



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 345 316**

② Número de solicitud: 201090008

⑤ Int. Cl.:

**C11C 3/00** (2006.01)

**B01J 31/16** (2006.01)

**C10L 1/02** (2006.01)

**C11C 3/06** (2006.01)

**C11C 3/10** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑫ Fecha de presentación: **25.09.2008**

⑩ Prioridad: **28.09.2007 FR 07/06852**  
**28.09.2007 FR 07/06853**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2010**

Fecha de la concesión: **07.12.2011**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:  
**15.11.2010**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **20.12.2011**

⑮ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**20.12.2011**

⑰ Titular/es: **IFP**  
**1-4, avenue de Bois Preau**  
**F-92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR**

⑱ Inventor/es: **Bazer-Bachi, Delphine y**  
**Lecocq, Vincent**

⑲ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Método para la preparación de ésteres alcohólicos a partir de triglicéridos y alcoholes utilizando catalizadores heterogéneos basados en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica.**

㉑ Resumen:

Método para la preparación de ésteres alcohólicos a partir de triglicéridos y alcoholes utilizando catalizadores heterogéneos basados en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica.

Un método para la preparación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono a partir de un aceite vegetal o animal, neutro o ácido, virgen o reciclado, con monoalcoholes que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, en presencia de un catalizador heterogéneo basado en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica, que permite producir directamente, en una o más etapas, un éster que puede ser utilizado como combustible y una glicerina pura.

ES 2 345 316 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

# ES 2 345 316 B2

## DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de ésteres alcohólicos a partir de triglicéridos y alcoholes utilizando catalizadores heterogéneos basados en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica.

### 5 **Campo de la invención**

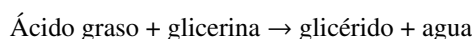
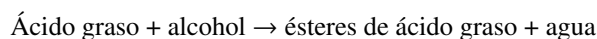
La presente invención se refiere a un nuevo método para preparar ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos a partir de sustancias grasas de origen vegetal o animal.

10 La reacción principalmente deseada es una transesterificación llevada a cabo de acuerdo con la ruta I siguiente y posiblemente una reacción de esterificación y transesterificación acopladas, llevando a cabo la esterificación según la ruta II siguiente.

#### 15 Ruta I:



#### 20 Ruta II:



### 25 **Antecedentes de la invención**

Los ésteres de sustancias grasas son utilizados actualmente en muchas aplicaciones tales como combustibles diésel, aceites combustibles para hornos, solventes ecológicos, compuestos base para la fabricación de sulfonatos de alcoholes grasos, amidas, dímeros de éster, etc.

30 En el caso del combustible diésel, que es hoy día una aplicación fundamental de los ésteres de sustancias grasas, se ha establecido un cierto número de especificaciones cuya lista, límites y métodos pertenecen al estándar EN 14.214 (2003) aplicable actualmente en Europa. El éster debe contener al menos un 96,5% en masa de ésteres, como máximo un 0,8% en masa de monoglicéridos, como máximo un 0,2% en masa de diglicéridos y como máximo un 0,2% en masa de triglicéridos, pocos ácidos grasos libres (<0,5 mg de KOH por g) que puedan ser corrosivos, menos de un 0,25% en masa de glicerina unida y libre y metales únicamente como trazas. Esto implica un protocolo preciso para obtener la pureza deseada.

40 Cuando se prepara un éster a partir de un aceite o grasa y un monoalcohol, dependiendo de la naturaleza del aceite utilizado inicialmente, se forma automáticamente de un 10 a un 15% en masa de un producto secundario que es glicerina. Esta glicerina es comercializada a un precio elevado para varios usos, pero únicamente cuando tiene una pureza elevada, la cual se obtiene después de una purificación avanzada en unidades especializadas en destilación al vacío.

45 En resumen, la mayoría de los métodos para la fabricación de ésteres comerciales dan lugar bastante fácilmente a productos brutos (ésteres y glicerina) que sin embargo tienen que ser profundamente purificados utilizando varios tratamientos que finalmente cargan el coste de la conversión.

50 Se sabe bien cómo producir ésteres de metilo utilizando medios convencionales tales como la catálisis homogénea con catalizadores solubles, tales como sosa o metilato de sodio, mediante la reacción de un aceite neutro y un alcohol tal como metanol (por ejemplo JAOCs 61, 343-348 (1984)). Un producto puro que puede ser utilizado como combustible y una glicerina que satisfaga las especificaciones se obtienen sin embargo únicamente después de muchas etapas. De hecho, la glicerina obtenida está contaminada con sales alcalinas o alcoholatos, de tal manera que la planta de purificación de glicerina es casi tan costosa como la planta de fabricación del éster.

55 Los métodos de catálisis heterogénea proporcionan la ventaja de producir ésteres y glicerina libres de catalizador, que son por tanto purificados fácilmente. Sin embargo, es a menudo difícil de obtener económicamente un éster y una glicerina de alta pureza.

60 La patente europea EP-B-0.198.243 describe la fabricación de ésteres de metilo mediante transesterificación de un aceite con metanol, utilizando como catalizador un óxido de aluminio o una mezcla de óxido de aluminio y óxido ferroso. Sin embargo, el LHSV (volumen de aceite inyectado/volumen de catalizador/hora) es bajo, la cantidad de glicerina recogida es mucho menor que la esperada teóricamente y la pureza de los ésteres obtenidos es bastante baja (oscilando entre el 93,5% y el 98%).

65 Se han descrito métodos que utilizan un sistema catalítico basado en óxidos metálicos, solos o en combinación, depositados o no sobre un óxido de aluminio. La patente FR-B-2.752.242 registrada por el solicitante, describe la

## ES 2 345 316 B2

utilización de catalizadores sólidos y no solubles formados a partir de óxido de aluminio y óxido de zinc o aluminato de zinc. Las solicitudes de patente EP-A-1.505.048 y EP-A-1.593.732, registradas también por el solicitante, describen un método de transesterificación de un aceite vegetal o animal utilizando catalizadores heterogéneos basados en mezclas de óxido de aluminio y óxido de titanio, óxido de aluminio y óxido de circonio, óxido de aluminio y óxido de antimonio, o combinaciones de óxidos de titanio y zinc, de óxido de aluminio, de óxidos de titanio y zinc, de óxidos de titanio y bismuto o de óxido de aluminio, óxido de titanio y óxido de bismuto.

Además de estos sólidos de tipo óxido, se ha utilizado un número creciente de nuevas fases básicas para catalizar la transesterificación de aceites con alcoholes.

A manera de ejemplo, De Filippis y col. (Energy & Fuels 2005, 19, 225-228) sugieren la utilización de fosfato de sodio para catalizar la reacción de transesterificación del aceite de colza.

Suppes y col. (Applied Catalysis A: general 257 (2004) 213-223) utilizan muchos materiales diferentes tales como zeolitas intercambiadas con Cs o K o metales que completan los reactores, para la transesterificación del aceite de soja.

### Resumen de la invención

La presente invención describe un método para preparar una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y glicerina, en el que una sustancia grasa de origen animal o vegetal se hace reaccionar con un monoalcohol alifático de 1 a 18 átomos de carbono, en presencia de al menos un catalizador heterogéneo basado en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica.

