

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
23 de junio de 2016 (23.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/098025 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07C 67/58 (2006.01) C11C 1/08 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01) CUC 3/00 (2006.01)
C11C 1/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/IB2015/059692

(22) Fecha de presentación internacional:
16 de diciembre de 2015 (16.12.2015)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
20140104698
17 de diciembre de 2014 (17.12.2014) AR

(71) Solicitantes: INIS BIOTECH LLC [US/US]; 203 NE Front Street, Suite 101, Milford Kent Country, Delaware 19963 (US). CONSEJO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS Y TECNICAS (CONICET) [AR/AR]; Av. Rivadavia 1917, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, C1033AAJ (AR). UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL [AR/AR]; Boulevard Pellegrini 2750, Santa Fe - Pcia. de Santa Fe, 3000 (AR).

(72) Inventores: MENDOW, Gustavo; Quiloazas 5390, Colastiné - Pcia. de Santa Fe, 3001 (AR). QUERINI, Carlos A.; Irigoyen Freyre 3046, Santa Fe - Pcia. de Santa Fe, 3000 (AR).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN,

BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

- sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.1 7(H))
- sobre el derecho del solicitante a reivindicar la prioridad de la solicitud anterior (Regla 4.1 7(iii))

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: PROCESS FOR THE PURIFICATION OF BIODIESEL

(54) Título : PROCESO DE PURIFICACIÓN DE BIODIESEL

(57) Abstract: The invention relates to a process for the purification of crude biodiesel obtained by reacting triacylglycerol with an alcohol in the presence of a catalyst, comprising a series of water-washing operations in order to reduce the total amount of contaminants and, in particular, sterol glucosides and monoacylglycerides. The invention is characterised by the addition of water to the system before the glycerol phase is separated from the biodiesel phase.

(57) Resumen: Un proceso para la purificación de biodiesel crudo obtenido por la reacción entre triacilglicerol y un alcohol en presencia de un catalizador que comprende una sucesión de lavados con agua para la reducción de contaminantes totales, y en especial de monoacilglicéridos y glucósidos esteróles. La clave de esta invención, es el agregado de agua al sistema antes de separar la fase glicerol de la fase biodiesel.



WO 2016/098025 A1

PROCESO DE PURIFICACIÓN DE BIODIESEL

CAMPO TECNOLÓGICO

La presente invención se refiere a un proceso de purificación de biodiesel por medio del cual se disminuye el contenido de monoacilglicéridos y de glucósidos esteróles en el biodiesel obtenido .

ESTADO DE LA TÉCNICA

Actualmente el proceso de purificación de biodiesel consiste en que luego de la reacción de un triacilglicerol y un alcohol en donde se obtiene glicerol y biodiesel, el glicerol es separado, y posteriormente el biodiesel se lava con ácidos diluidos como el cítrico, clorhídrico o fosfórico. Finalmente se vuelve a lavar con agua neutra y se seca. Este procedimiento no disminuye el contenido de monoacilglicéridos, y tampoco hidroliza los glucósidos esteróles .

Debido a las nuevas exigencias de las normas ASTM 6515 y EN 14214, en lo referente a porcentaje de monoacilglicéridos, algunas empresas se encuentran evaluando la posibilidad de utilizar destilación de biodiesel. El proceso consiste en destilar el biodiesel obtenido para purificarlo y obtener una alta pureza. Este proceso presenta varias desventajas: es muy costoso ya que se requiere energía para evaporar el biodiesel a muy bajo vacío, presenta una disminución del rendimiento, ya que parte del biodiesel destilado (fondo de torre) no se puede utilizar como combustible, alta inversión en equipamiento (columna de destilación y sistema de alto vacío) . Este proceso de destilación disminuye significativamente la concentración de monoacilglicéridos y glucósidos esteróles. Otro proceso actualmente en evaluación por la industria, es la hidrólisis enzimática de glucósidos esteróles. Este proceso elimina estos

contaminantes, pero no tiene influencia en el porcentaje de monoacilglicéridos. Presenta la desventaja de tener que utilizar un reactor "extra" donde se realiza esta reacción.

Actualmente, el contenido de monoacilglicéridos permitido por la norma Europea (EN 14214) es de 0,7% mientras que en la norma de Estados Unidos (ASTM) este valor es del 0,4%. En Argentina este valor está establecido en 0,8%. Las normativas internacionales de calidad más importantes, como son la EN 14214 y la ASTM 6515, que regulan la calidad del biodiesel en la Unión Europea y Estados Unidos respectivamente, han disminuido los niveles permitidos de monoacilglicéridos, tornándose más rigurosas. La EN 14214, en el último año disminuyó el contenido de monoacilglicéridos en biodiesel de 0,8% a 0,7%, mientras que la ASTM 6515 fijó el valor el 0,4%. Esto provoca que las plantas productoras de biodiesel tengan mayores dificultades para cumplir dichos valores. Actualmente, las plantas cuentan con tecnología para producir biodiesel con aproximadamente 0,6% de monoacilglicéridos. De este modo, surge la necesidad de desarrollar tecnologías económicas que permitan cumplir con dichos valores, de manera de tener la posibilidad de exportar el producto a los principales consumidores de biodiesel del mundo. Por otra parte, la presencia de glucósidos esteróles, dificulta el proceso de producción de biodiesel, generando taponamientos, de equipos y cañerías, por la precipitación de los mismos. Además, las altas concentraciones de estos compuestos, provocan depósitos que afectan a la calidad del biodiesel en parámetros como contaminación total o filtrabilidad en frío (*cold soak filterability*), que es una medida de la estabilidad en frío del biodiesel. Todo esto hace que para poder comercializar con la Unión Europea o Estados Unidos, se necesite disminuir el nivel de estos dos compuestos, y por ende la tecnología desarrollada en la presente invención es de gran utilidad.

