfiriéndola a un reactor tipo Parr y añadiéndose 0,7 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor hasta 1500 kPa con el uso de hidrógeno. Se calentó todo el sistema en agitación continua y se mantuvo a 100° C durante 20 minutos. Tras completarse se enfrió inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se despresurizó.

Eliminación del disolvente: en equipo de destilación Dean Stark. No hubo evidencia de agua en el equipo de destilación Dea Stark.

Rendimiento de la transesterificación:

	Alimentación	Refinado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a 40° C, mm²/s	34,3	28,6	4,46	4,23
Índice de ácido, mgKOH/g	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Conversión, %	n.d.	(rendimiento) 92	99,1*	98,7*
Índice de yodo	124	126	123	115

*basado en entrada de refinado

Ejemplo 4

(Pretratamiento:) Se mezcló 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y 50 g de solución de glicerol (glicerol:agua = 1:1) usando glicerol recogido de una fábrica de biodiésel comercial con un pH de 12,9 en un sedimentador mezclador de vidrio termostatzado a 35° C. Se aplicó agitación durante 30 minutos y se dejó luego reposar el sistema durante 15 minutos sin agitar antes de separar el refinado superior y la fase de extracto inferior. Se repitió el procedimiento para la producción de una muestra para análisis. El agente de refinamiento glicerol contenía 1,7% de jabón potásico, 0,8% de éster metílico de ácido graso y 0,3% de glicéridos. El éster metílico de ácido graso y los glicéridos fueron extraídos completamente en la corriente de refinado.

(Transesterificación:) Se transfirió el refinado a un matraz de cuatro bocas de 1 litro de capacidad en el que se conectaron un condensador de reflujo, un embudo de goteo medidor, un termómetro y un agitador suspendido por las conexiones del matraz. Se añadieron al sistema algunas piezas de piedras de ebullición y 35 g de metanol (con contenido de 15% de KOH). Se llevó todo el contenido a estado de ebullición ($t=59^{\circ}\text{C}$) y se mantuvo en agitación continua a esta temperatura durante 10 minutos, luego se dejó reposar durante 15 minutos más sin agitación.

(Refinado:) Tras dejar que el sistema se enfriase hasta 40° C, se transfirió la mezcla de reacción a un embudo de separación, en el que casi de forma instantánea se formaron dos fases distintas. Después de dejar reposar durante 10 minutos, se desechó la fase inferior. Se lavó la fase superior con 40 g de ácido sulfúrico al 10%, seguido de 40 g de agua destilada, con separación

de la fase de agua entre las dos operaciones. Se desecharon las fases inferiores.

(Hidro-isomerización:) La fase superior se transfirió a un reactor tipo Parr y se añadió 0,7 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor hasta 1500 kPa con el uso de hidrógeno. Se llevó todo el sistema a 100° C con agitación continua durante 20 minutos. Tras completarse se enfrió inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se despresurizó.

Eliminación del disolvente: en equipo de destilación Dean Stark.

10 Rendimiento de la transesterificación:

	Alimen- tación	Refinado	Transesterificado	Hidrogenado
Viscosidad a 40° C, mm ² /s	34,3	30,3	4,37	4,22
Índice de ácido, mgKOH/g	1,8	<0,1	<0,1	<0,1
Conversión, %	n.d.	(rendimiento) 98,5	98,7*	98,3*
Índice de yodo	124	128	122	113

*basado en entrada de refinado

Ejemplo 5

(Pretratamiento:) Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano (1550 g) en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió al tanque de alimentación de un extractor en contracorriente de 2 m de altura de vidrio empaquetado con anillos Raschig. El disolvente usado era similar al del

ejemplo 4. La relación de disolvente a alimentación (S:F) fue S:F=1:8,5. Se llevó a cabo la extracción a temperatura ambiente (19° C). Se controló la interfase en el fondo de la columna mediante señal de conductividad y válvula solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna, la fase extracto en el fondo. Se transfirieron completamente los constituyentes de éster (éster metílico de ácido graso y glicéridos) a la corriente de refinado.