Estos sólidos híbridos porosos con una matriz mixta orgánica-inorgánica son polímeros de coordinación. Constan de iones metálicos o de polihedros de iones metálicos asociados entre sí mediante al menos un ligando orgánico polifuncionalizado bidentado.

Los sólidos híbridos orgánicos-inorgánicos basados en metales conectados entre sí por moléculas orgánicas pueden ser utilizados para aplicaciones tales como, por ejemplo, almacenamiento de gases, almacenamiento de hidrógeno (US-7.196.210; Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 127, 17998; Zhou, J. Am. Chem. Soc., 128, 3896).

Las aplicaciones de estos materiales en catálisis son mucho menos frecuentes. Sin embargo, han sido utilizados para reacciones tales como alcoxilación (US-7.202.385), epoxidación (US-6.624.318), alquilación de aldehídos asimétricos (Lin, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 8940), cianosililación (Fujita, Chem. Commun., 2004, 1586). Muy recientemente, Llabrés y col. (Journal of Catalysis, 250 (2007) 294-298) mostraron la actividad de un material de paladio híbrido para reacciones de oxidación de alcoholes, reacciones de acoplamiento de Suzuki y reacciones de hidrogenación de olefinas.

Un material basado en el elemento zinc y en un ligando piridínico guiral ha sido sintetizado por Kim y col. para catalizar la transesterificación enantioselectiva de acetato de 2,4-dinitrofenilo por un alcohol. Sin embargo, este material, cuya síntesis es compleja, es poco activo ya que la conversión alcanza el 90% únicamente después de cien horas de reacción aproximadamente con, además, excesos enantioméricos extremadamente bajos (por debajo del 10%) (Kim, Nature, 404, 2000, 982). Esta reacción implica a un éster activado por grupos nitro electroatrayentes en presencia de un solvente, a temperatura ambiente. La utilización de monoésteres activados, cuyo impedimento estérico es además bajo, constituye una diferencia fundamental con la transesterificación de triglicéridos o triésteres de ácidos grasos, la cual tiene lugar a temperaturas más elevadas de acuerdo con un mecanismo que consta de reacciones consecutivas que implican a derivados de ácidos grasos que tienen todos ellos un elevado impedimento estérico. Además, la reacción de transesterificación de las sustancias grasas tiene lugar en ausencia de solvente. Todos estos parámetros (ausencia de solvente, temperatura elevada, reactivos impedidos estéricamente de diferentes naturalezas) distingue significativamente la transesterificación de sustancias grasas de una transesterificación enantioselectiva. Así, de acuerdo con los resultados proporcionados por Kim y col., parece que la utilización de un sólido híbrido funcionalizado cuya síntesis es compleja tiene poco interés para las reacciones de conversión de ésteres. Además, el pequeño tamaño de poro de estos sólidos, así como la ausencia de funciones químicas en la estructura del material para los más sencillos, hace que estos polímeros de coordinación no estén predestinados a ser utilizados como catalizadores en reacciones que implican a sustancias grasas.

Bastante sorprendentemente, nosotros hemos demostrado que catalizadores basados en sólidos híbridos porosos con una matriz mixta orgánica-inorgánica tienen de forma ventajosa la capacidad de catalizar la transesterificación de sustancias grasas con metanol y con alcoholes más pesados. Así, es posible formar ésteres de etilo, isopropilo o butilo que tengan interés debido a que los puntos de fluidez de los ésteres formados con alcohol etílico, alcohol isopropílico o alcohol butílico son a menudo más bajos que los de los ésteres de metilo, siendo algunas veces la ganancia de 10°C, lo cual permite utilizar inicialmente aceites más saturados.

Una ventaja de la invención al utilizar un catalizador basado en sólidos híbridos porosos con una matriz orgánica-inorgánica es en particular el que permite una disminución de la temperatura de reacción, del tiempo de contacto entre los reactivos o de la proporción alcohol/sustancia grasa respecto a la técnica anterior, a la vez que mejora la velocidad de conversión y mantiene una elevada selectividad del éster.

## ES 2 345 316 B2

Otra ventaja de la invención reside en el hecho de que estos sólidos catalizan reacciones de transesterificación y esterificación según un proceso de catálisis heterogénea. Por tanto, el catalizador no es consumido en la reacción y no se disuelve en el medio de reacción. Permaneciendo en forma sólida, es fácilmente separado del medio de reacción sin pérdida del catalizador y sin contaminación del medio de reacción por especies disueltas o residuos del catalizador.

La actividad y la selectividad de este catalizador no se ven afectadas por la reacción de transesterificación o esterificación: el catalizador es estable y reciclable bajo las condiciones experimentales de la reacción. Este tipo de catalizador es compatible con su utilización en un proceso industrial continuo, con un lecho fijo por ejemplo, en el que el suministro de catalizador puede ser utilizado durante mucho tiempo sin pérdida de actividad.

El método de acuerdo con la invención se describe a continuación con más detalle.

### Descripción detallada

#### *Sustancias grasas*

Las sustancias grasas utilizadas en el método de acuerdo con la invención corresponden a sustancias naturales o elaboradas, de origen animal o vegetal, que contienen predominantemente triglicéridos, referidas comúnmente como aceites y grasas.

Ejemplos de aceites que pueden ser utilizados son todos los aceites comunes, tales como el aceite de palma (concreto u oleína), aceite de soja, aceite de nuez de palma, aceite de copra, aceite de babassu, aceite de colza (viejo o nuevo), aceite de girasol (convencional u oleico), aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de cacahuete, aceite de pourgher (*Jatropha curcas*), aceite de ricino, aceite de linaza y aceite crambe, y todos los aceites obtenidos del girasol y de la colza mediante, por ejemplo, ingeniería genética o hibridación, o los obtenidos de algas.

Es incluso posible utilizar aceite residual de la cocina, aceite de matadero, varios aceites animales tales como aceite de pescado, aceite de foca, sebo, manteca de cerdo, grasa procedente del tratamiento de aguas residuales e incluso grasa de aves de corral, ya que los ésteres producidos a partir de algunos alcoholes tales como alcohol etílico, isopropílico o butílico permiten ganar más de 10°C en el punto de fluidez y por consiguiente utilizar inicialmente aceites más saturados.

Los aceites utilizados pueden incluir también aceites parcialmente modificados, por ejemplo mediante polimerización u oligomerización, tales como por ejemplo los "aceites cocidos" ("stand oils") del aceite de linaza o del aceite de girasol y aceites vegetales polimerizados.

Los aceites utilizados son aceites neutros o ácidos, vírgenes o reciclados.

La presencia de ácidos grasos en los aceites no es *a priori* nociva, ya que los sistemas catalíticos basados en sólidos híbridos porosos con una matriz mixta orgánica-inorgánica son también activos para la esterificación y convierten también los ácidos grasos en ésteres. El valor límite de ácidos grasos libres contenidos en los aceites es un Índice de acidez próximo a 10 (definiéndose el índice de acidez como la masa en mg de KOH requerida para valorar todos los ácidos grasos libres en 1 g de aceite). La operatividad del método bajo tales condiciones está próxima a la definida con un aceite que tenga un índice de acidez bajo (esto es, por debajo de 0,2 mg de KOH/g).