Las plantas productoras tienen tecnología e instalaciones para producir biodiesel con valores de monoacilglicéridos que

rondan el 0,6%, lo que complica las exportaciones del biocombustible a Estados Unidos. Algunas plantas, cuentan con la posibilidad de bajar el contenido de monoacilglicéridos a valores cercanos (o levemente inferiores) a 0,4%, incrementando la concentración de catalizador alimentada. Esto provoca pérdidas de rendimiento (por el aumento en simultáneo de las reacciones de saponificación) e incremento en los costos debido a la gran cantidad de catalizador necesaria para obtener estos valores. No obstante, la mayor parte de las tecnologías en uso actualmente no permiten alcanzar esos valores con facilidad.

Por otra parte, la presencia de glucósidos esteróles en el biodiesel obtenido por las plantas, provoca incrementos indeseados de los valores de contaminación total, provocando entre otros problemas, taponamiento de columnas de lavado o filtros. Actualmente, la industria realiza operaciones de centrifugación o de filtrado para eliminar estos contaminantes. La centrifugación, es una alternativa que presenta muy buenos resultados, pero es de alto costo de inversión y de funcionamiento, dado que se requiere un mantenimiento muy riguroso. Por otra parte, debido a la naturaleza untuosa de los glucósidos esteróles, los filtros se tapan muy rápidamente y eso requiere un cambio continuo de dichos filtros, lo que incrementa el costo del proceso, introduciendo además importantes complicaciones operativas.

La solicitud de patente GB 2455900 describe un proceso de purificación del biodiesel donde luego de las etapas de reacción, el glicerol es separado, y posteriormente se procede a inactivar el catalizador con un ácido disuelto en metanol, con una etapa posterior de recuperación de metanol de la fase biodiesel. Finalmente, el biodiesel es lavado con agua neutra o preferiblemente ácida.

La solicitud JP 2008156576 describe un método de eliminación de monoacilglicéridos presentes en biodiesel (metil ésteres) a través de una operación de extracción, y la eliminación de di- y

tri-glicéridos por destilación. Luego de la reacción se separa el glicerol y se realiza una extracción de monoacilglicéridos utilizando mezclas de glicerina y alcoholes. La extracción preferentemente se realiza con una relación glicerina/alcohol 1:1.

La solicitud JPH07310090 describe un simple proceso convencional de producción de biodiesel. La purificación de la fase rica en biodiesel se realiza utilizando la secuencia habitualmente implementada en las plantas de producción, separando el glicerol, y utilizando un primer lavado con agua conteniendo un ácido, una segunda etapa usando agua, y finalmente agregando arcilla y usando alta temperatura.

La solicitud AR080843A1 propone diferentes alternativas para el procesamiento de triacilglicéridos, tanto aceites como grasa, para producir diferentes tipos de productos. Una de las principales rutas propuestas es la metátesis de los componentes del aceite, obteniéndose diferentes tipos de compuestos, entre ellos olefinas. También se incluye la producción de alquil ésteres por transesterificación, con numerosas alternativas para obtener diferentes compuestos, como por ejemplo mono y diacilglicéridos. En los casos en los que se menciona algún aspecto relacionada con la purificación de las fases generadas en la transesterificación, se propone separarlas y luego purificar la fase biodiesel por tratamiento con agua.

La solicitud EP0249463A2 tiene por objetivo procesar aceites y grasas crudas. Para esto, se propone que luego de la reacción y separación del glicerol, se lava el biodiesel con una solución conteniendo un surfactante como el nonilfenol etoxilado, una sal fuerte (como el cloruro de sodio), y un agente desaponificante, como el ácido fosfórico.

La solicitud US8540881 describe procesos de producción de biodiesel incluyendo el uso de materias primas ácidas, para las cuales es necesario realizar la esterificación. Tanto para esta

reacción, como para la transesterificación se propone el uso de catalizadores heterogéneos, lo que modifica sustancialmente las necesidades y diseño de las etapas de purificación. Se propone la destilación del biodiesel luego de la transesterificación para eliminar los monoacilglicéridos y otras impurezas. Los catalizadores que se protegen son enzimáticos, biocatalizadores y catalizadores heterogéneos.

La solicitud GB2466493 describe un proceso multi-etapas en el cual se obtiene una corriente de biodiesel y varias de glicerina. Esta patente propone un esquema muy similar al descrito en GB2455900. El lavado de la fase biodiesel se hace con agua ácida, proponiendo por ejemplo el uso de ácido cítrico. La diferencia entre estas dos patentes de la empresa Desmet Ballestra Engineering SA, es que en la GB 2466493 se propone una etapa de secado final a alta temperatura, de manera de lograr un nivel de agua preferiblemente menos a 200 ppm.