(Transesterificación:) Se usó el mismo aparato para la transesterificación que para el pretratamiento con la excepción de medios de calentamiento circulantes en las camisas de los elementos de columna de extracción. Se precalentó el refinado a 55° C en un intercambiador de calor de vidrio (condensador) con agua caliente. Se administró la corriente de refinado a la columna por el fondo; la mezcla de reactivo/catalizador consistía en KOH al 10% en metanol y se añadió por la parte superior y por el medio de la columna de 2 m. La relación sustrato:reactivo se seleccionó para que fuese un 15% en exceso respecto a la estequiometría.

(Refinado:) Se usó el mismo extractor en contracorriente con doble disolvente de refinado: se introdujo ácido sulfúrico al 10% por el medio en una relación de S:F = 15:1, seguido de introducción de agua destilada en la cabeza de la columna en proporción similar. La corriente de refinado superior estaba constituida por el éster metílico refinado transformado, mientras que se desechó la fase inferior.

(Eliminación del disolvente): Se liberó el disolvente refinado de hexano en un equipo de destilación Dean Stark.

25 Rendimiento de la transesterificación:

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

*basado en entrada de refinado

Ejemplo 6

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

(Transesterificación:) Se llevó a cabo la transesterificación de forma similar al ejemplo 5, salvo porue se aumentó la altura del equipo en contracorriente hasta 3,2 m. Este ejemplo ilustra que se necesita un cierto
15 tiempo de contacto para conseguir la conversión deseada. Aumentando la altura de la columna, se aumenta de forma eficaz el tiempo de contacto y, como se puede apreciar con referencia a la tabla de rendimiento de transesterificación mostrada abajo, se alcanza la conversión deseada de 99,3%, mientras que la columna más corta (2 m) usada en el Ejemplo 5 no

puede conseguir esto.

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

(Hidro-isomerización:) Se transfirió 300 g de la corriente refinada a un reactor tipo Parr y se añadió 0,8 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor hasta 1000 kPa con el uso de hidrógeno. Se llevó todo el sistema a 120° C con agitación continua durante 10 minutos. Tras completarse se enfrió inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se despresurizó.

(Eliminación del disolvente): Se liberó el disolvente refinado de hexano en un equipo de destilación Dean Stark.

Rendimiento de la transesterificación:

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

*basado en entrada de refinado

Ejemplo 7

(Pretratamiento:) Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano (1550 g) en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió al tanque de alimentación de un extractor en contracorriente de 2 m de altura de

vidrio empaquetado con anillos Raschig. El disolvente usado era similar al del ejemplo 4. La relación de disolvente a alimentación (S:F) fue S:F=1:8,5. Se llevó a cabo la extracción a temperatura ambiente (19° C). Se controló la interfase en el fondo de la columna mediante señal de conductividad y válvula solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna, la fase extracto en el fondo.

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

(Refinado:) Se usó el mismo extractor en contracorriente con doble disolvente de refinado: se introdujo ácido sulfúrico al 10% por el medio en una relación de S:F = 15:1, seguido de introducción de agua destilada en la cabeza de la columna en una proporción similar. La corriente de refinado superior estaba constituida por el éster metílico refinado transformado, mientras que se desechó la fase inferior.

(Eliminación del disolvente): Se liberó el disolvente refinado de hexano en un equipo de destilación Dean Stark.

Rendimiento de la transesterificación:

25

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

*basado en entrada de refinado

Ejemplo 8

- (Pretratamiento:) Se mezclaron 5000 g de aceite de girasol parcialmente refinado con n-hexano (1550 g) en una relación de 4:1 [g:g] y se transfirió al tanque de alimentación de un extractor en contracorriente de 2 m de altura de vidrio empaquetado con anillos Raschig y resina de intercambio iónico Amberlist 15. Se introdujo metanol en la columna por la parte superior, mientras que se añadía la mezcla de refinado-hexano por el fondo. Se termostató la columna a 60° C. La relación de disolvente (reactivo) a alimentación (sustrato) se mantuvo en 1:8 [g:g]. Se controló la interfase en el fondo de la columna mediante señal de conductividad y válvula solenoide. Se recogió la corriente de refinado en la parte superior de la columna, la fase extracto en el fondo.
- (Transesterificación:) El equipo en contracorriente era de 3,2 m de altura. Se llevó a cabo la transesterificación de forma similar al ejemplo 5.
- (Refinado:) Se usó el extractor en contracorriente de 2 m de altura para el refinado del disolvente de forma similar al ejemplo 5.