En el caso de los aceites con un índice de acidez muy elevado (próximo a 10 mg de KOH/g), una opción consiste en preceder la reacción de transesterificación por una reacción de esterificación de los ácidos grasos libres presentes, utilizando el mismo alcohol que el utilizado en el método de transesterificación en presencia de un ácido fuerte tal como ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos solubles o en un soporte (del tipo de las resinas Amberlyst 1,5<sup>®</sup>), o bien utilizando preferiblemente glicerina, para formar un éster de glicerol total o parcial, utilizando el mismo catalizador basado en sólidos híbridos porosos con una matriz mixta orgánica-inorgánica, a la presión atmosférica y preferiblemente bajo vacío, y a temperaturas que varían entre 150°C y 220°C.

Cuando se utilizan aceites residuales de la cocina, que son un producto bruto muy barato para la producción de combustible biodiésel, los polímeros de ácidos grasos tienen que ser eliminados de la mezcla de reacción con el fin de que la mezcla de ésteres cumpla con las especificaciones del estándar EN 14214.

#### *Alcohol*

La naturaleza del alcohol utilizado en el método desempeña una función en la actividad de transesterificación.

En términos generales, es posible utilizar varios monoalcoholes alifáticos que tengan por ejemplo de 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono.

Más preferiblemente, el monoalcohol alifático contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

## ES 2 345 316 B2

El más activo es el alcohol metílico. Sin embargo, pueden ser considerados el alcohol etílico y los alcoholes isopropílico, propílico, butílico, isobutílico e incluso amílico. Pueden utilizarse también alcoholes más pesados tales como el alcohol etil-hexílico o el alcohol laúrico.

5 El alcohol metílico que facilita la reacción puede ser añadido de forma ventajosa a los alcoholes pesados.

Además, cuando se prepara el éster etílico es posible utilizar una mezcla de alcohol etílico y metílico que contenga del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 1 a 10% en peso, de alcohol metílico con el fin de incrementar la conversión.

10

### *Catalizadores*

15 La mayoría de los catalizadores encontrados vienen en forma de polvos, bolas, productos extruidos o pastillas. Estos tipos de formaciones continúan siendo válidos en el caso de los sólidos híbridos porosos tales como los descritos en la presente invención.

20 En los casos en los que la tecnología del reactor requiera catalizadores en forma de bolas, pastillas, gránulos o extruidos, pueden utilizarse los diferentes modos de formación conocidos por las personas expertas en la técnica (ver la Patente US-B-2-6.893.564) (impregnación, depósito, mezclado-extrusión, granulación, formación de pastillas, etc.). Los ejemplos siguientes ilustran de manera no exhaustiva algunos de los métodos que pueden ser tenidos en consideración.

25 Polvos de polímeros de coordinación pueden ser sometidos a granulación utilizando, por ejemplo, aglutinantes orgánicos o inorgánicos tales como los descritos en la solicitud de patente WO-2006/050.898.

La utilización de aglutinantes, cargas, agentes peptizantes, permite además que los catalizadores sean formados como productos extruidos mediante mezclado-extrusión.

30 La técnica de coagulación de gotitas puede ser también adecuada para estos sólidos híbridos.

Los métodos convencionales de depósito sobre un soporte preformado adecuado o de impregnación o modificación de un soporte preformado, bien conocidos por las personas expertas en la técnica, pueden ser también utilizados de forma ventajosa.

35 Todos estos tipos de formaciones pueden ser conseguidos en presencia o en ausencia de un aglutinante.

40 El óxido de aluminio puede ser utilizado por ejemplo como aglutinante. Permite incrementar el área de la superficie del material y a menudo crear un compuesto que es mucho más estable frente al estrés de lixiviación y al estrés mecánico. Preferiblemente, el contenido de óxido de aluminio representa hasta un 90% en peso en relación con la masa total del material formado. Más preferiblemente, el contenido de óxido de aluminio varía entre el 10 y el 70% en peso en relación con la masa total del material formado.

45 Los polímeros de coordinación constan de iones metálicos o de polihedros inorgánicos de iones metálicos, o nudos, conectados por moléculas orgánicas polifuncionalizadas, o ligandos, que tienen al menos dos funciones quelantes (carboxilatos, aminas, fosfonatos, sulfonatos, alcoholatos, etc.). Estos materiales tienen poros, en particular microporos (tamaño inferior a 2 nm) y mesoporos (tamaño que varía entre 2 y 50 nm). Las áreas superficiales específicas de estos materiales pueden variar de 5 a 5000 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 100 a 3000 m<sup>2</sup>/g.

50 Ejemplos de metales que constituyen los “nudos” de estos materiales son metales de los grupos 2 a 17 de la tabla periódica. En particular, metales tales como Mg, Ca, Sr, Ba, Se, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb y Bi son preferiblemente utilizados. Entre estos últimos, se prefieren Zn, Cu, Cd, Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Ag. A manera de ejemplo no limitante, los iones metálicos presentes en los materiales híbridos porosos tomados en parte de la lista anterior son según sigue: Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Nb<sup>3+</sup>, Ta<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Re<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>2+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>+</sup>.

60 Preferiblemente, el metal es seleccionado de entre los grupos 2 a 15 de la tabla periódica. Más preferiblemente, el metal es seleccionado de entre los grupos 2 y 7 a 12, y más particularmente entre Zn, Cu, Cd, Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Ag.

65 A manera de ejemplo no limitante, los iones metálicos presentes en los materiales híbridos porosos tomados en parte de la lista anterior son según sigue: Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sc<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>, V<sup>3+</sup>, V<sup>2+</sup>, Nb<sup>3+</sup>, Ta<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, W<sup>3+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Re<sup>3+</sup>, Re<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Ru<sup>2+</sup>, Os<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Co<sup>+</sup>, Rh<sup>2+</sup>, Rh<sup>+</sup>, Ir<sup>2+</sup>, Ir<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pd<sup>+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Si<sup>+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>4+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, As<sup>5+</sup>, As<sup>3+</sup>, As<sup>+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>+</sup>, Bi<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup>, Bi<sup>+</sup>.

## ES 2 345 316 B2

Ejemplos de fuentes de metales que pueden ser utilizadas son óxidos metálicos y mezclas de los mismos en cualquier proporción, así como sales de estos metales, sales halogenuro, sulfato, nitrato, fosfato, carbonato, oxalato, hidróxido, alcoholato, perclorato, carboxilato o acetilacetato. Estos precursores pueden estar en forma de polvo o formados, solubles o insolubles en el medio de reacción.

Las moléculas orgánicas que tienen al menos dos funciones quelantes y que constituyen la estructura del material pueden contener el grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, grupos arilo (de 1 a 5 anillos de benceno), una mezcla de grupos alquilo (de 1 a 10 átomos de carbono) y de grupos arilo (de 1 a 5 anillos de benceno). Estos grupos tienen que estar funcionalizados por al menos dos grupos químicos tales como COOH, CS<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, SO<sub>3</sub>H, Si(OH)<sub>3</sub>, Ge(OH)<sub>3</sub>, Sn(OH)<sub>3</sub>, Si(SH)<sub>3</sub>, Ge(SH)<sub>3</sub>, Sn(SH)<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub>H, AsO<sub>3</sub>H, AsO<sub>4</sub>H, P(SH)<sub>3</sub>, As(SH)<sub>3</sub>, CH(RSH)<sub>2</sub>, C(RSH)<sub>3</sub>, CH(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH(ROH)<sub>2</sub>, C(ROH)<sub>3</sub>, CH(RCN)<sub>2</sub>, C(RCN)<sub>3</sub>, donde R es un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene entre 1 y 5 anillos de benceno, y CH(SH)<sub>2</sub>, C(SH)<sub>3</sub>, CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH(OH)<sub>2</sub>, C(OH)<sub>3</sub>, CH(CN)<sub>2</sub> y C(CN)<sub>3</sub>. Además, heterociclos conteniendo nitrógeno, conteniendo azufre, conteniendo oxígeno, sustituidos o no, pueden servir también como ligandos (piridina, derivados de imidazol).