La patente US8580119B1 es muy similar a la patente US8540881, presentada por la misma empresa. Está basada en el uso de catalizadores heterogéneos, purificando el biodiesel por destilación luego de separar la fase glicerina.

En la solicitud US2005081436A la purificación se realiza utilizando sólidos adsorbentes, como por ejemplo el silicato de magnesio, luego de separar las fases biodiesel y glicerina.

La solicitud US2007277429A describe un proceso de producción de biodiesel a partir de materias primas de alta acidez. En esta patente, luego de la reacción de transesterificación se separan las fases glicerina y biodiesel, pasando esta última a una etapa de destilación reactiva para eliminar alcohol y continuar la reacción de conversión de glicéridos. Finalmente, la corriente de fondo de esta columna se lava con agua conteniendo ácidos para neutralizar el catalizador.

En la solicitud internacional W009074307A2, la purificación se realiza utilizando sólidos adsorbentes, luego de separar las fases biodiesel y glicerina.

La solicitud US2013211115A propone purificar biodiesel con alto contenido de monoacilglicéridos (en el rango 1-2% aproximadamente), realizando operaciones de extracción líquido-líquido, usando un alcohol, preferentemente metanol, con un cierto porcentaje de agua, preferentemente en el rango 10-20%. También se propone, como alternativa, agregar además un solvente no polar (por ejemplo hexano, heptano, etc.), de manera de mejorar la extracción de monoacilglicéridos. En los ejemplos descritos en la patente, se utiliza una cantidad de solvente polar (alcohol-agua) con un volumen equivalente al de la fase biodiesel. No se agrega ningún compuesto para ajustar el pH del medio extractor.

La solicitud US2014109466A incluye una etapa final de reacción con catalizadores sólidos de manera de disminuir el nivel de impurezas de la fase biodiesel, y finalmente purificar la corriente de salida de este reactor utilizando adsorbentes sólidos.

El proceso de purificación de la presente invención, disminuye la concentración de monoacilglicéridos a valores cercanos al 0,1%, y baja la cantidad de glucósidos esteróles que precipitan en el biodiesel final, permitiendo obtener valores de contaminación total menores a los que se obtienen con los procedimientos actuales. Además, presenta la ventaja de que la inversión en equipamiento es muy baja, y los costos de operación son mínimos, siendo una gran alternativa para la industria productora de biodiesel.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: la figura 1 muestra la concentración de monoacilglicéridos en función del tiempo de lavado para la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención describe un proceso de purificación de biodiesel crudo obtenido por la reacción entre un triacilglicerol, cuya fuente sea un aceite vegetal o grasa animal, y un alcohol en presencia de un catalizador que comprende las siguientes etapas:

a) añadir agua a dicho biodiesel crudo en una proporción de entre 1 y 50% p/v respecto del biodiesel crudo, antes de separar el glicerol producido en dicha reacción;

b) agitar a una temperatura de entre 20 y 100°C por un tiempo de entre 1 y 60 minutos; y

c) separar el producto obtenido en el paso b) en una fase acuosa y una fase que contiene biodiesel y recuperar la fase que contiene biodiesel.

En una forma de realización preferida de la invención la separación de la etapa c) se realiza mediante decantación a una temperatura de entre 20 y 100°C y se recupera la fase que contiene el biodiesel .

En otra forma de realización preferida de la invención, el proceso de la presente invención comprende además los siguientes pasos :

d. añadir a la fase que contiene el biodiesel una solución ácida diluida con una concentración de ácido de entre el 0,1 y 5%, en una proporción de entre un 1 y 50% p/v respecto de la fase que contiene biodiesel;

e. decantar a una temperatura de entre 20 y 100°C, y recuperar la fase que contiene el biodiesel;

f. añadir a la fase que contiene biodiesel agua neutra en una proporción de entre un 1 y 50% p/v respecto de la fase que contiene biodiesel;

g. remover el agua añadida en el paso f) a una temperatura de entre 80 y 110°C.

De manera preferente, la proporción de agua a añadir es de entre un 1 y 15% p/v de agua respecto del biodiesel crudo.

Asimismo, en formas de realización preferidas, en dicho paso b), la agitación se produce, preferentemente, a una temperatura de entre 40 y 80°C, y durante un tiempo de entre 20 y 40 minutos; más preferentemente la temperatura es de entre 50 y 70°C y el tiempo de entre 20 y 40 minutos.

Además, de forma preferida, en dicho paso de separación c) por decantación, la misma se realiza a una temperatura de entre 50 y 70°C

En otra forma de realización preferida de la invención, la decantación del paso e) se realiza, preferentemente, a una temperatura de entre 50 y 70°C.

En otra forma de realización preferida de la invención, en dicho paso d), la proporción de solución ácida diluida respecto de la fase que contiene biodiesel es, preferentemente, de entre un 1 y 20% p/v; y en dicho paso f) la proporción de agua neutra en relación a la fase que contiene aceite es de entre un 7,5 y 12,5% p/v.

En otro aspecto de la presente invención en el paso a) se agrega solución ácida y la concentración de monoacilglicéridos, al final de dicho proceso de purificación de biodiesel crudo es menor

a 0,3%, preferentemente es menor a 0,2%, alcanzando dicha concentración en un tiempo de al menos 15 minutos.