(Hidro-isomerización:) Se transfirió 250 g de la corriente refinada a un reactor tipo Parr y se añadió 0,5 g de catalizador Engelhard Ni 5256. Se presurizó el reactor hasta 1500 kPa con el uso de hidrógeno. Se llevó todo el sistema a 120° C con agitación continua durante 15 minutos. Tras completarse se enfrió inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se despresurizó.

(Eliminación del disolvente): Se liberó el disolvente refinado de hexano en un equipo de destilación Dean Stark.

Rendimiento de la transesterificación:

10

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

Ejemplo 9

15

(Pretratamiento:) se mezclaron 250 g de aceite de girasol parcialmente refinado con 75 g de n-hexano y se dispuso en un reactor tipo Parr. Se añadieron 2,5 g de resina de intercambio iónico Amberlist 15 comercialmente disponible y 10 g de metanol al sistema. Se presurizó el reactor hasta 1500

kPa con el uso de nitrógeno. Se llevó todo el sistema hasta 80° C con agitación continua durante 30 minutos. Tras completarse se enfrió inmediatamente el reactor hasta temperatura ambiente en un chorro de agua corriente y se despresurizó, luego se transfirió a embudo de separación. El procedimiento se
5 duplicó para producir una muestra para análisis.

(Transesterificación:) Se transfirió de nuevo la fase superior de la mezcla separada al reactor tipo Parr. Se preparó zeolita de tamaño de poro grande para conferir carácter de intercambio aniónico y se añadió 3 g de la resina de intercambio aniónico seca al reactor, junto con 25 g de metanol. Se
10 presurizó el sistema con hidrógeno hasta 1500 kPa y se elevó la temperatura hasta 110° C. Se mantuvo la agitación durante 30 minutos sin agitar; se dejó luego el sistema reposar a esta temperatura durante unos 30 minutos sin agitar. Se enfrió el sistema y se despresurizó.

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

Rendimiento de la transesterificación:

	Alimentación	Refinado	Transesterificado
Viscosidad a 40° C, mm ² /s	34,3	29,4	4,42

Índice de ácido, mgKOH/g	1,8	0,11	<0,1
Conversión, %	n.d.	3,7	98,8
Índice de yodo	124	125	118

Ejemplo 10

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

(Transesterificación:) El equipo en contracorriente era de 3,2 m de altura. Se llevó a cabo la transesterificación de forma similar al ejemplo 5.

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

(Eliminación del disolvente): Se liberó el disolvente refinado de hexano en un equipo de destilación Dean Stark.

Rendimiento de la transesterificación:

	Alimentación	Refinado	Transesterificado
Viscosidad a 40° C, mm ² /s	34,3	14,3	4,22
Índice de ácido, mgKOH/g	1,8	0<0,1	<0,1
Conversión, %	n.d.	42	98,2
Índice de yodo	124	123	119

Habiéndose descrito la presente invención como antecede, se declara como propiedad lo contenido en las siguientes

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para producción de combustible de calidad diésel de origen vegetal mediante transesterificación de un aceite vegetal refinado con una carga de un alcohol C1-C4 en presencia de un catalizador y al menos 0,2 partes en volumen, respecto al volumen unidad del aceite vegetal refinado, de un disolvente hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de -42° C a 200° C, que comprende mezclar el aceite, alcohol, catalizador y disolvente en un recipiente de reacción único en condiciones homogéneas que promueven la transesterificación en 95-98% y que suprimen la glicerólisis inversa, sin detener la transesterificación para eliminar subproducto glicerol polar, y sin someter la mezcla de aceite/combustible a una etapa de transesterificación adicional con una nueva carga de alcohol y catalizador.

2. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende alimentar el aceite vegetal refinado, el alcohol, el catalizador y el disolvente hidrocarburo alifático a un recipiente de reacción y mezclar durante un periodo de tiempo predeterminado en condiciones de esfuerzo de cizalla controladas, detener la mezcla y dejar que la mezcla repose durante un periodo de tiempo predeterminado sin agitar adicionalmente con lo que la mezcla se separa en dos fases, y continua la transesterificación en una fase apolar superior hasta que se alcanza 95-98% de la conversión.

3. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, que comprende alimentar el aceite vegetal refinado mezclado con el disolvente alifático a una zona inferior de una equipo de columna empaqueta en
- 5 contracorriente, alimentar el alcohol y el catalizador en al menos una zona superior de la columna, transesterificar el aceite vegetal refinado hasta 95-98% de conversión y extraer el producto de aceite transformado de una zona superior de la columna.
- 10 4. Un procedimiento como se reivindica en cualquier reivindicación precedente, en el que se usa de 0,3 a 1 parte en volumen de disolvente hidrocarburo alifático por volumen unidad de aceite vegetal refinado.
5. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 4, en el que se
- 15 usa de 0,4 a 0,7 partes en volumen de disolvente hidrocarburo alifático por volumen unidad de aceite vegetal refinado.
6. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se usan de 1,05 a 2,0 partes en
- 20 volumen de reactante alcohol por volumen unidad de aceite vegetal refinado.
7. Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 6, en el que se usan de 1,1 a 1,5 partes en volumen de reactante alcohol por volumen unidad de aceite vegetal refinado.

8. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente hidrocarburo alifático es una sustancia con un punto de ebullición de 60 a 180° C o una mezcla de tales sustancias.

5

9. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente hidrocarburo alifático es una fracción de aceite mineral de bajo contenido en compuestos aromáticos con un intervalo de punto de ebullición de 60 a 100° C.

10

10. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el disolvente hidrocarburo alifático es una fracción de aceite mineral de bajo contenido en compuestos aromáticos con un intervalo de punto de ebullición de 100 a 140° C.

15

11. Un procedimiento como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el disolvente hidrocarburo alifático es una fracción de aceite mineral de bajo contenido en compuestos aromáticos con un intervalo de punto de ebullición de 140 a 180° C.

20

12. Un procedimiento como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de 60 a 140° C a una presión suficiente para mantener el alcohol C1-C4 en el estado líquido.