Se utilizan preferiblemente ligandos portadores de grupos ácido carboxílico, sustituidos o no en el anillo aromático por los grupos anteriormente mencionados, dicarboxilato de naftaleno (NDC), o portadores de grupos amina tales como bipyridinas. Más preferiblemente, el ligando orgánico es ácido tereftálico, sustituido o no en el anillo de benceno, o 2-metilimidazol.

Más preferiblemente, los sólidos híbridos porosos con una matriz mixta orgánica-inorgánica utilizados como catalizadores en la presente invención constan de polihedros o iones de Zn<sup>2+</sup>, y están conectados preferiblemente mediante ligandos bidentados derivados del ácido tereftálico.

Algunos métodos para preparar estos materiales híbridos porosos son conocidos de la técnica anterior y están descritos en particular en las patentes US-2006/0.287.190 o US-7.196.210. Las diferentes rutas de síntesis que dan lugar a estos sólidos son aplicables dentro del ámbito de la presente invención y los modos de preparación aquí presentados no son de ninguna manera restrictivos.

Este tipo de catalizador puede ser preparado de forma ventajosa utilizando uno de los métodos descritos en la presente a continuación.

Un método convencional para preparar un polímero de coordinación comprende una primera etapa en la cual el precursor de zinc es llevado a solución en agua o en un solvente orgánico polar o en una mezcla de solventes, y el ligando orgánico es llevado también a solución en agua o en un solvente orgánico polar. En una segunda etapa, estas dos soluciones son mezcladas y agitadas. Una tercera etapa consiste en la adición a esta mezcla de una base en solución acuosa (metilamina por ejemplo) o en solución en un solvente orgánico polar. Esta mezcla final es posteriormente agitada o no agitada. El material híbrido que precipita en el medio es filtrado, lavado con agua o con un solvente orgánico y posteriormente secado. Puede ser sometido opcionalmente a un tratamiento térmico posterior con el fin de limpiar la porosidad.

Un sólido híbrido poroso con una matriz mixta orgánica-inorgánica utilizado preferiblemente como catalizador en la presente invención y que consta de polihedros o iones de Zn<sup>2+</sup>, conectados por ligandos bidentados derivados del ácido tereftálico, es un material cristalizado híbrido referido como IMH-1, cuya estructura cristalina se detalla en la presente posteriormente. El material híbrido IMH-1 tiene un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas dadas en la Tabla 1. Este diagrama de difracción es obtenido mediante análisis radiocristalográfico utilizando el método del polvo convencional con un difractor analítico X'Pert PRO PAN equipado con un goniómetro  $\theta$ - $\theta$ , un tubo de rayos X de cobre (línea K $\alpha_1$  a 1,5418 Å) provisto de un monocromador trasero. Los análisis de rutina del material fueron registrados con un incremento de 0,05° durante 5 segundos, hasta 70°. Para registros más precisos, el incremento es de 0,02° durante 10 segundos hasta 120°.

A partir de la posición de los picos de difracción mostrados por el ángulo  $2\theta$ , se calculan las distancias reticulares  $d_{hkl}$  características de la muestra aplicando la relación de Bragg. El error de medida  $\Delta(d_{hkl})$  de  $d_{hkl}$  es calculado de acuerdo con el error absoluto  $\Delta(2\theta)$  asignado a la medida de  $2\theta$ . Se admite comúnmente un error absoluto  $\Delta(2\theta)$  igual a  $\pm 0,02^\circ$ . La intensidad relativa  $I/I_0$  asignada a cada valor de  $d_{hkl}$  es medida a partir de la altura del pico de difracción correspondiente. El diagrama de difracción de rayos X del material híbrido IMH-1 de acuerdo con la invención contiene al menos las líneas para los valores de  $d_{hkl}$  dados en la Tabla 1. En la columna de  $d$ , los valores medios de las distancias interreticulares están expresados en Angströms (Å). A cada uno de estos valores tiene que asignársele el error de medida  $\Delta(d_{hkl})$  que oscila entre  $\pm 0,3$  Å y  $\pm 0,01$  Å.

## ES 2 345 316 B2

TABLA 1

*Valores medios de la  $d_{hkl}$  e intensidades relativas medidas en un diagrama de difracción de rayos X del material híbrido IHM-1*

5	2 Theta (°)	$d_{hkl}$ (Å)	I/I <sub>0</sub>
	8,81	10,03	FF
10	14,22	6,22	ff
	15,78	5,61	f
	17,67	5,02	m
15	26,65	3,34	ff
	27,11	3,28	ff
	28,69	3,11	f
20	28,95	3,08	f
	29,97	2,98	ff
	30,51	2,93	f
25	31,11	2,87	f
	31,90	2,80	f
	32,55	2,75	mf
30	34,05	2,63	ff
	34,97	2,56	ff
	35,77	2,51	f
35	36,87	2,44	f
	39,05	2,30	ff
40	40,39	2,23	ff
	41,99	2,15	ff
	42,75	2,11	ff
45	45,19	2,00	f

donde FF = muy elevada, F = elevada, m = media, mf = media baja, f = baja, ff = muy baja. La intensidad I/I<sub>0</sub> está dada en relación con una escala de intensidades relativas en la cual se asigna un valor de 100 a la línea de intensidad más elevada en el diagrama de difracción de rayos X: ff < 15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

Este material híbrido IHM-1 está indexado por simetría monoclinica con, como parámetros celulares: a=20,21(7) Å; b=3,33(1)Å, c=6,28(6)Å y ángulos: α=γ=90° y β=97,1(4)°.

El método para preparar el sólido IHM-1 comprende las etapas siguientes:

- i. disolver al menos un precursor de zinc basado en dicloruro de zinc anhidro y ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC) en al menos un solvente orgánico
- ii. disolver 2-metilamina (MEA) en agua
- iii. mezclar opcionalmente las dos soluciones previas
- iv. cristalizar
- v. filtrar, lavar y secar el producto obtenido.

## ES 2 345 316 B2

El solvente implicado en la síntesis contiene en particular dimetilformamida (DMF). Puede ser asociado opcionalmente con tolueno.

La etapa de cristalización se lleva a cabo entre la temperatura ambiente y 100°C durante 12 a 30 horas.

El secado se lleva a cabo entre 40°C y una temperatura de hasta 200°C. En la mayoría de los casos, el secado se realiza entre 40°C y 100°C, preferiblemente entre 45°C y 75°C, durante una duración que varía entre 15 minutos y 1 hora, muy a menudo alrededor de 30 minutos. Posteriormente se lleva a cabo entre 100°C y 200°C, preferiblemente entre 130°C y 170°C, muy a menudo entre 2 y 8 horas y normalmente durante 6 horas aproximadamente.