En una forma de realización de la invención, la reacción de obtención de biodiesel crudo se lleva a cabo en una etapa.

En una forma alternativa de realización de la invención, la reacción de obtención de biodiesel crudo se lleva a cabo en dos etapas .

En otra forma de llevar a cabo la invención, la reacción de obtención y/o etapas de purificación se llevan a cabo en procesos discontinuos. De manera alternativa, la reacción de producción y/o etapas de purificación se llevan a cabo en procesos continuos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El proceso de purificación de biodiesel de la presente invención se lleva a cabo a través de las siguientes etapas que suceden a partir de la reacción de transesterificación para producir biodiesel que tiene como producto una mezcla compuesta principalmente por metilésteres (biodiesel), glicerina, metanol, catalizador, impurezas como jabones y contaminantes tales como monoacilglicéridos , diacilglicéridos y glucósidos esteróles, entre otros :

- a) sin separar el glicerol adicionar agua al producto de la reacción de producción de biodiesel en una proporción de entre un 1 y 50% p/v de agua respecto del aceite de partida; preferentemente un 5% p/v de agua respecto del aceite de partida;
- b) mantener en agitación, a una temperatura de entre 20 y 100°C, preferentemente ente 40 y 80°C y por un tiempo de entre 1 y 60 minutos, preferentemente entre 15 y 40 minutos ;

- c) realizar decantación a una temperatura de entre 20 y 100°C, preferentemente entre 40 y 80, más preferentemente 60°C, recuperándose la fase que contiene el biodiesel;
- d) añadir a la fase que contiene el biodiesel solución ácida diluida con una concentración de ácido entre el 0,1 y 5% en una proporción de entre un 1 y 50% p/v respecto del aceite de partida, preferentemente una proporción de 10% p/v respecto del aceite de partida;
- e) realizar decantación a una temperatura de entre 20 y 100°C, preferentemente 60°C, recuperándose la fase que contiene el biodiesel;
- f) añadir a la fase que contiene biodiesel agua neutra en una proporción de entre un 1 y 50% p/v respecto del aceite de partida, preferentemente en una proporción 10% p/v respecto del aceite de partida;
- g) Secar en flujo de nitrógeno a una temperatura de entre 80 y 110°C.

Como se puede observar en los ejemplos presentados, el proceso de la presente invención logra reducir la concentración de monoglicéridos entre un 45 y 83% con respecto a los métodos convencionales, en plazo de tiempo muy pequeño, de tan solo 10 a 40 minutos. No sólo disminuye el contenido de monoglicéridos sino también disminuye el contenido de di y triglicéridos, con lo que el contenido total es inferior a los 20 mg/kg. El proceso de la presente invención es tan eficiente que puede utilizarse tanto para procesos de fabricación de biodiesel de una etapa como de dos etapas, siendo además, un proceso con baja inversión en equipamiento y costos de operación mínimos.

EJEMPLOS

▪ **Ejemplo 1: Aceite de soja crudo - Materia prima industrial.**

Se realizó un trio de experiencias similares donde se fue cambiando la secuencia de lavados. En los dos primeros casos, el lavado de la fase biodiesel se hizo luego de separar el glicerol. Entre paréntesis se indica la secuencia de lavado, indicándose con HCl, el lavado ácido, y con H₂O el lavado con agua neutra.

1. **Convencional (HCl-H₂O-H₂O)**
2. **Neutro (H₂O-HCl-H₂O)**
3. **Proceso de la presente invención:** lavado previo a la separación de glicerina (H₂O-HCl-H₂O): el agua se agregó sin separar el glicerol.

Reacción en 2 etapas- Procedimiento similar al utilizado en la industria :

1^{er} etapa de reacción :

250 gr Aceite (A=0,075) + 43,3 gr MeOH + 3,2 gr MeONa (30%)
60°C - 90 minutos.

Decantación 15 minutos a 60°C

2^{da} etapa de reacción :

Biodiesel + 5,83 gr MeOH + 1,165 gr MeONa 60°C - 60 minutos.

Decantación 15 minutos a 60°C (*)

Purificación :

1. **Convencional** : luego de la decantación de la 2^{da} etapa, se separa el glicerol, como se hace habitualmente en la producción industrial .

-1^{er} lavado: Biodiesel + 12,5 gr HCl (5%) 30 minutos a 60°C

-Decantación: 15 minutos a 60°C (pH fase acuosa luego del lavado = 1)

-2^{do} lavado: Biodiesel + 25 gr H₂O 10 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

-3^{er} lavado: Biodiesel + 25 gr H₂O 10 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

-Secado: T < 120°C en flujo de N₂.

2. **Neutro:** Luego de la 2^{da} etapa de reacción se separa el glicerol. Este procedimiento es el patentado anteriormente por el grupo de trabajo.

-1^{er} lavado: Biodiesel + 12,5 gr H₂O 30 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

-2^{do} lavado: Biodiesel + 25 gr HCl (5%) 10 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

-3^{er} lavado: Biodiesel + 25 gr H₂O 10 minutos a 60°C

-Decantación: 15 minutos a 60°C

-Secado: T < 120°C en flujo de N₂.

3. **Proceso de la presente invención:** lavado previo a la separación de glicerina: luego de la 2^{da} etapa de reacción **no se separa el glicerol.**

-1^{er} lavado: Biodiesel + glicerina (generada en la 2da etapa de reacción) + 12,5 gr H₂O 30 minutos a 60°C

-Decantación: 15 minutos a 60°C. (No se forma emulsión.)

-2^{do} lavado: Biodiesel + 25 gr HC1 (5%) 10 minutos a 60°C

-Decantación: 15 minutos a 60°C

-3^{er} lavado: Biodiesel + 25 gr H₂O 10 minutos a 60°C

-Decantación: 15 minutos a 60°C

-Secado: T < 120°C en flujo de N₂.

Resultados:

Contaminación total a las 48 horas en baño a 40°C - %MG, DG Y TG por cromatografía gaseosa

Lavado:	%MG	%C_T	%DG	%TG
Convencional	0,55%	28,22 mg/kg	0,11	0
Neutro	0,52%	24.55 mg/kg	0,10	0
Presente Invención	0,1 %	7,62 mg/Kg	0,14	0

Se puede ver claramente el efecto significativo en la reducción del contenido de monoacilglicéridos (MG) y también de la contaminación total (C_T) utilizando el proceso de la presente invención.

▪ Ejemplo 2 : Repetición de Ejemplo 1 (lavado con HC1)

Se utilizó exactamente el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

Resultados:

Contaminación total a las 48 horas en baño a 40°C - %MG, DG Y TG por cromatografía gaseosa

Lavado:	%MG	%C_T	%DG	%TG
Convencional	0,55%	28,92 mg/kg	0,13	0

Comparando con el valor mostrado en la tabla del Ejemplo 1, se puede ver que hay buena repetitividad en los ensayos .

- **Ejemplo 3: Experiencia para corroborar resultados de disminución de la concentración de monoacilglicéridos . Se cambió el aceite de materia prima.**

Se utilizó un aceite obtenido por prensado por lo que contiene más sólidos que uno extraído por solvente (experiencias anteriores) . Los resultados del % MG sirven para verificar lo observado en el ejemplo 1. La experiencia es idéntica a la realizada en el ejemplo 1, pero con otro aceite de soja, también crudo .

Resultados

Lavado:	%MG	%DG	%TG
Convencional	0,52	0,13	0
Presente invención	0,1	0,06	0

Se observa también en este caso una reducción muy importante en el nivel de monoacilglicéridos al implementar el sistema de purificación propuesto en este estudio.

- **Ejemplo 4: Determinación del tiempo de desaparición de MG en el tiempo .**

Aceite utilizado: Crudo de soja, con acidez: A= 0,4% ác. oleico .

1^{er} etapa: 250 gr aceite soja + 43,33 gr MeOH + 5,11 gr MeONa 60°C - 90 minutos

Decantación 15 minutos a 60°C

2^{da} etapa: Biodiesel + 5,83 gr MeOH + 1,17 gr MeONa 60°C - 60 minutos .

Muestreo : * t=0 se toma la muestra, se lava y se determina % mono, di y triacilglicéridos .

* Se agregan 12,5 gr de H₂O a la mezcla Biodiesel-glicerina . Se mantiene la agitación, y se toman muestras a los siguientes tiempos :

*t=13

*t=20

*t=30

*t=60

Una vez tomada la muestra se la deja decantando en caliente, se toma la parte superior y se le realizan 2 lavados con ácido y luego H₂O . Finalmente se seca la muestra. Se mide %MG, DG y TG en función del tiempo. Los resultados se muestran en la tabla siguiente :

Resultados:

Tiempo	%MG	%DG	%TG
t=0 min	0,44	0,11	0
t=13 min	0,13	0,11	0
t=20 min	0,099	0,093	0
t=30 min	0,097	0,1	0
t=60 min	0,099	0,12	0

Esta experiencia muestra la cinética de la desaparición de monoacilglicéridos, al realizar la purificación con el método propuesto. En menos de 20 minutos se alcanza el valor final.

- **Ejemplo 5: Determinación del tiempo de desaparición de monoacilglicéridos en el tiempo en medio básico (KOH) y sin glicerina.**

Procedimiento : Separando glicerina y lavado básico.

Aceite utilizado: Crudo de soja, A= 0,4%.

1^{er} etapa: 180 gr aceite soja 3313 + 31,2 gr MeOH + 3,68 gr MeONa
60°C - 90 minutos .

Decantación: 15 minutos a 60°C

2^{da} etapa: Biodiesel + 4,19 gr MeOH + 0,84 gr MeONa
60°C - 60 minutos.

Decantación 15 minutos a 60°C (Se separa el glicerol)

Se realiza el 1^{er} lavado con 9 gr KOH 0,5N

Se miden jabones (J), KOH, %MG, %DG y %TG en el tiempo

Resultados:

Tiempo	%J	%KOH	%MG	%DG	%TG
0(Bio solo)	1,31	0,12	0,46	0,14	0
10	1,03	0,136	0,14	0,15	0
20	1,38	0,045	0,1	0,17	0
30	1,54	0,030			
60	2,04	0			

- Se puede ver que el lavado básico elimina los MG (o los saponifica a la fase acuosa básica), aunque se forma una cantidad importante de jabones.

- Por otra parte, se ve que el KOH desaparece por lo que hay saponificación de una sustancia que pueden ser los monoacilglicéridos, los ésteres o ambos.

▪ **Ejemplo 6: Estudio del proceso con un aceite de soja diferente.**

Aceite utilizado: Aceite de soja que se utiliza en la industria del biodiesel. Acidez del aceite de soja = 0,13%.

Procedimiento: idéntico a Ejemplo 1. Se busca revalidar los resultados observados en estas experiencias con otro aceite, en este caso extraído por solvente y parcialmente desgomado.

Resultados:

Contaminación total a las 48 hs a 40°C

Lavado	CT	%MG	%DG	%TG
Convencional	24,56	0,62	0,17	0
Neutro	6,57	0,4	0,14	0
Presente invención	9,17	0,1	0,14	0

Se observa el mismo comportamiento que en las experiencias del Ejemplo 1.

▪ **Ejemplo 7: Experiencias complementaria al Ejemplo 6. Confirmación de las concentraciones de Esteres y Glicerina total.**

Dosificaciones: idénticas a Ejemplos 1 y 6 (2 etapas)

En estas experiencias se midieron al biodiesel obtenido con la purificación nueva (lavado con glicerina) esterres totales y glicerina total volumétrica con el objetivo de ver si aparecen

compuestos orgánicos que no sean ésteres y/o macromoléculas derivadas de la oligomerización. Estos compuestos podrían provenir de la desaparición de los monoacilglicéridos.

Luego de hacer la C_T , el Biodiesel filtrado fue analizado para determinar una diferencia en el contenido de MG.

Resultados:

Lavado:	%MG	%DG	%TG	%Esteres	%MG luego de filtrar
Convencional	0,57	0,16	0	98,59	0,49
Neutro	0,31	0,15	0	> 99	0,30
Presente invención	0,10	0,13	0	98,44	0,11

Lavado:	%G _T volumétrica
Convencional	0,11
Neutro	0,065
Presente invención	0,033

De estos resultados se concluye:

- El lavado con agua previo a la separación del glicerol del biodiesel disminuye los MG
- El Neutro lo disminuye pero en menor medida.
- No pareciera ser que los MG quedan retenidos en la membrana de C_T . Lo que indica que no son causantes de un incremento en la C_T . Así como tampoco el bajo contenido de MG disminuye la C_T .
- La desaparición de los MG no genera compuestos extraños que alteren el % de Esteres.
- Los %G_T (glicerina total) confirman que las concentraciones de mono, di y triacilglicéridos presentes en el biodiesel obtenidas por cromatografía.

- **Ejemplo 8: Experiencias con aceite crudo de soja desgomado con mayor porcentaje de impurezas .**

Procedimiento : idéntico a Ejemplo 1, 6 y 7. (en 2 etapas)

Se busca observar el impacto de las impurezas presentes en el biodiesel en C_T , luego de la purificación.

Resultados:

Lavado:	%MG	%DG	%TG	C_T
Convencional	0,52	0,21	0	45,65
Presente invención	0,1	0,17	0	18,91

* Comparando los resultados del Ejemplo 7 con esta experiencia se observa que al aumentar el contenido de impurezas en el aceite, la C_T aumenta en ambos casos, pero manteniendo la tendencia de que el lavado convencional de una C_T más alta que el lavado con agua sin separar el glicerol.

* La tendencia de %MG se mantiene inalterable.

- **Ejemplo 9: Revalidación de los resultados obtenidos en el ejemplo 8.**

Procedimiento : idéntico a ejemplo 1, 6, 7 y 8.

Resultados:

Lavado:	%MG	%DG	%TG	C_T
Convencional	0,49	0,15	0	25,43
Presente invención	0,13	0,13	0	18,56

* Se mantiene la tendencia en C_T y MG

Conclusiones en 2 etapas:

* Los monoacilglicéridos desaparecen: se saponifican o se van a la fase glicerina- H_2O

*Los glucósidos se hidrolizan: se demuestra raspando las membranas y viendo glucósidos por análisis cromatográfico.

^Analizando esteróles en ácidos grasos

▪ **Ejemplo 10: Experiencia en una sola etapa.**

Se realizaron experiencias utilizando lavado convencional y lavado con agua sin separar el glicerol para determinar la factibilidad del nuevo proceso en la producción de biodiesel en una sola etapa. La gran diferencia radica en que en el caso de dos etapas, al agregar el agua en la segunda, la cantidad de glicerina presente en ese momento es mucho menor, dado que en la primera etapa, se separa un porcentaje muy alto del total del glicerol generada en el proceso. Al realizar el proceso en una sola etapa, no hay separación de glicerina en etapas intermedias, por lo que el contenido de la misma al agregar el agua es mucho mayor, de hecho, se encuentra la totalidad del glicerol generada y del catalizador cargado en el sistema.

Para observar mejor el fenómeno de disminución de monoacilglicéridos, se utilizó una dosificación de metanol menor a la habitual (habitualmente se utiliza un total de 19.6% m/m mientras que en esta experiencia se utilizó un 18.4% m/m) de manera de que el contenido de monoacilglicéridos en el biodiesel antes de la purificación sea elevado.

Procedimiento :

Reacción: 250 g de Aceite crudo de soja ($A = 0.13\%$) + 4.96 g (MeONa) + 46.03 g (MeOH)

Temperatura: 60°C

Tiempo de reacción: 90 minutos .

Decantación :15 minutos a 60°C.

Purificación :

1. **Convencional:** luego de la decantación, se separa el glicerol, como se hace habitualmente en la producción industrial.

1^{er} lavado: Biodiesel + 12,5 gr HCl (5%) 30 minutos a 60°C

Decantación: 15 minutos a 60°C (pH fase acuosa luego del lavado = 1)

2^{do} lavado: Biodiesel + 25 gr H₂O 10 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

3^{er} lavado: Biodiesel + 25 gr H₂O 10 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

-Secado: T < 120°C en flujo de N₂.

2. **Según la presente invenciónlavando antes de separar el glicerol:** luego de la etapa de reacción NO se separa el glicerol. Este es el procedimiento de la presente invención.

1^{er} lavado: Biodiesel + glicerina+ 12,5 gr H₂O 30 minutos a 60°C.

-Decantación 15 minutos a 60°C. No se forma emulsión.

2^{do} lavado: Biodiesel + 25 gr HCl 10 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

3^{er} lavado: Biodiesel + 25 gr H₂O 10 minutos a 60°C

-Decantación 15 minutos a 60°C

-Secado: $T < 120^{\circ}\text{C}$ en flujo de N_2 .

Resultados:

Lavado:	%M G	%DG	%TG
Convencional	0,76	0,36	0,21
Presente invención	0,30	0,38	0,33

Se observa que luego de la purificación con glicerina, el contenido de monoacilglicéridos es mucho menor que en el caso de la purificación convencional. Esto demuestra que el proceso es satisfactorio inclusive, en una sola etapa.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de purificación de biodiesel crudo obtenido por la reacción entre un triacilglicerol y un alcohol en presencia de un catalizador caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - a) añadir agua a dicho biodiesel crudo en una proporción de entre 1 y 50% p/v respecto del biodiesel crudo, antes de separar el glicerol producido en dicha reacción ;
 - b) agitar a una temperatura de entre 20 y 100°C por un tiempo de entre 1 y 60 minutos; y
 - c) separar el producto obtenido en el paso b) en una fase acuosa y una fase que contiene biodiesel y recuperar la fase que contiene biodiesel.
2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la separación del paso c) se realiza mediante decantación a una temperatura de entre 20 y 100°C y se recupera la fase que contiene el biodiesel.
3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 caracterizado porque además comprende los siguientes pasos :
 - d) añadir a la fase que contiene el biodiesel una solución ácida diluida con una concentración de ácido de entre el 0,1 y 5%, en una proporción de entre un 1 y 50% p/v respecto de la fase que contiene biodiesel;
 - e) decantar a una temperatura de entre 20 y 100°C, y recuperar la fase que contiene el biodiesel;

f) añadir a la fase que contiene biodiesel agua neutra en una proporción de entre un 1 y 50% p/v respecto de la fase que contiene biodiesel;

g) remover el agua añadida en el paso f) a una temperatura de entre 80 y 110°C.

4. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque en dicho paso a), la proporción de agua a añadir es de entre un 1 y 15% p/v de agua respecto del biodiesel crudo.
5. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque en dicho paso b), la agitación se produce a una temperatura de entre 40 y 80°C, y durante un tiempo de entre 20 y 40 minutos .
6. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque en dicho paso b), la agitación se produce a una temperatura es de entre 50 y 70°C y el tiempo de entre 20 y 40 minutos .
7. El proceso de la reivindicación 2 caracterizado porque la decantación se produce a una temperatura de entre 50 y 70°C
8. El proceso de la reivindicación 3 caracterizado porque en dicho paso e), la decantación se produce a una temperatura de entre 50 y 70°C.
9. El proceso de la reivindicación 3 caracterizado porque en dicho paso d), la proporción de solución ácida diluida respecto de la fase que contiene biodiesel es de entre un 1 y 20% p/v.
10. El proceso de la reivindicación 3 caracterizado porque en dicho paso f) la proporción de agua neutra en relación de la fase que contiene biodiesel es de entre un 7,5 y 12,5% p/v.

11. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque la concentración de monoacilglicéridos , al final de dicho proceso de purificación de biodiesel crudo es menor a 0,3%.
12. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de monoacilglicéridos se reduce al 0,3% en un tiempo de al menos 15 minutos.
13. El proceso de la reivindicación 3 caracterizado porque la concentración de monoacilglicéridos, al final de dicho proceso de purificación de biodiesel crudo es menor a 0,2%.
14. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de monoacilglicéridos se reduce al 0,2% en un tiempo de al menos 15 minutos.
15. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de obtención de biodiesel crudo se lleva a cabo en una etapa.
16. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de obtención de biodiesel crudo se lleva a cabo en dos etapas.
17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo de forma discontinua .
18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se lleva a cabo en de forma continua .

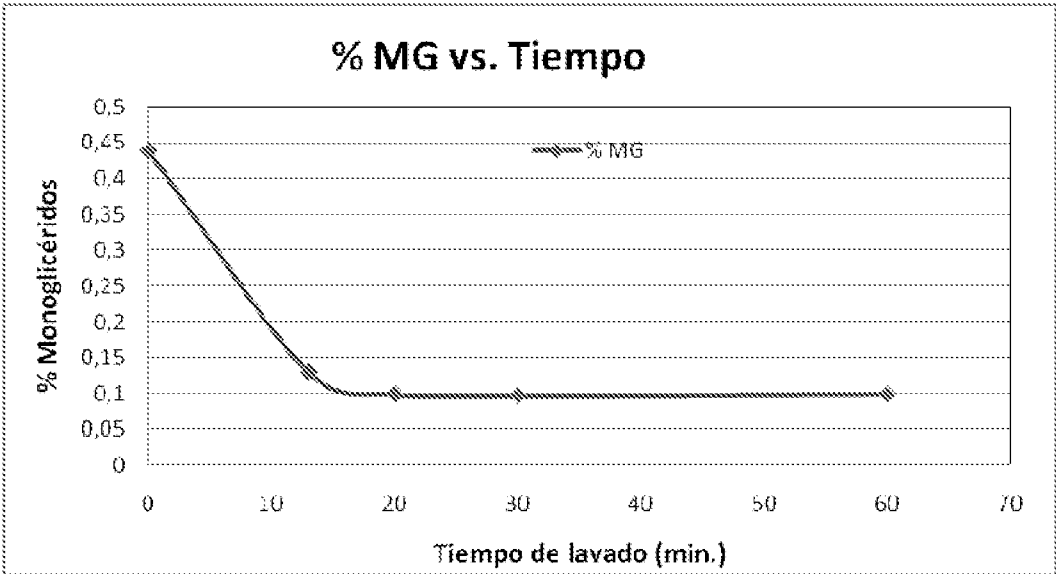


FIGURA 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/IB2015/059692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C67/58 C10L1/02 C11C1/02 C11C1/08 C11C3/00 ADD.			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C C10L C11C			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal , WPI Data			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
X	Wo 87/07632 AI (BIO ENERGY TECHNOLOGY LTD [GB]) 17 December 1987 (1987-12-17) cited in the application claim 1; example 1 -----	1, 2, 4-7 , 11, 12 , 14-18	
A	US 2006/096159 AI (BONSCH RUDOLF [DE] ET AL) 11 May 2006 (2006-05-11) the whole document -----	1-15	
A	Wo 2011/033346 AI (COUNCIL SCIENT IND RES [IN] ; KAUL SAVITA [IN] ; ATRAY NEERAJ [IN] ; BHAT) 24 March 2011 (2011-03-24) the whole document -----	1-15	
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.			
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) on which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 6 April 2016		Date of mailing of the international search report 20/04/2016	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fri t z , Marti n	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/059692

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
Wo 8707632	Al	17-12-1987	CN 87104580 A 27-01-1988
			EP 0249463 A2 16-12-1987
			WO 8707632 Al 17-12-1987

US 2006096159	Al	11-05-2006	AR 042306 Al 15-06-2005
			AU 2003267398 Al 30-06-2004
			DE 10257215 Al 08-07-2004
			MY 130337 A 29-06-2007
			US 2006096159 Al 11-05-2006
			WO 2004053036 Al 24-06-2004

Wo 2011033346	Al	24-03-2011	AU 2010296982 Al 19-04-2012
			CA 2774343 Al 24-03-2011
			US 2012255223 Al 11-10-2012
			WO 2011033346 Al 24-03-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/IB2015/059692

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C07C67/58 C10L1/02 C11C1/02 C11C1/08 C11C3/00 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTÉ Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C C10L C11C Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EP0-Internal , WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
X	WO 87/07632 AI (BIO ENERGY TECHNOLOGY LTD [GB]) 17 Decembre 1987 (1987-12-17) cité dans la demande revendication 1; exemple 1	I, 2, 4-7, II, 12, 14-18
A	US 2006/096159 AI (BONSCH RUDOLF [DE] ET AL) 11 Mai 2006 (2006-05-11) tout le document	1-15
A	WO 2011/033346 AI (COUNCIL SCIENT IND RES [IN]; KAUL SAVITA [IN]; ATRAY NEERAJ [IN]; BHAT) 24 Mars 2011 (2011-03-24) tout le document	1-15
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents. ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe.		
* Catégories spéciales de documents cités : "A" document définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré comme particulièrement pertinent "E" demande ou brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais après la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur public après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour permettre de comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche a été effectivement achevée	Date d'expédition du rapport de recherche	
6 April 2016	20/04/2016	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, n° de télécopieur Fax: (+31-70) 340-3016	Fritz, Martin n° de téléphone	

wo	8707632	AI	17-12-1987	CN	87104580	A	27-01-1988
				EP	0249463	A2	16-12-1987
				wo	8707632	AI	17-12-1987

US	2006096159	AI	11-05-2006	AR	042306	AI	15-06-2005
				AU	2003267398	AI	30-06-2004
				DE	10257215	AI	08-07-2004
				MY	130337	A	29-06-2007
				US	2006096159	AI	11-05-2006
				wo	2004053036	AI	24-06-2004

wo	2011033346	AI	24-03-2011	AU	2010296982	AI	19-04-2012
				CA	2774343	AI	24-03-2011
				US	2012255223	AI	11-10-2012
				wo	2011033346	AI	24-03-2011