25

FIGURA 1

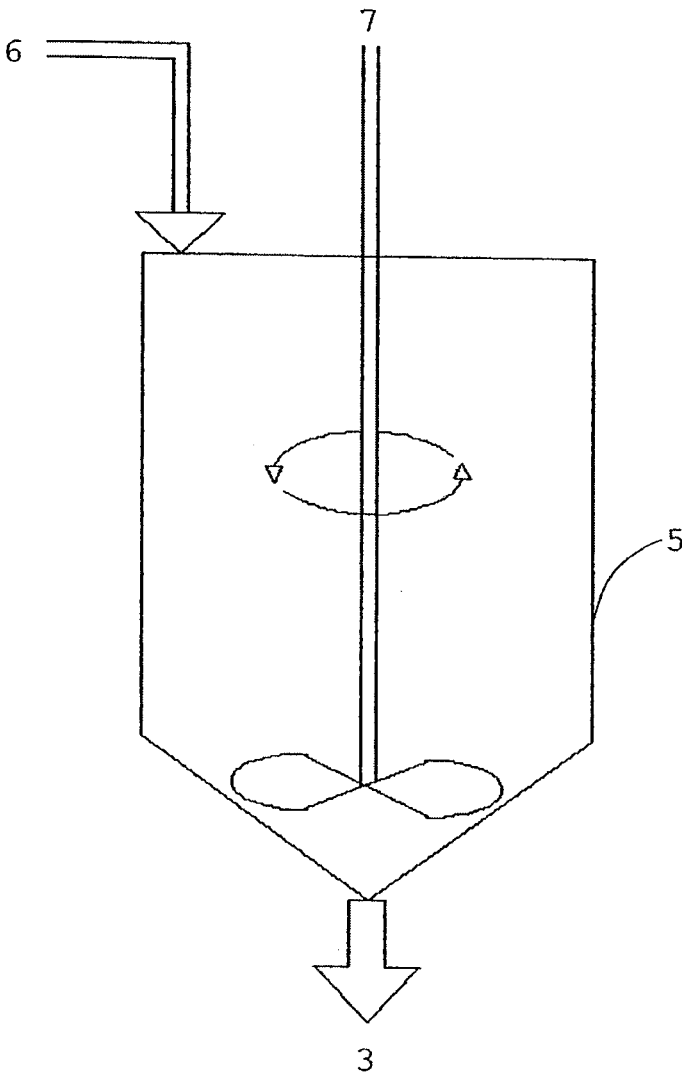
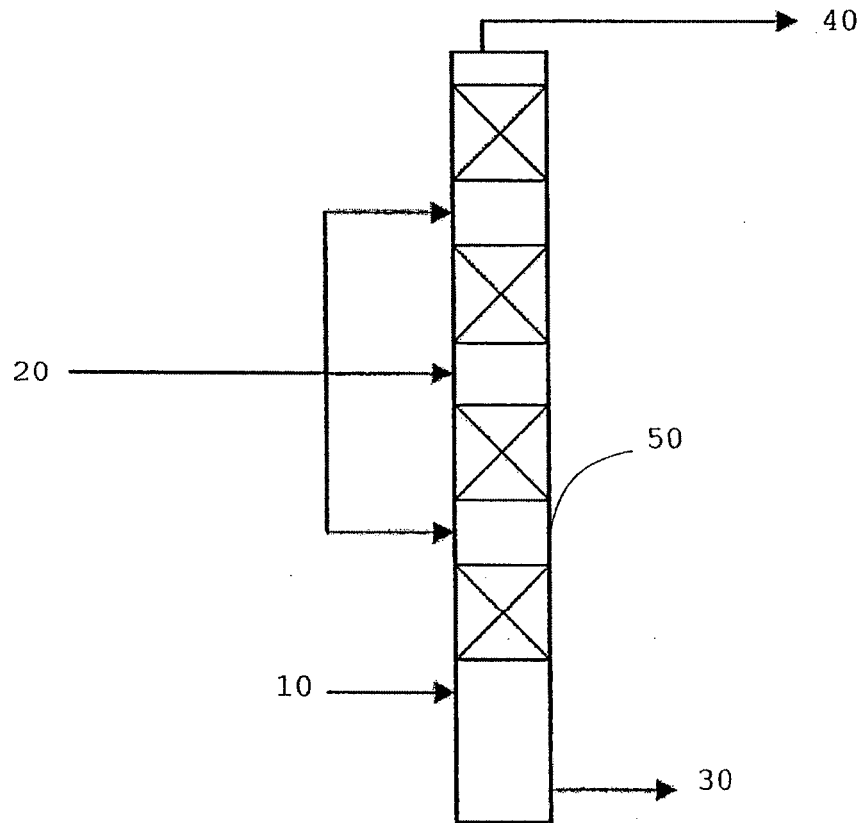


FIGURA 2



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899- -00000-0000

Fecha: 2010-07-28 14:48:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

Marca: PET / GB 2009 / 000216

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 58,385

FECHA : JULIO 16 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	49611531	16/07/2010	8,064,000.00

***** CONCEPTO *****

RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
	TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 80017608

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899- -00000-0000

Fecha: 2010-07-28 14:48:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 55,678
 FECHA : JULIO 7 DE 2010

Marca: PC1 GB20091000246

Expediente: _____

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	173400264	07/07/2010	13,422,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
3 50005-01-01 SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	78,000.00
	TOTAL :	\$ 78,000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899- -00000-0000

NIT : 800176089-1

Fecha: 2010-07-28 14:48:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 55,679

FECHA : JULIO 7 DE 2010

Mario Delgado Echeverry e Hijos Ltda.