### *Condiciones operativas de la reacción de transesterificación*

El método se lleva a cabo a temperaturas que varían entre 130°C y 220°C, a presiones por debajo de 100 bares, con un exceso de monoalcohol en relación con la estequiometría sustancia grasa/alcohol.

La reacción puede ser operada generalmente de acuerdo con varias realizaciones.

Si la reacción se lleva a cabo en el modo discontinuo, puede ser realizada en una o dos etapas, esto es llevando a cabo una primera reacción hasta una conversión en ésteres del 85% al 95%, enfriando mediante evaporación del exceso de alcohol, decantando la glicerina y finalizando la reacción por calentamiento de nuevo a una temperatura entre 130°C y 220°C y por la adición de alcohol para obtener la conversión total.

Una conversión en ésteres del 98% puede ser también conseguida trabajando durante un tiempo lo suficiente largo en una única etapa bajo condiciones adecuadas, por ejemplo incrementando la temperatura y/o la proporción de alcohol/sustancia grasa.

Si la reacción se lleva a cabo en el modo continuo, puede ser realizada con varios autoclaves y decantadores colocados en serie. Se realiza una conversión parcial en un primer reactor, muy a menudo por debajo del 90%, generalmente de al menos un 50% y en la mayoría de los casos del 85% aproximadamente, posteriormente se realiza la decantación mediante evaporación del alcohol y enfriamiento; la reacción de transesterificación se completa en un segundo reactor bajo las condiciones anteriormente mencionadas añadiendo parte del alcohol previamente evaporado. El exceso de alcohol es finalmente evaporado en un evaporador y la glicerina y los ésteres son separados mediante decantación.

De este modo, después de estas dos etapas, se obtiene un combustible biodiésel que cumple las especificaciones. El nivel de conversión es ajustado para obtener un combustible éster que satisfaga las especificaciones y una glicerina de alta pureza, operando en una o dos etapas.

Cuando se selecciona un método continuo de lecho fijo, puede ser ventajoso trabajar a temperaturas que varíen entre 130°C y 220°C, preferiblemente entre 150° y 180°C, a presiones que varíen entre 10 y 70 bares, variando el LHSV preferiblemente entre 0,1 y 3, más preferiblemente entre 0,3 y 2, en la primera etapa, y variando la proporción en peso de alcohol/aceite entre 3/1 y 0,1/1.

La introducción de alcohol puede ser fraccionada de manera ventajosa. El mismo puede ser añadido al reactor tubular en dos niveles según sigue: suministrando al reactor el aceite y 2/3 aproximadamente del alcohol implicado, suministrando luego el resto del alcohol aproximadamente en el nivel del tercio superior del lecho catalítico.

La potencia de lixiviación es verificada en la presente invención por la ausencia de trazas del catalizador en el éster formado así como en la glicerina producida.

La reciclabilidad del catalizador es evaluada experimentalmente a lo largo del tiempo.

Si no se excede una temperatura de 220°C, se obtiene generalmente después de la decantación un éster del mismo color que el del aceite inicial y una glicerina incolora.

El análisis de los compuestos producidos se lleva a cabo mediante cromatografía de gases para determinar los ésteres y la glicerina o, más rápidamente, mediante cromatografía líquida de exclusión esférica para determinar los ésteres.

El éster y el glicerol obtenidos no contienen impurezas procedentes del catalizador. No se aplica por tanto un tratamiento de purificación para eliminar el catalizador o residuos del mismo, a diferencia de los catalizadores que funcionan según un proceso homogéneo en el cual el catalizador o sus residuos se localizan, después de la reacción, en la misma fase que el éster y/o la glicerina.

La reacción se lleva a cabo por tanto en una o dos etapas ajustando el nivel de conversión para obtener un combustible éster con un contenido de monoglicéridos de como máximo un 0,8% en masa, un contenido de diglicéridos de como máximo un 0,2% en masa, un contenido de triglicéridos de como máximo un 0,2% en masa y un contenido de glicerina menor de un 0,25% en masa. El mismo procedimiento es aplicado para obtener una glicerina con una pureza que oscila entre el 95% y el 99,9%, preferiblemente entre el 98% y el 99,9%.



## ES 2 345 316 B2

Por medio de este tipo de proceso, la purificación final se reduce a un mínimo a la vez que permite la obtención de un éster que cumple las especificaciones del combustible y una glicerina cuya pureza oscila entre el 95% y el 99,9%, preferiblemente entre el 98% y el 99,9%.

### 5 Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar el alcance de la misma, dándose el Ejemplo 7 a manera de comparación.

10 Todos los ejemplos siguientes se llevaron a cabo en un reactor cerrado y corresponden por tanto a una sola etapa. Para obtener un combustible biodiésel que satisfaga las especificaciones, sería necesario llevar a cabo, al final de esta primera etapa, la decantación mediante evaporación del alcohol y mediante enfriamiento, completando luego la reacción de transesterificación mediante la adición de parte del alcohol evaporado.

15 El aceite utilizado en estos ejemplos es aceite de colza cuya composición de ácidos grasos es según sigue:

TABLA 2

*Composición del aceite de colza*

20

Glicérido de ácido graso	Naturaleza de la cadena grasa	% de Masa
Palmítico	C16:0	5
25 Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Esteárico	C18:0	2
Oleico	C18:1	59
30 Linoleico	C18:2	21
Linolénico	C18:3	9
35 Araquídico	C20:0	< 0,5
Gadoleico	C20:1	1
Behénico	C22:0	< 0,5
40 Erúcico	C22:1	< 1

No obstante, cualquier otro aceite de origen vegetal o animal podría dar resultados similares.

### 45 Ejemplo 1

*Preparación de un catalizador basado en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica IHM-1*

50 Se disuelven un precursor de zinc ( $ZnCl_2$ , pureza >98%, Sigma) y ácido tereftálico ( $H_2BDC$ , pureza >98%, Sigma) en 250 ml de dimetilformamida (DMF, 99,8%, Sigma). La 2-metilamina (MEA, 40% en  $H_2O$ , Sigma) se lleva a solución en 100 ml de agua y se añade a la mezcla anterior gota a gota durante 30 minutos. El producto de reacción se deja posteriormente cristalizar durante 24 horas, posteriormente es aislado mediante filtración y lavado dos veces con DMF. El sólido obtenido es posteriormente secado a 60°C durante 30 minutos, posteriormente a 150°C durante 6 horas.

55 El material híbrido IHM-1 así obtenido tiene un diagrama de difracción de rayos X que implica al menos las líneas dadas en la Tabla 1.

### Ejemplo 2

60 *Transesterificación de aceites vegetales (aceite de colza) por metanol a partir de un catalizador sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica IHM-1 a 200°C*

65 Se añaden a un reactor cerrado a temperatura ambiente 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g de catalizador IHM-1 preparado según se describió en el Ejemplo 1 y en forma de polvo. La proporción en masa de metanol/aceite es por tanto 1, lo cual corresponde a una relación molar de 27,5. El reactor es posteriormente cerrado, agitado (200 rpm) y calentado a 200°C por medio de un agitador magnético calefactor. La temperatura del medio de reacción se estabiliza a 200°C después de 40 minutos de calentamiento. La presión es la presión autógena del alcohol a la temperatura de

## ES 2 345 316 B2

operación. La reacción es monitorizada tan pronto como la temperatura del medio de reacción haya alcanzado el valor fijado de temperatura. Se toman muestras regularmente con el fin de seguir el progreso de la reacción. Después de una reacción de 6 horas, se para la agitación y se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente. Las muestras tomadas y el efluente final son lavados por medio de una solución acuosa saturada de NaCl y, posteriormente, después de la decantación, la fase orgánica superior es analizada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos.

		Toma de muestras (en h)			
		0 <sup>b</sup>	2	4	6
%	Triglicéridos	20	1	0,2	0,4
	Diglicéridos <sup>c</sup>	20	3	2	2
	Monoglicérido	14	6	5	6
	Ésteres metílicos del aceite vegetal	46	89	92	92

<sup>a</sup> determinado mediante GPC

<sup>b</sup> t=0 cuando el medio de reacción está a la temperatura

<sup>c</sup> % que representa los diglicéridos y esteroides.

La conversión de los triglicéridos comienza aunque el medio de reacción no haya alcanzado los 200°C (46% de ésteres a t0). La conversión (calculada con relación a los triglicéridos, conversión =  $1 - m_{\text{final}}(\text{triglicéridos})/m_{\text{inicial}}(\text{triglicéridos})$ ), es del 99% en 120 minutos.

La lixiviación del catalizador en la fase éster es despreciable (el contenido de zinc estimado por medio de la técnica de plasma acoplado por inducción (ICP) está por debajo de 200 ppm). Este resultado es válido para todos los ejemplos siguientes.

### Ejemplo 3

*Transesterificación de aceites vegetales (aceite de colza) por metanol a partir de un catalizador sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica IHM-1 a 180°C*

Se repite el Ejemplo 2 utilizando 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g del catalizador IHM-1 preparado según el Ejemplo 1 y en forma de polvo. La reacción se lleva a cabo a 180°C, estabilizándose la temperatura del medio de reacción a 180°C después de 20 minutos de calentamiento. La tabla siguiente proporciona los resultados obtenidos.

		Toma de muestras (en h)				
		0 <sup>b</sup>	0,33	0,66	1	2
%	Triglicéridos	49	16	6	4	1
	Diglicéridos <sup>c</sup>	24	18	11	8	3
	Monoglicérido	7	15	15	13	9
	Ésteres metílicos del aceite vegetal	20	50	67	75	86

<sup>a</sup> determinado mediante GPC

<sup>b</sup> t=0 cuando el medio de reacción está a la temperatura

<sup>c</sup> % que representa los diglicéridos y esteroides.

La conversión de los triglicéridos comienza aunque el medio de reacción no haya alcanzado los 180°C (20% de ésteres a t0). La conversión (calculada con relación a los triglicéridos) es del 99% en 120 minutos.

## ES 2 345 316 B2

### Ejemplo 4

*Transesterificación de aceites vegetales (aceite de colza) por metanol a partir de un catalizador sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica IHM-1 a 160°C*

Se repite el Ejemplo 2 utilizando 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g de catalizador preparado según el Ejemplo 1 y en forma de polvo. La reacción se lleva a cabo a 160°C, estabilizándose la temperatura del medio de reacción a 160°C después de 20 minutos de calentamiento. La tabla siguiente proporciona los resultados obtenidos.

		Toma de muestras (en h)			
		0 <sup>b</sup>	2	4	6
% de Masa en la fase orgánica <sup>a</sup>	Triglicéridos	82	8	2	1
	Diglicéridos <sup>c</sup>	12	12	6	4
	Monoglicérido	1	15	12	9
	Ésteres metílicos del aceite vegetal	5	65	81	86

<sup>a</sup> determinado mediante GPC

<sup>b</sup> t=0 cuando el medio de reacción está a la temperatura

<sup>c</sup> % que representa los diglicéridos y esteroides.

La conversión (calculada con relación a los triglicéridos) es del 99% en 6 horas.

### Ejemplo 5

*Preparación de un catalizador basado en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica*

Una solución metanoica de 2-metilimidazol (1,642 g en 50 ml de MeOH) es añadida gota a gota, bajo agitación, a una solución en amoníaco de Zn(OH)<sub>2</sub> (0,994 g en 100 ml de NH<sub>3</sub> al 25%). Después de introducir toda la solución metanoica, se para la agitación y se deja precipitar el sólido durante 4 días. El sólido es posteriormente filtrado y lavado con 3\*50 ml de una solución H<sub>2</sub>O/MeOH (1:1, v:v) y secado posteriormente al aire (X.-C. Huang y col., Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 1557-1559).

### Ejemplo 6

*Transesterificación de aceites vegetales (aceite de colza) por metanol a partir de un catalizador sólido poroso híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica a 180°C*

Se repite el Ejemplo 2 utilizando 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g de catalizador preparado según el Ejemplo 5 y en forma de polvo. La reacción se lleva a cabo a 180°C, estabilizándose la temperatura del medio de reacción a 180°C después de 20 minutos de calentamiento. La tabla siguiente proporciona los resultados obtenidos.

		Toma de muestras (en h)				
		0 <sup>b</sup>	0,33	1	2	4
% de Masa en la fase orgánica <sup>a</sup>	Triglicéridos	65	28	7	1	0
	Diglicéridos <sup>c</sup>	19	23	11	6	3
	Monoglicérido	4	13	15	12	7
	Ésteres metílicos del aceite vegetal	12	36	67	79	90

<sup>a</sup> determinado mediante GPC

<sup>b</sup> t=0 cuando el medio de reacción está a la temperatura

<sup>c</sup> % que representa los diglicéridos y esteroides.

## ES 2 345 316 B2

La conversión (calculada con relación a los triglicéridos) es del 99% en 2 horas.

### Ejemplo 7

5 (Comparativo)

*Transesterificación de aceite de colza por metanol en presencia de aluminato de zinc ( $ZnAl_2O_4$ ) en forma de polvo a 200°C*

10 Se repite el Ejemplo 2 utilizando 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g del catalizador  $ZnAl_2O_4$  en forma de polvo. La reacción se lleva a cabo a 200°C, estabilizándose la temperatura del medio de reacción a 200°C después de 40 minutos de calentamiento. La tabla siguiente proporciona los resultados obtenidos.

15

		Toma de muestras (en h)			
		0 <sup>b</sup>	2	4	6
20 % de Masa en la fase orgánica <sup>a</sup>	Triglicéridos	71	26	6	1
	Diglicéridos <sup>c</sup>	15	15	6	3
	Monoglicérido	2	9	9	8
	Ésteres metílicos del aceite vegetal	12	49	80	88

25

<sup>a</sup> determinado mediante GPC

<sup>b</sup> t=0 cuando el medio de reacción está a la temperatura

<sup>c</sup> % que representa los diglicéridos y esteroides.

35 Este resultado muestra claramente que el aluminato de zinc cataliza la reacción de transesterificación mucho más lentamente que un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica, ya que los resultados a 200°C son equivalentes a los del polímero de coordinación a una temperatura más baja (180°C en el Ejemplo 6).