Marca: R-1/GB 2009/1000246

Expediente: _____

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	173400264	07/07/2010	13,422,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
3	50005-01-01	SOLICITUDES	
		*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	78,000.00
		TOTAL :	\$ 78,000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 20

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 47,471

FECHA : JUNIO 10 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899-00000-0000

Fecha: 2010-07-28 14:48:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

Pc1/GB 2009 1000246

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754357	131982631	10/06/2010	17,525,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTIZO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
99		OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	78,000.00
		TOTAL :	\$ 78,000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

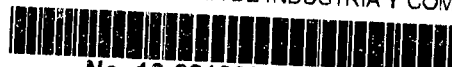
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899-00000-0000

Fecha: 2010-07-28 14:48:13 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 115

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 47,472

FECHA : JUNIO 10 DE 2010

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
MARIO DELGADO ECHEVERRY	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	131982631	10/06/2010	17,585,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL : \$ 78,000.00

SON: SETENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
 COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
 SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO PROPIETARIOS

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional :

(71) Solicitante (s) **QS BIODIESEL LIMITED**

(72) Inventor(es) **KOVÁCS, András**

(74) Apoderado: **JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS**

(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33)	País
		0801587.7		29/01/2008		GB

(85) Fecha inicio fase nacional: **29/08/2010**

(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT

Fecha de presentación de la solicitud: **29 - 01 -09**

No. de solicitud **PCT/GB09/000246**

(87) Publicación internacional

Fecha: **06 - 08 - 09** Fecha (dd/mm/aa)

N° publicación: **WO 2009/095668 A2**

(54) Título: **TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES**

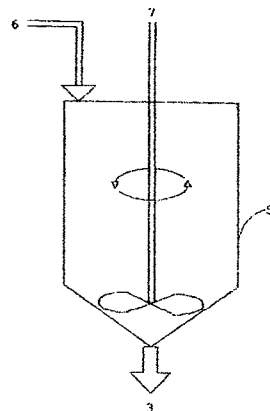
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION X PCT X MODELO DE UTILIDAD DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional :			
(71) Solicitante(s) QS BIODIESEL LIMITED			
(72) Inventor(es): KOVÁCS, András			
(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS			
Prioridad	(31) No. Prioridad	32) Fecha	(33) País
	0801587.7	29/01/2008	GB
(85) Fecha límite inicio fase nacional: 29/08/2010		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 06 - 08 - 09	
Fecha de presentación de la solicitud: 29 - 01 - 09		No.Publicación: WO 2009/095668 A2	
No. de solicitud PCT/GB09/000246			



(54) Título: TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES

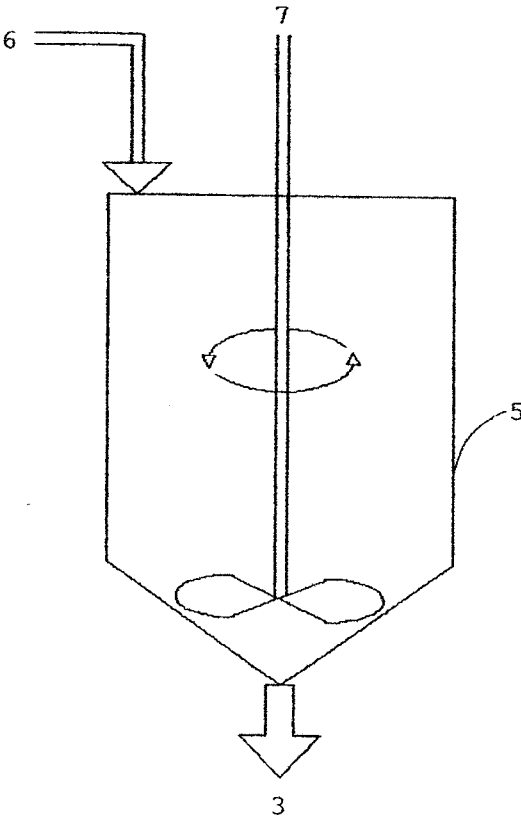
(57) Resumen: Un procedimiento para producción de combustible de calidad diésel de origen vegetal mediante transesterificación de un aceite vegetal refinado con una carga de un alcohol C1-C4 en presencia de un catalizador y al menos 0,2 partes en volumen, respecto al volumen unidad del aceite vegetal refinado, de un disolvente hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de -42° C a 200° C, que comprende mezclar el aceite, alcohol, **CONTINUA AL RESPALDO**