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y glicerina, en el que una sustancia grasa de origen animal o vegetal se hace reaccionar con un monoalcohol alifático de 1 a 18 átomos de carbono, en presencia de al menos un catalizador heterogéneo basado en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica que consta de iones metálicos o de polihedros de iones metálicos conectados entre sí mediante al menos un ligando orgánico polifuncionalizado bidentado, dicho método llevándose a cabo a una temperatura que oscila entre 130°C y 220°C, a una presión inferior a 100 bares y con un exceso de monoalcohol en relación con la estequiometría de sustancia grasa/alcohol.
2. Un método como el reivindicado en la reivindicación 1, en el que dicho monoalcohol alifático contiene de 1 a 12 átomos de carbono.
3. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el alcohol implicado es una mezcla de alcohol etílico y alcohol metílico que contiene del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 1 al 10% en peso, de alcohol metílico.
4. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el aceite inicial es seleccionado de entre los aceites siguientes: aceite de palma (concreto u oleína), aceite de soja, aceite de nuez de palma, aceite de copra, aceite de babassu, aceite de colza, viejo o nuevo, aceite de girasol, convencional u oleico, aceite de maíz, aceite de algodón, aceite de cacahuate, aceite pourgher, aceite de ricino, aceite de linaza y aceite crambe, aceite de algas y los aceites de girasol o colza obtenidos mediante ingeniería genética o hibridación, aceites parcialmente modificados mediante polimerización u oligomerización, aceite residual de cocina, aceite de matadero, aceite de pescado, aceite de foca, sebo, manteca de cerdo, grasa procedente del tratamiento de aguas residuales.
5. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que se **caracteriza** porque el catalizador viene en forma de polvo, productos extruidos, bolas o pastillas.
6. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se utiliza óxido de aluminio como aglutinante en proporciones de hasta el 90% en peso de la masa total del material formado.
7. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el ión metálico es seleccionado de entre los metales de los grupos 2 a 17 de la tabla periódica, preferiblemente entre Zn, Cu, Cd, Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Mn, Mg, Ag.
8. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el ligando orgánico bidentado comprende un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo arilo de 1 a 5 anillos de benceno o una mezcla de los mismos, estando estos grupos funcionalizados por al menos dos grupos químicos seleccionados de entre COOH, CS<sub>2</sub>H, NO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, OH, SO<sub>3</sub>H, Si(OH)<sub>3</sub>, Ge(OH)<sub>3</sub>, Sn(OH)<sub>3</sub>, Si(SH)<sub>3</sub>, Ge(SH)<sub>3</sub>, Sn(SH)<sub>3</sub>, PO<sub>3</sub>H, AsO<sub>3</sub>H, AsO<sub>4</sub>H, P(SH)<sub>3</sub>, As(SH)<sub>3</sub>, CH(RSH)<sub>2</sub>, C(RSH)<sub>3</sub>, CH(RNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C(RNH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH(ROH)<sub>2</sub>, C(ROH)<sub>3</sub>, CH(RCN)<sub>2</sub>, C(RCN)<sub>3</sub>, donde R es un grupo alquilo que tiene entre 1 y 10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene entre 1 y 5 anillos de benceno, y CH(SH)<sub>2</sub>, C(SH)<sub>3</sub>, CH(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CH(OH)<sub>2</sub>, C(OH)<sub>3</sub>, CH(CN)<sub>2</sub> y C(CN)<sub>3</sub>.
9. Un método como el reivindicado en la reivindicación 8, en el que el ligando orgánico bidentado es seleccionado de entre heterociclos que contienen nitrógeno, que contienen azufre, que contienen oxígeno, sustituidos o no.
10. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, en el que el ligando orgánico es ácido tereftálico sustituido o no en el anillo de benceno.
11. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, en el que el ligando orgánico es 2-metilimidazol.
12. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el catalizador heterogéneo basado en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica consta de iones metálicos de Zn<sup>2+</sup> o de polihedros de iones metálicos de Zn<sup>2+</sup> conectados entre sí por al menos un ligando orgánico de tipo ácido tereftálico.
13. Un método como el reivindicado en la reivindicación 12, en el que dicho catalizador es el material IHM-1 que tiene un diagrama de difracción de rayos X que incluye al menos las líneas dadas en la tabla siguiente, e indexado por simetría monoclinica con, como parámetros celulares: a=20,21(7)Å; b=3,33(1)Å, c=6,28(6)Å y los ángulos: α=γ=90° y β=97,1(4)°:

## ES 2 345 316 B2

	2 Theta (°)	d <sub>hkl</sub> (Å)	I/I <sub>0</sub>
	8,81	10,03	FF
5	14,22	6,22	ff
	15,78	5,61	f
	17,67	5,02	m
10	26,65	3,34	ff
	27,11	3,28	ff
	28,69	3,11	f
15	28,95	3,08	f
	29,97	2,98	ff
	30,51	2,93	f
20	31,11	2,87	f
	31,90	2,80	f
	32,55	2,75	mf
25	34,05	2,63	ff
	34,97	2,56	ff
	35,77	2,51	f
30	36,87	2,44	f
	39,05	2,30	ff
	40,39	2,23	ff
35	41,99	2,15	ff
	42,75	2,11	ff
40	45,19	2,00	f

donde FF = muy elevada, F = elevada, m = media, mf = media baja, f = baja, ff = muy baja. La intensidad I/I<sub>0</sub> se da en relación a una escala de intensidades relativas en la cual se asigna un valor de 100 a la línea de intensidad más elevada en el diagrama de difracción de rayos X: ff < 15; 15 ≤ f < 30; 30 ≤ mf < 50; 50 ≤ m < 65; 65 ≤ F < 85; FF ≥ 85.

14. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica tiene un área superficial específica BET que varía entre 5 y 5000 m<sup>2</sup>/g.

15. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que la reacción se lleva a cabo en modo discontinuo.

16. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el método se lleva a cabo en modo continuo, con un lecho fijo o autoclaves y decantadores dispuestos en serie.

17. Un método como el reivindicado en la reivindicación 16, en el que la reacción se lleva a cabo en un lecho fijo, a una presión que varía entre 10 y 70 bares y a un LHSV que varía entre 0,1 y 3, con una proporción en peso de alcohol/sustancia grasa que varía entre 3/1 y 0,1/1.

18. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque se lleva a cabo en una o dos etapas ajustando el nivel de conversión con el fin de obtener un combustible éster que tenga un contenido de monoglicéridos de como máximo un 0,8% en masa, un contenido de diglicéridos de como máximo un 0,2% en masa, un contenido de triglicéridos de como máximo un 0,2% en masa y un contenido de glicerina menor de un 0,25% en masa.

19. Un método como el reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que se **caracteriza** porque se lleva a cabo en una o dos etapas ajustando el nivel de conversión con el fin de obtener una glicerina con una pureza que oscile entre el 95 y el 99,9%, preferiblemente entre el 98 y el 99,9%.