catalizador y disolvente en un recipiente de reacción único en condiciones homogéneas que promueven la transesterificación en 95-98% y que suprimen la glicerina inversa, sin detener la transesterificación para eliminar subproducto glicerol polar, y sin someter la mezcla de aceite/combustible a una etapa de transesterificación adicional con una nueva carga de alcohol y catalizador.

Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION						
(21) N° de solicitud: (22) Fecha de solicitud:			(51) Int Cl: (71) Solicitante(s) QS BIODIESEL LIMITED KOVÁCS, András			
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32)	Fecha	(33) Pais	(72) Inventor(es)
		0801587.7		29/01/2008	GB	(74) Apoderado: JAIME EDUARDO DELGADO VILLEGAS
(85) Fecha limite inicio fase nacional:			29/08/2010			(87) Publicación Internacional Fecha: 06 - 08 - 09 N° publicación: WO 2009/095668 A2
Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT			Fecha de presentación de la solicitud 29 - 01 - 09			
No. de solicitud PCT/GB09/000246						
(54) Título: TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES						

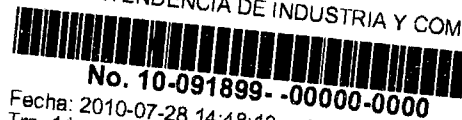
Resumen

Un procedimiento para producción de combustible de calidad diésel de origen vegetal mediante transesterificación de un aceite vegetal refinado con una carga de un alcohol C1-C4 en presencia de un catalizador y al menos 0,2 partes en volumen, respecto al volumen unidad del aceite vegetal refinado, de un disolvente hidrocarburo alifático con un punto de ebullición de -42° C a 200° C, que comprende mezclar el aceite, alcohol, catalizador y disolvente en un recipiente de reacción único en condiciones homogéneas que promueven la transesterificación en 95-98% y que suprimen la glicerólisis inversa, sin detener la transesterificación para eliminar subproducto glicerol polar, y sin someter la mezcla de aceite/combustible a una etapa de transesterificación adicional con una nueva carga de alcohol y catalizador.





116
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-091899- -00000-0000

A
Fecha: 2010-07-28 14:48:13
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 115

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
DELGADO VILLEGAS JAIME EDUARDO
Apoderado(a) y/o Representante de
QS BIODIESEL LIMITED

REFERENCIA	Radicación No.	10 091899
	Solicitud internacional	PCT/GB2009/000246
	Fecha inicio fase nacional	29/08/2010
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	1 16 5 3

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

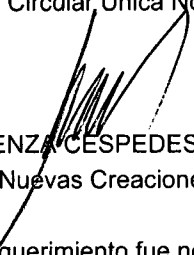


Continuación radicado No: 10 091899

118


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 10 SET. 2010
adpa11



Bogotá D.C.,
2020



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Doctor(a)
DELGADO VILLEGAS JAIME EDUARDO
Apoderado(a) y/o Representante de
QS BIODIESEL LIMITED

REFERENCIA

Radicación No. 10 091899
Solicitud internacional PCT/GB2009/000246
Fecha inicio fase nacional 29/08/2010
Trámite 11
Evento 378
Actuación 430
Oficio No. 11653

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

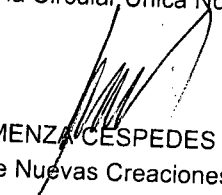


Continuación radicado No: 10 091899

120

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 10 SET. 2010
adpa11