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 345 316

②1 N° de solicitud: 201090008

②2 Fecha de presentación de la solicitud: **25.09.2008**

③2 Fecha de prioridad: **28.09.2007**  
**28.09.2007**

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤1 **Int. Cl.:** Ver hoja adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	LEE, Y.M. et al. "Anion effect on construction of zinc(II) coordination polymer with a chelating ligand 2,2'-dipyridylamine (Hdpa): Novel heterogeneous catalytic activities". Inorganic Chemistry Communications 2007, Volumen 10, páginas 287-291. Ver página 287, columna 2, párrafo 2; página 289, columna 2, párrafo 2; esquema 1.	1-20
X	KIM, Y. et al. "Crystal structures and catalytic activities of Zn(II) compounds containing 1,3-bis(4-pyridyl)propane". Inorganica Chimica Acta 2006, Volumen 359, páginas 2534-2542. Ver página 2539, apartado 3.3.	1-20
A	MBARAKA, I.K. & SHANKS, B.M. "Conversion of Oils and Fats Using Advanced Mesoporous Heterogeneous Catalyst". Journal of the American Oil Chemists' Society (JAOCS) 2006, Volumen 83, Número 2, páginas 79-91. Ver páginas 86 y 87.	1-20
A	WO 2005003069 A2 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 13.01.2005, reivindicaciones.	1-20
A	MBARAKA, I.K. & SHANKS, B.M. "Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acids". Journal of Catalysis 2005, Volumen 229, páginas 365-373. Ver página 365, resumen; páginas 366-367, apartado 2.	1-20

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

31.08.2010

Examinador

G. Esteban García

Página

1/5

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C11C 3/00** (2006.01)

**C11C 3/10** (2006.01)

**C11C 3/06** (2006.01)

**B01J 31/16** (2006.01)

**C10L 1/02** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C11C, B01J, C10L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, NPL, XPESP, BIOSIS, EMBASE, GOOGLE SCHOLAR



Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 31.08.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-20	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	Inorganic Chemistry Communications 2007, Vol. 10, pp. 287-291	14-11-2006
D02	Inorganica Chimica Acta 2006, Vol. 359, pp. 2534-2542	06-03-2006
D03	JAOCs 2006, Vol. 83, N°2, pp. 79-91	02-2006

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un método para preparar una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y glicerina a partir de una sustancia grasa de origen animal o vegetal y un monoalcohol alifático, en presencia de un catalizador heterogéneo basado en un sólido híbrido con una matriz mixta orgánica-inorgánica que consta de iones metálicos o poliedros de éstos conectados entre sí mediante al menos un ligando orgánico polifuncionalizado bidentado.

El documento D01 divulga un procedimiento de transesterificación para la preparación de ésteres metílicos de ácidos monocarboxílicos utilizando como catalizador un sólido híbrido que presenta una matriz orgánico-inorgánico constituido por iones Zn y ligandos bidentados, como son grupos 2,2'-dipiridilamino (ver página 287, columna 2, párrafo 2; página 289, columna 2, párrafo 2; esquema 1).

Del mismo modo, el documento D02 divulga un procedimiento de transesterificación de ésteres con metanol en condiciones suaves y catalizado por compuestos poliméricos que contienen iones Zn(II) y ligandos bpp (1,3-bis(4-piridil)propano) (ver página 2539, apartado 3.3).

La diferencia existente entre el procedimiento objeto de la reivindicación 1 de la solicitud y el divulgado en los documentos D01 ó D02 es que en éstos últimos el éster de partida es un compuesto del tipo acetato o benzoato, mientras que en el procedimiento de la invención el producto de partida es un glicérido de ácido graso contenido en una sustancia grasa de origen animal o vegetal.

El problema técnico objetivo que subyace en la solicitud puede ser considerado como la provisión de un procedimiento de transesterificación por medio de un catalizador heterogéneo híbrido (polímero de coordinación), que permita el reciclaje de un material de partida muy común y fácilmente disponible, como son las grasas de origen animal y vegetal.

En el documento D01 se indica que los catalizadores que aparecen recogidos pueden ser utilizados en diversas reacciones de transesterificación, y por lo tanto, con diferentes ésteres de partida (ver página 290, columna 1, párrafo 4-columna 2, párrafo 1). Además, las reacciones de transesterificación de triglicéridos con metanol para obtener biodiesel son bien conocidas en el estado de la técnica, siendo objeto de numerosas investigaciones con el fin de llegar a un carburante natural alternativo al petróleo. Estas reacciones también son conocidas por llevarse a cabo utilizando catalizadores híbridos orgánicos-inorgánicos.

Así, por ejemplo, el documento D03 recoge una revisión sobre la conversión de grasas animales y vegetales a biodiesel por medio de procedimientos que incluyen la transesterificación de triglicéridos con alcoholes (ver página 79, resumen; página 85, figura 6) utilizando catalizadores heterogéneos que contienen ligandos orgánicos (amidinas, guanidinas, etc) incorporados a estructuras inorgánicas, como son la zeolita Y ó MCM-41 (ver páginas 86 y 87).

El experto en la materia, a la luz de lo divulgado en el documento D01, se plantearía, con razonables expectativas de éxito, la utilización de los catalizadores divulgados en D01 para la obtención de biodiesel a partir de materias grasas según el procedimiento descrito en este documento. Por tanto, no puede reconocerse actividad inventiva para el objeto de la reivindicación 1, según lo divulgado en el documento D01.

Siguiendo un razonamiento idéntico, el objeto de la reivindicación 1 carece de actividad inventiva con respecto al documento D02.

Por otro lado, las reivindicaciones dependientes 2-20 no contienen ninguna característica técnica que, en combinación con las características técnicas de la reivindicación 1, pudiera conferirles actividad inventiva, por los siguientes motivos:

Hoja adicional

Las reivindicaciones 2 y 3 se refieren a la naturaleza del alcohol empleado en el procedimiento de transesterificación. Los procedimientos divulgados en los documentos D01 y D02 utilizan metanol. El uso de etanol también es muy frecuente en este tipo de reacciones, por lo que el experto en la materia lo utilizaría, sin que ello implicara el ejercicio de actividad inventiva. En consecuencia, las reivindicaciones 2 y 3 no presentan actividad inventiva.

Las reivindicaciones 4 y 16-20 se refieren a los parámetros de la reacción de transesterificación. La elección de un procedimiento en continuo o en discontinuo es habitual en la actividad del experto en la materia, por lo que, igualmente, carece de actividad inventiva. Lo mismo ocurre con las condiciones de presión y temperatura y la proporción alcohol/materia grasa más adecuada para el proceso, que el experto en la materia puede determinar en la práctica de su actividad rutinaria, siendo lo normal en las reacciones de esterificación la utilización de un exceso de alcohol.

La reivindicación 5 se refiere a la materia prima utilizada como producto de partida en el procedimiento de la invención. La selección de una materia grasa en un procedimiento de transesterificación no es más que una selección entre una serie de posibilidades evidentes para el experto en la materia, por lo que no se considera inventiva.

Las reivindicaciones 6-15 se refieren al catalizador utilizado en el procedimiento. El documento D01 describe el uso de un catalizador híbrido que contiene Zn como ión metálico y un heterociclo nitrogenado como ligando orgánico. Por lo tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 10-14 son conocidas en este campo técnico. La elección, por parte del experto en la materia, de la apariencia del mismo, su superficie específica BET, la presencia de un ligante o de otros ligandos bidentados es sólo una posibilidad, entre todas las posibilidades evidentes, que le permite resolver el problema planteado, sin que implique la participación de actividad inventiva.

Por tanto, se considera que el conjunto de las reivindicaciones 1-20 carece de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en el estado de la técnica (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes).