



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 345 866**

② Número de solicitud: 200900932

⑤ Int. Cl.:
C07C 67/02 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)
C10G 3/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **01.04.2009**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2010**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
04.10.2010

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Málaga**
Plaza de El Ejido, s/n
29071 Málaga, ES

⑦ Inventor/es: **Maireles Torres, Pedro Jesús;**
Santamaría González, José;
Moreno Tost, Ramón;
Rubio Caballero, Juan Miguel;
Mérida Robles, Josefa María;
Rodríguez Castellón, Enrique y
Jiménez López, Antonio

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Procedimiento de producción de biocarburantes mediante catálisis heterogénea empleando un cincato metálico como precursor de catalizadores sólidos.**

⑤ Resumen:

Procedimiento de producción de biocarburantes mediante catálisis heterogénea empleando un cincato metálico como precursor de catalizadores sólidos.

La presente invención describe el empleo de catalizadores sólidos, obtenidos por calcinación de un cincato de un metal alcalinotérreo o de un metal de transición divalente, para la producción de biocarburantes (biodiésel) mediante transesterificación en condiciones suaves de temperatura y presión atmosférica, de aceites o grasas vegetales o animales, con alcoholes de bajo peso molecular. Ventajas, además de las propias de la catálisis heterogénea:

- Simplicidad, reproducibilidad y fácil escalado de la síntesis.

- El precursor del catalizador activo es estable en aire.

- La temperatura de descomposición o activación del catalizador es inferior a la de otros catalizadores sólidos básicos.

- La cinética de la reacción es similar a la descrita en reacciones de catálisis homogénea, y significativamente más rápida que en el caso de otros catalizadores sólidos.

ES 2 345 866 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de biocarburantes mediante catálisis heterogénea empleando un cincato metálico como precursor de catalizadores sólidos.

Sector de la técnica

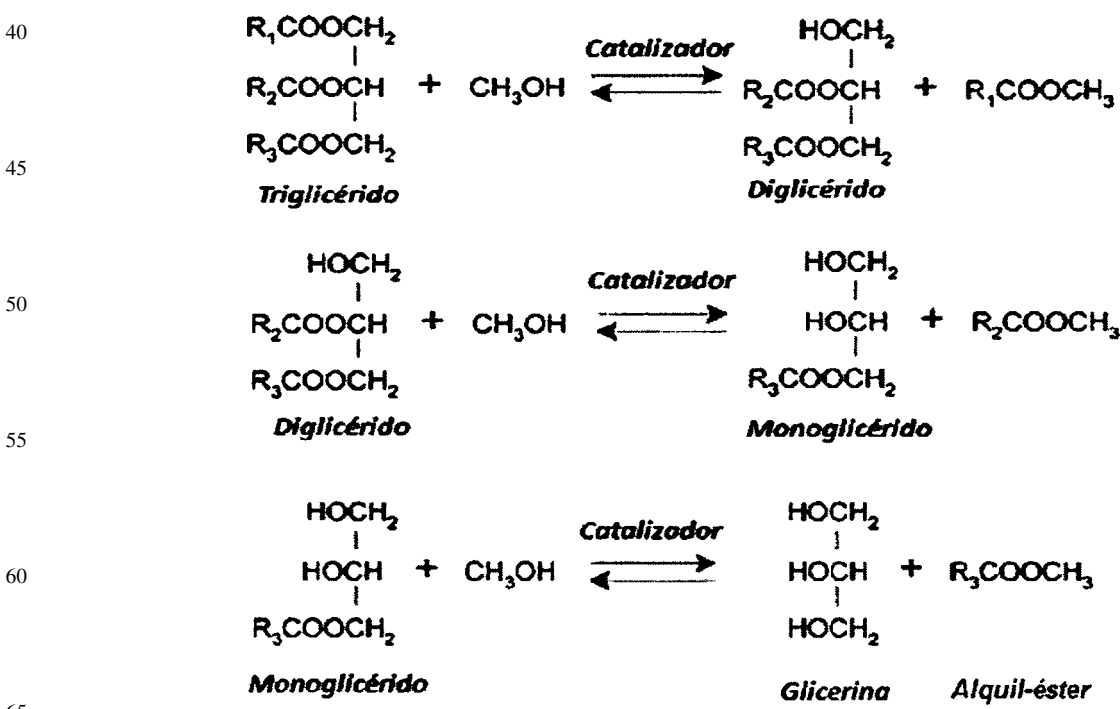
La presente invención describe el empleo de catalizadores sólidos, obtenidos por calcinación de un cincato de un metal alcalinotérreo o de un metal de transición divalente, para la producción de biocarburantes, y de forma particular biodiésel, mediante transesterificación en condiciones suaves de temperatura y presión atmosférica, de aceites o grasas vegetales o animales, con alcoholes de bajo peso molecular.

Estado de la técnica

El biodiésel está formado por una mezcla de ésteres de ácidos grasos obtenidos por transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites vegetales y grasas animales con alcoholes de bajo peso molecular (principalmente, metanol o etanol).

El empleo de este biocombustible presenta numerosas ventajas sobre otros combustibles de origen fósil [Biores. Technol. 70 (1999) 1-15], destacando su origen renovable ya que las fuentes de triglicéridos son las grasas de origen vegetal o animal, su alto poder lubricante que protege el motor reduciendo su desgaste, y su carácter biodegradable. Además, cuando se emplea en motores diésel, bien puro o mezclado con diésel derivado del petróleo, reduce de forma significativa las emisiones nocivas como CO, hidrocarburos aromáticos y no quemados, materia particulada y óxidos de azufre. No obstante, el uso de biodiésel aumenta ligeramente las emisiones de óxidos de nitrógeno, si bien este inconveniente se puede mitigar con un reglaje específico de la inyección o mediante el empleo de catalizadores específicos de eliminación selectiva de NOx tras postcombustión, y plantea problemas de viscosidad a bajas temperaturas, lo que puede solucionarse mediante el empleo de aditivos.

El proceso de transesterificación consiste en hacer reaccionar los triglicéridos, componentes mayoritarios de las grasas vegetales (aceites vegetales) y animales (sebo), con metanol o etanol. Los triglicéridos son lípidos formados por esterificación de los tres grupos hidroxilo de una molécula de glicerina con tres moléculas de ácidos grasos saturados o insaturados. En función de que el alcohol sea etanol o metanol, el proceso de transesterificación resulta en la generación de ésteres etílicos de ácidos grasos (FAEE, *Fatty Acid Ethyl Ester* en inglés) o de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, *Fatty Acid Methyl Ester* en inglés), respectivamente. En el caso de que el alcohol empleado sea metanol, la reacción de transesterificación transcurre conforme a las siguientes tres etapas reversibles:



ES 2 345 866 A1

La reacción global entre un mol de triglicérido y tres de metanol conduce a un mol de glicerina y tres moles de FAME. Dicha reacción puede realizarse tanto en ausencia como en presencia de catalizador. En cualquier caso, la formación de FAME se favorece normalmente empleando una cantidad de alcohol en exceso con respecto a la relación estequiométrica. La reacción entre los triglicéridos y el metanol, que son inmiscibles, se acelera mediante fuerte agitación, ya que facilita el contacto entre estas dos fases.

No obstante, la reacción de transesterificación puede llevarse a cabo en ausencia de catalizador y de agitación, empleando metanol en condiciones supercríticas (temperaturas superiores a 239.5°C y presiones superiores a 81 bar; US6187939, US6288251). Sin embargo, estas condiciones drásticas de reacción suponen el empleo de equipamiento específico, de alto coste, lo que limita en gran medida su empleo para el tratamiento de grasas baratas de baja calidad (alta acidez y alto contenido en agua). En consecuencia, el empleo de catalizadores es una práctica generalizada, con objeto de que la velocidad de reacción sea suficientemente alta y se obtengan rendimientos elevados en biodiésel de forma rápida, distinguiéndose procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos, a la par que catalizadores sólidos y líquidos.

A escala industrial, el proceso más extendido emplea catalizadores básicos tales como KOH, NaOH o sus correspondientes metóxidos, disueltos en el metanol [Biores. Technol., 92 (2004) 297, US4303590], que mediante catálisis homogénea favorecen la transesterificación de triglicéridos con metanol. También se ha propuesto el empleo de catalizadores ácidos para realizar directamente la transesterificación, pero las velocidades de reacción son más lentas que el proceso catalítico básico. Todos los procesos homogéneos requieren de etapas de neutralización, así como intensivas de lavado, tanto del biodiésel como de la fase alcohólica, lo que genera un volumen importante de efluentes acuosos que deben tratarse antes de su vertido [Bioresource Technology 70 (1999) 1-15]. Además, el catalizador empleado en este proceso homogéneo no puede reutilizarse, ya que se pierde en las etapas de neutralización y lavado.

El empleo de un catalizador sólido, en un proceso catalítico heterogéneo, reduce los problemas asociados a la catálisis homogénea, ya que el catalizador sólido puede separarse del medio de reacción mediante procedimientos físicos sencillos (filtración y/o centrifugación). Existen numerosos catalizadores sólidos que han sido propuestos para reacciones de transesterificación de triglicéridos, que pueden clasificarse en ácidos, básicos y enzimáticos.

Entre los catalizadores ácidos activos se encuentran sílices mesoporosas funcionalizadas con grupos sulfónicos (US7122688), carbones derivados de polisacáridos funcionalizados con grupos sulfónicos [Green Chem. 9 (2007) 434] y pentóxido de vanadio (EP2000522), aunque este último catalizador es activo a 225°C y presiones entre 35 y 60 Kg/cm².

Entre los catalizadores básicos más empleados se encuentra el CaO [Bioresource Technology 70 (1999) 249-253; Energy & Fuels 20 (2006) 1310-1314; Appl. Catal. B 73 (2007) 317-326; Appl. Catal. A 334 (2008) 357-365], aunque también se han usado MgO y óxidos mixtos Mg-Al derivados de hidrotalcitas de Mg-Al (WO2006002087, WO2006050925). Otros catalizadores sólidos usados poseen sitios básicos de tipo Lewis, como son aquellos basados en guanidinas ancladas en soportes inorgánicos o poliméricos [J. Mol. Catal. A: Chem. 109 (1996) 37-44]. En la mayoría de estos ejemplos se ha trabajado en condiciones suaves de temperatura (desde temperatura ambiente a 80°C) y presión atmosférica, aunque otros óxidos metálicos han resultado ser activos en condiciones más drásticas de presión y temperatura. Así, el Instituto Francés del Petróleo (IFP) ha patentado catalizadores basados en óxido de cinc, óxido de aluminio y aluminato de cinc con estructura tipo espinela, que catalizan la reacción de transesterificación de triglicéridos a temperaturas entre 170 y 250°C, y presiones de 10-60 atm (US5908946). También el IFP ha demostrado el potencial de óxidos mixtos de Ti y Al y óxidos mixtos de Sb y Al, en similares condiciones experimentales (US2005266139). Un catalizador basado en TiO₂ soportado sobre sílice también se ha patentado para la obtención de biodiésel (WO2006094986) a temperaturas comprendidas entre (100-250°C) y la presión autógena generada por el metanol. A altas temperaturas (150-350°C) y presiones entre 0.5-2 atm, un óxido de estaño sulfatado también ha demostrado ser activo en reacciones de transesterificación (US 7442668).

Una mezcla de óxidos de cinc y de calcio preparada por precipitación de los correspondientes nitratos y posterior calcinación a 600-900°C ha demostrado también ser activa en la transesterificación de aceite de grano de palma con metanol, pero para obtener contenidos en FAME superiores al 94% después de 1 hora de reacción a 60°C, requieren el empleo de un 10% en peso de catalizador activado a 700°C y una relación molar metanol:aceite de 30:1 [Appl. Catal. A: Gen. 341 (2008) 77-85]. Otros óxidos metálicos que también han mostrado su utilidad como catalizadores sólidos son los basados en óxidos mixtos de V y P [Appl. Catal. A: Gen. 320 (2007) 1] y Fe-Zn [Appl. Catal. A: Gen. 314 (2006) 148].

Además, se ha propuesto el empleo de lipasas como biocatalizadores (catalizadores enzimáticos) para la transesterificación de triglicéridos con alcoholes (US7473791).

La adición de compuestos tales como ésteres cíclicos de bajo peso molecular (tetrahidrofurano, 1,2 dioxano, terc-butil metil éter, di-isopropil éter, di-etil éter) a la mezcla de reacción triglicérido-alcohol también ha sido descrita y patentada [Biomass Bionergy 11 (1996) 43, J. Am. Oil Chem. Soc. 75 (1998) 1167, US2003083514, US6712867].

No obstante todo lo anterior, aunque se han propuesto varios catalizadores sólidos para la producción de biodiésel mediante un proceso catalítico heterogéneo, siguen existiendo importantes limitaciones que dificultan su implantación a nivel industrial, y no son aún una alternativa viable al proceso homogéneo. Entre estos inconvenientes, cabe destacar

ES 2 345 866 A1

la menor velocidad de reacción del proceso heterogéneo y la necesidad de temperaturas elevadas (en algunos casos de hasta 800°C) de activación del catalizador sólido, ya que es necesario eliminar el agua y el carbonato de la superficie del catalizador, para generar sitios básicos fuertes. Además, el catalizador sólido debe poder reutilizarse y eliminar la contribución homogénea al proceso catalítico de transesterificación de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular, asociada a la existencia de especies básicas solubilizadas en el medio de reacción.

La invención objeto de la presente solicitud de patente supone, además de las ventajas ya mencionadas en relación con la catálisis heterogénea frente a los procesos homogéneos, una serie de ventajas técnicas que aportan solución a problemas técnicos no resueltos por las alternativas que constituyen el estado de la técnica:

- Simplicidad, reproducibilidad y fácil escalado de la síntesis.
- El precursor del catalizador activo es estable en aire.
- La temperatura de descomposición o activación del catalizador es inferior a la de otros catalizadores sólidos básicos.
- La cinética de la reacción es similar a la descrita en reacciones de catálisis homogénea, y significativamente más rápida que en el caso de otros catalizadores sólidos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención propone un procedimiento heterogéneo de obtención de biocarburantes, particularmente biodiésel, mediante transesterificación catalítica usando un cincato metálico, particularmente un metal alcalinotérreo o un metal de transición divalente, como precursor de catalizadores sólidos activos.

La activación térmica del cincato metálico empleado como precursor puede realizarse en un amplio rango de temperaturas. La cantidad de precursor empleable, y consecuentemente de catalizador resultante, con objeto de que el proceso sea eficiente, también es variable. Los aceites o grasas susceptibles de ser utilizados como sustrato también son diversos, así como su grado de acidez o su contenido en agua. Las condiciones de la reacción aceptables también son variables sin que el proceso deje ser eficiente. Por otro lado, la naturaleza del precursor, del catalizador resultante, y las condiciones del proceso, permiten el reciclado del catalizador y la reutilización del precursor.

En resumen, el procedimiento de transesterificación usando cincatos metálicos como precursores es eficiente y eficaz en un margen amplio de condiciones.

Descripción de los dibujos

Figura 1. Difractogramas de rayos X obtenidos después de tratar a diferentes temperaturas el cincato cálcico dihidrato. De arriba abajo: temperatura ambiente, desde 100 hasta 800°C a intervalos de 100°C, y después de enfriar a temperatura ambiente.

Figura 2. Rendimiento en FAME (%) en función del tiempo de reacción, cuando se varía el porcentaje de cincato de calcio dihidrato empleado. Las condiciones de reacción han sido: temperatura de activación= 800°C, relación molar metanol:aceite= 12:1, velocidad de agitación= 1000 rpm, temperatura de reacción= 60°C.

Figura 3. Rendimiento en FAME (%) en función del tiempo de reacción, cuando se varía la temperatura de activación del cincato de calcio dihidrato. Las condiciones de reacción han sido: 1% en peso de precursor respecto al aceite de girasol, relación molar metanol:aceite= 12:1, temperatura de reacción= 60°C, velocidad de agitación= 1000 rpm.

Figura 4. Rendimiento en FAME en función del tiempo de reacción. Condiciones de reacción: 4% en peso de precursor respecto al aceite de girasol, temperatura de activación= 400°C, relación molar metanol:aceite= 12:1, temperatura de reacción= 60°C, velocidad de agitación= 1000 rpm.

Figura 5. Rendimiento en FAME en tres ciclos de reutilización, y después de permanecer el cincato de calcio dihidrato 14 días en contacto con el aire. Condiciones de reacción: 4% en peso de precursor respecto al aceite de girasol, temperatura de activación= 400°C, relación molar metanol:aceite= 12:1, temperatura de reacción= 60°C, tiempo de reacción= 1 hora, velocidad de agitación= 1000 rpm.

Modos de realización de la invención

En esta invención se define biodiésel como una mezcla de ésteres de alcoholes de bajo peso molecular, preferentemente metanol o etanol, con ácidos grasos.

ES 2 345 866 A1

La realización preferente de la presente invención implica el uso de cincato de calcio dihidrato como precursor del catalizador sólido activo.

La síntesis del cincato cálcico dihidrato se realiza siguiendo el método propuesto por Sharma [*J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 2215-2219]. Dicho método, de forma simplificada, consiste en suspender 5 g de óxido de cinc (ZnO , < 1 mm, 99.9%, Aldrich) en 500 ml de una disolución al 20% en peso de hidróxido potásico (KOH, Rectapur Prolabo), en un recipiente de 1000 ml, manteniéndose con fuerte agitación durante una hora. A continuación, sin suspender la agitación magnética, se van añadiendo lentamente, y en este orden 50 g de $Ca(OH)_2$ (95%, A.C.S. Reagent Sigma Aldrich), 73 ml agua desionizada y 109.9 g de óxido de cinc (ZnO , < 1 mm, 99.9%, Aldrich). La mezcla de reactivos se mantiene en agitación a 200 rpm durante 72 horas. Tras este tiempo, el sólido obtenido se filtra a vacío y se procede al lavado del mismo con agua desionizada, hasta que el pH de las aguas de lavado es cercano a 11. Finalizado el proceso de lavado, el sólido se seca a 60°C en estufa, obteniéndose finalmente el cincato cálcico dihidrato ($CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$), y de cuya utilidad se da muestra en los modos de realización descritos en la presente solicitud de patente.

Particularmente, la cinética del proceso de transesterificación se ve mejorada por el empleo de un 4% en peso de precursor, relaciones molares metanol:aceite de 12:1 y velocidad de agitación de 1000 rpm, alcanzando rendimientos en FAME del 95% después de 45 minutos de reacción.

Los catalizadores obtenidos por activación térmica del cincato de calcio dihidrato son particularmente activos en la transesterificación de aceite de girasol y soja con metanol, originando la formación de ésteres metílicos de los ácidos grasos presentes en estos aceites (FAME). En el proceso de transesterificación con aceite de girasol se obtuvo una conversión cercana al 100% en un tiempo de reacción de 1 hora cuando el porcentaje en peso de precursor fue del 4%. La única diferencia observada entre los cromatogramas del aceite de soja y de girasol es la presencia de un nuevo pico de FAME en el cromatograma del aceite de soja, debido a la formación de linolenato de metilo a partir de la transesterificación del triglicérido derivado del ácido linolénico y metanol. Además, se pueden tratar aceites con índice de acidez de 1.1° y porcentajes en agua del 0.2% sin una disminución drástica del rendimiento en FAME.

El cincato de calcio dihidrato es estable en aire frente al agua y dióxido de carbono; los catalizadores obtenidos pueden reciclarse, ya que los óxidos de calcio y de cinc son las materias primas para la síntesis del cincato de calcio dihidrato; el catalizador obtenido por activación a 400°C puede utilizarse al menos durante tres ciclos catalíticos de una hora, con rendimientos a FAME superiores al 85%, cuando se emplea 4% en peso de cincato de calcio dihidrato y relación molar metanol:aceite de 12:1.

A continuación se describen una serie de ejemplos, de carácter no limitativo, que dan muestra de la flexibilidad y de las ventajas de la presente invención, y en especial del uso de este precursor para la obtención de un catalizador activo en la transesterificación de aceites vegetales con metanol, para la producción de biodiésel.

Ejemplo 1

Reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos para obtención de biodiésel con catalizadores obtenidos mediante tratamiento térmico del cincato de calcio dihidrato, con porcentajes en peso entre 1 y 4% de precursor

La reacción de transesterificación heterogénea básica de los triglicéridos contenidos en el aceite de girasol comienza con una etapa de activación del catalizador. El catalizador previamente pesado se activa en atmósfera inerte de helio (pueden emplearse otros gases nobles, aunque evitando el uso de aire, puesto que el dióxido de carbono presente en el mismo podría reaccionar con el catalizador a alta temperatura), en un horno tubular (pueden emplearse dispositivos alternativos) a la temperatura de 400°C, utilizando una rampa de calentamiento de 20°C/min, y permaneciendo una hora (tiempos menores dan lugar a catalizadores menos activos) a la temperatura de 400°C.

El análisis térmico-diferencial y termogravimétrico del cincato cálcico dihidrato refleja, entre temperatura ambiente y 1000°C, una pérdida de peso total del 26.3%, asociada a la eliminación de grupos hidroxilo (proceso de deshidroxilación) y agua de hidratación (proceso de deshidratación). Así una carga del 4% en peso de precursor corresponde aproximadamente a un 3% en peso de catalizador. El contenido en calcio del precursor y del catalizador obtenido después de la activación térmica a 400°C se determina mediante la técnica de absorción atómica (ICP-AA). Los valores encontrados han sido de 19.9 y 25.1% CaO para el precursor, antes y después de activación, que son muy próximos a los respectivos valores teóricos del 18.2 y 25.6%. El análisis químico indica que el cincato de calcio dihidrato no presenta potasio en su composición química.

Después de su activación a 400°C, durante una hora, con una velocidad de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C de 20°C/min, el cincato de calcio dihidrato se transforma en una mezcla de óxido de cinc y óxido de calcio, como confirman los datos de difracción de rayos X.

Uno de los aspectos más relevantes del catalizador obtenido a 400°C es su alta superficie específica ($76.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y volumen de poros ($0.144 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). La distribución de tamaños de poros es relativamente estrecha, centrada alrededor de 4.3 nm, lo que permite el acceso de las moléculas de triglicéridos a los sitios básicos del catalizador.

ES 2 345 866 A1

Los materiales utilizados en la reacción de transesterificación son básicamente: aceite de girasol, metanol y catalizador. La reacción se realiza en un reactor discontinuo de mezcla completa bajo atmósfera de N_2 , con reflujo, agitación magnética y a la temperatura de $60^\circ C$. Esta temperatura se consigue mediante un baño de silicona calentado por una placa calefactora.

El reactor discontinuo de mezcla completa presenta tres bocas y una entrada de gases. La boca central está conectada a un sistema refrigerante, para mantener el volumen de metanol constante en el interior del reactor. Una de las bocas situadas en los extremos se emplea en el proceso de extracción de alícuotas para su posterior análisis, mientras que por la otra se controla la temperatura del reactor mediante un termómetro.

El sistema se encuentra en continua agitación, para obtener un óptimo contacto entre fases, mediante un agitador magnético cuyo rango de velocidad va desde 100 rpm hasta 1000 rpm. El aceite de girasol (25 g) se precalienta a $60^\circ C$ en el reactor. El catalizador se introduce en el reactor sin cortar la corriente de helio para evitar la entrada de aire y por tanto de CO_2 . Posteriormente, y con agitación magnética continua, se vierte el metanol (16.5 cc) y se sella el reactor. La agitación magnética permite el contacto de las dos fases inmiscibles (metanol y aceite).

El montaje del reactor discontinuo de mezcla completa está confinado dentro de una campana de extracción de gases, para prevenir posibles problemas provocados por fugas de metanol en el montaje.

El proceso de separación consta de una etapa de extracción, filtración, neutralización y decantación. La etapa de extracción es la obtención de una alícuota de muestra (1.5 ml) del medio de reacción, mediante una jeringuilla. A continuación se lleva a cabo la etapa de filtración mediante un microfiltro, con el fin de eliminar las partículas de catalizador presente. La etapa de neutralización se basa en la adición de 1 ml de la disolución 0,1 M de HCl, para neutralizar los restos de catalizador básico que puedan quedar. Posteriormente llegamos a la etapa de decantación, adicionando a la muestra 1.5 ml de diclorometano y agitación vigorosa. Se obtienen dos fases: una fase orgánica (fase éster) y otra acuosa (fase alcohólica).

La fase éster contiene además diclorometano y trazas de metanol que se deben eliminar antes del análisis de la fase biodiésel. Para ello se mantiene la disolución durante 5 horas en un baño de arena a la temperatura de $90^\circ C$.

Las muestras se analizaron mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) con un equipo JASCO equipado con una bomba cuaternaria de gradiente (PU-2089), un detector ultravioleta (MD-2015), un inyector automático (AS-2055) y un horno de columna (co-2065). La columna utilizada fue PHENOMENEX LUNA C18 (250 mm x 4,6 mm x $5 \mu m$). Los disolventes se microfiltraron y desgasificaron con helio. Se utilizó un gradiente lineal desde 100% de metanol hasta 50%-50% de metanol-isopropanol:hexano (5:4 v/v). Los volúmenes de inyección en la columna fueron de $15 \mu L$, con una temperatura de la columna constante e igual a $40^\circ C$. Las muestras purificadas fueron previamente preparadas para su análisis en el HPLC, disolviéndose $80 \mu l$ de la muestra en 10 ml de la mezcla isopropanol/hexano (5:4 v/v).

Para el análisis de los ésteres metílicos (biodiésel) se ha empleado un detector de diodos *array*, a una longitud de onda de 205 nm. Los dobles enlaces $C=C$ de las cadenas alquílicas de los ácidos grasos absorben en la región UV del espectro electromagnético.

Se han registrado las áreas de los triglicéridos del aceite que no han reaccionado, al igual que las áreas de los ésteres metílicos (biodiésel o FAME) y de mono-, diglicéridos y ácidos grasos libres.

Se tomaron muestras a determinados tiempos de reacción y se procedió al análisis del contenido en ésteres metílicos, FAME, de la fase lipídica.

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de rayos X del cincato de calcio dihidrato, a temperatura ambiente y después de su activación a distintas temperaturas, donde puede observarse que a $400^\circ C$ sólo aparecen señales de difracción del ZnO cristalino (*), mientras que el CaO cristalino es visible a partir de una temperatura de $500^\circ C$. Después de calcinar a $800^\circ C$ y enfriar, el sólido está formado por una mezcla de CaO y ZnO cristalinos.

El aumento del porcentaje de precursor favorece la formación de FAME (Figura 2), y así después de su activación a $800^\circ C$, con un 4% de precursor se obtienen rendimientos a FAME superiores al 93% con un tiempo de reacción de 1 hora, relaciones molares metanol:aceite de 12:1 y una temperatura de reacción de $60^\circ C$. La influencia del peso de precursor empleado se observa sobre todo al menor tiempo de reacción, ya que, a partir de dos horas, los rendimientos a FAME son similares ($> 85\%$).

ES 2 345 866 A1

Ejemplo 2

Reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos para la obtención de biodiésel con catalizadores obtenidos mediante activación de cincato de calcio dihidrato a diferentes temperaturas

5 Este ejemplo demuestra la influencia de la temperatura de activación del cincato de calcio dihidrato sobre el comportamiento catalítico en la transesterificación de aceite de girasol con metanol. Se emplearon temperaturas de 350, 400, 500 y 800°C, un porcentaje en peso de cincato de calcio dihidrato del 1%, relaciones molares metanol:aceite de 12:1 y una temperatura de reacción de 60°C. Después de la activación térmica a 350°C, el catalizador obtenido
10 necesita un tiempo de reacción de 3 horas para alcanzar un rendimiento del 89% (Figura 3). Sin embargo, con temperaturas iguales o superiores a 400°C, los valores obtenidos son superiores en todo el intervalo de tiempos de reacción estudiados, y a las dos horas los rendimientos en FAME son superiores al 85%.

15 Esta mayor actividad catalítica observada, después de la activación del cincato de calcio dihidrato a temperaturas iguales o superiores a 400°C, se atribuye al mayor grado de deshidroxilación del óxido de calcio presente en este catalizador, aunque el óxido de cinc también debe contribuir al proceso catalítico de transesterificación.

20 El empleo de un 4% en peso de precursor y una temperatura de activación de 400°C mejora la cinética del proceso catalítico de transesterificación de aceite de girasol con metanol en comparación con otros catalizadores sólidos. Así se obtienen rendimientos en FAME del 73% a los 30 minutos de reacción, 94% a los 45 minutos, y se alcanza el 100% a los 60 minutos (Figura 4).

Ejemplo 3

25 *Reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos para la obtención de biodiésel con un catalizador obtenido después de calcinar el cincato de calcio dihidrato a 400°C, en diferentes ciclos de reutilización*

30 El catalizador obtenido después de calcinar el cincato cálcico dihidrato en atmósfera inerte a 400°C se ha empleado en varios ciclos de reutilización. Para los ensayos de reutilización, el catalizador sólido se separa de la disolución (reactivos y productos de reacción) por centrifugación a 7000 rpm durante 7 minutos. A continuación se vuelve a utilizar el catalizador obtenido en el proceso de centrifugación, pero sin realizar la etapa previa de activación. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5, donde se observa que este catalizador puede emplearse al menos durante tres ciclos catalíticos de 1 hora, con rendimientos en FAME superiores al 86%.

35 En esta Figura 5, se presenta también la actividad catalítica después de dejar el cincato de calcio dihidrato en contacto con el aire durante 14 días, y activar a 400°C. Con un 4% en peso de precursor se observan rendimientos superiores al 91%. El análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas (EGA-MS) en función de la temperatura es muy similar al del precursor fresco, lo que demuestra que el cincato cálcico dihidrato es estable frente a la
40 humedad y dióxido de carbono de la atmósfera.

Ejemplo 4

45 *Reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos para la obtención de biodiésel con un catalizador obtenido después de calcinar el cincato de calcio dihidrato a 400°C, empleando un aceite con un índice de acidez de 1.1° y porcentajes en agua superiores al 0.1%*

50 El catalizador obtenido después de activar el cincato de calcio dihidrato a 400°C se ha utilizado para estudiar la influencia de la acidez del aceite sobre el rendimiento en FAME. Para ello se han adicionado al aceite de girasol diferentes cantidades de ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), para conseguir valores de acidez de 0.55° y 1.1° (acidez típica de un aceite vegetal usado).

55 Según los resultados obtenidos de actividad para reacciones con el 4% de cincato de calcio dihidrato, se observa que la acidez apenas afecta a la actividad de nuestro catalizador (Tabla 1) Mientras que con el aceite virgen de girasol con un índice de 0.2° se alcanzan conversiones cercanas al 100% a la hora de reacción, un aumento de la acidez a 1.1° produce una disminución moderada de la actividad bajando tan solo un 12% la conversión. Esta disminución de actividad puede atribuirse a que el aumento de ácidos grasos libres en el medio de reacción favorece la solubilización de la fase activa (CaO), por formación de los correspondientes oleatos cálcicos. En presencia de un índice de acidez
60 de 0.55° no hay aparente disminución de la actividad catalítica.

65

ES 2 345 866 A1

TABLA 1

*Influencia de la presencia de agua y ácidos grasos libres en el aceite de girasol sobre el rendimiento en FAME
(temperatura de activación= 400°C, 4% en peso de cincato de calcio dihidrato, relación molar metanol:
aceite de girasol= 12:1, temperatura de reacción= 60°C)*

% en peso de precursor	Tiempo (h)	H ₂ O (wt%)	Acidez (°)	Rendimiento FAME (%)
1	3	< 0.1	< 0.2	100
1	3	0.2	< 0.2	79
1	3	1.0	< 0.2	61
4	1	< 0.1	< 0.2	100
4	1	< 0.1	0.55	99.7
4	1	< 0.1	1.1	88.3

En relación a la presencia de agua en el aceite, los resultados obtenidos muestran el efecto negativo de la concentración de agua presente en el aceite, observándose un descenso del 20% de la conversión después de 3 horas de reacción, para el caso de aceites con un contenido en agua igual que un aceite usado (Tabla 1)). Siendo, como era de esperar, mucho mayor el efecto negativo del agua a mayores concentraciones, ya que para el 1% H₂O se registra un descenso del 40% de conversión.

La concentración de agua afecta parcialmente al catalizador, descendiendo la conversión en FAME. Una explicación de esta disminución de actividad radicaría en la hidroxilación del CaO, para originar Ca(OH)₂ de menor actividad.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de producción de biocarburantes mediante catálisis heterogénea de triglicéridos con alcoholes **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- a. Activación térmica del precursor de un catalizador sólido básico,
 - b. Transesterificación,
 - 10 c. Extracción del producto de la transesterificación,
 - d. Filtración del producto de la transesterificación con el fin de eliminar las partículas de catalizador presentes,
 - 15 e. Neutralización de los restos de catalizador persistentes en el producto de la transesterificación tras su extracción y filtración,
 - f. Decantación y obtención de las fases orgánica (fase éster) y acuosa (fase alcohólica), y
 - 20 g. Eliminación de las trazas de alcohol y de sus derivados de la fase éster mediante tratamiento térmico.
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque el precursor del catalizador sólido básico consiste en un cincato metálico.
3. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque el precursor consiste en un cincato de un metal alcalinotérreo o de un metal de transición divalente.
- 30 4. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque el precursor consiste en cincato cálcico dihidrato.
5. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque la activación térmica del precursor del catalizador sólido básico se realiza a una temperatura comprendida en el rango 350-800°C.
- 35 6. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque la activación se realiza en atmósfera inerte de un gas noble.
- 40 7. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque la activación se realiza en atmósfera inerte de helio.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7 **caracterizado** por la activación se realiza utilizando una rampa de calentamiento de 20°C /min.
- 45 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 **caracterizado** porque la activación térmica del precursor del catalizador sólido básico se realiza a 400°C.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9 **caracterizado** porque el tiempo de permanencia a la temperatura de activación es 1 hora.
- 50 11. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque la activación se realiza en un horno tubular.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque los sustratos de la transesterificación comprenden aceites o grasas animales o vegetales y un alcohol de bajo peso molecular.
- 55 13. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque los aceites o grasas vegetales proceden de girasol o soja.
- 60 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13 **caracterizado** porque el alcohol de bajo peso molecular es metanol.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 **caracterizado** porque la transesterificación de realiza en un reactor discontinuo de mezcla completa bajo atmósfera de N₂, con reflujo, agitación magnética y a una temperatura de reacción de 60°C.
- 65 16. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque el reactor está conectado a un sistema refrigerante para mantener constante el volumen de alcohol y porque permite monitorizar la temperatura de reacción.

ES 2 345 866 A1

17. Procedimiento según la reivindicación 15 ó 16 **caracterizado** porque la temperatura de reacción de la etapa de transesterificación se obtiene mediante un baño de silicona calentado por una placa calefactora.

5 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17 **caracterizado** porque las condiciones de reacción son: 1-4% en peso de precursor activado térmicamente a 400°C respecto a la cantidad de aceite sustrato, relación molar metanol:aceite 12:1, temperatura de reacción de transesterificación 60°C, y velocidad de agitación de la mezcla de reacción 1000 rpm.

10 19. Procedimiento según la reivindicación anterior **caracterizado** porque las condiciones de reacción son: 4% en peso de precursor activado térmicamente a 400°C respecto a la cantidad de aceite sustrato, relación molar metanol:aceite 12:1, temperatura de reacción de transesterificación 60°C, y velocidad de agitación de la mezcla de reacción 1000 rpm.

15 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la filtración del producto de la transesterificación una vez extraído se realiza mediante un microfiltro.

21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la neutralización del producto de la transesterificación extraído y filtrado se realiza mediante HCl.

20 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la decantación se realiza añadiendo diclorometano y agitando vigorosamente la mezcla resultante.

25 23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la eliminación de diclorometano y de las trazas de alcohol de la fase éster tras la etapa de decantación se realiza calentando la misma durante 5 horas en un baño de arena a 90°C.

30

35

40

45

50

55

60

65

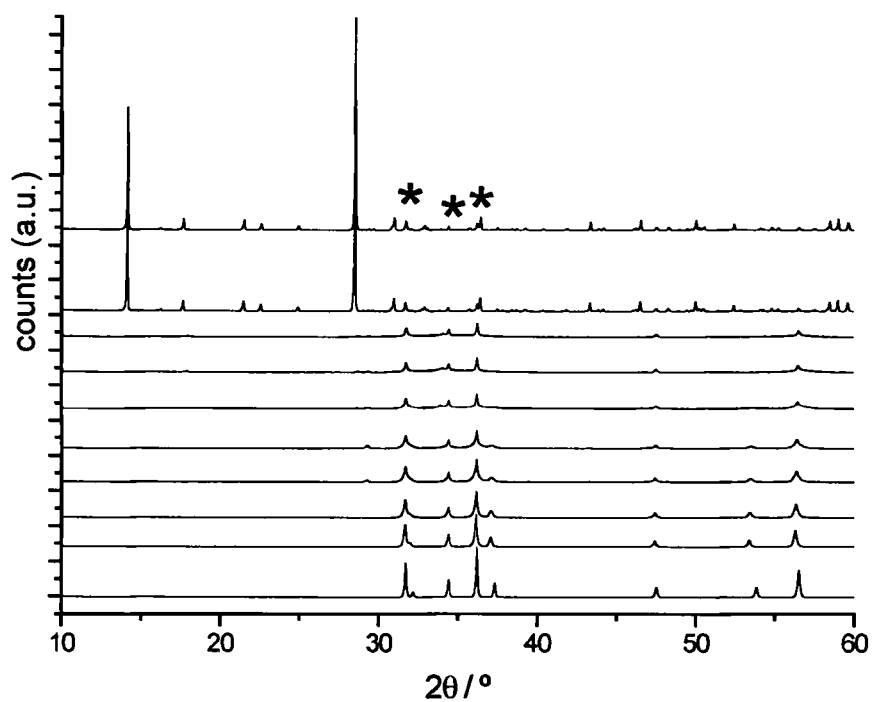


Figura 1

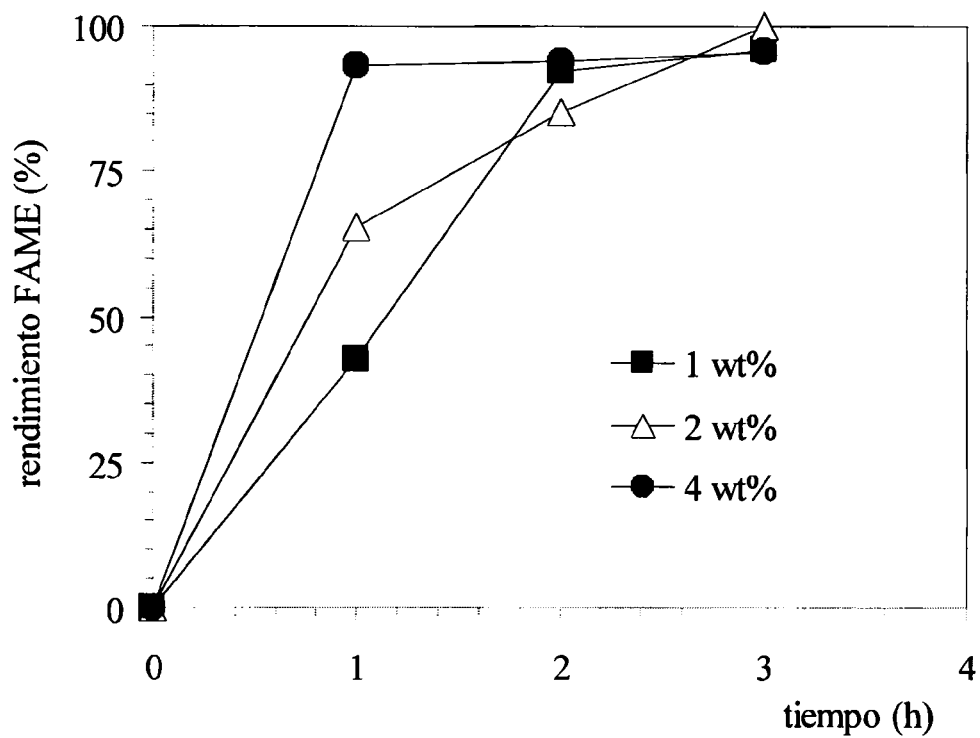


Figura 2

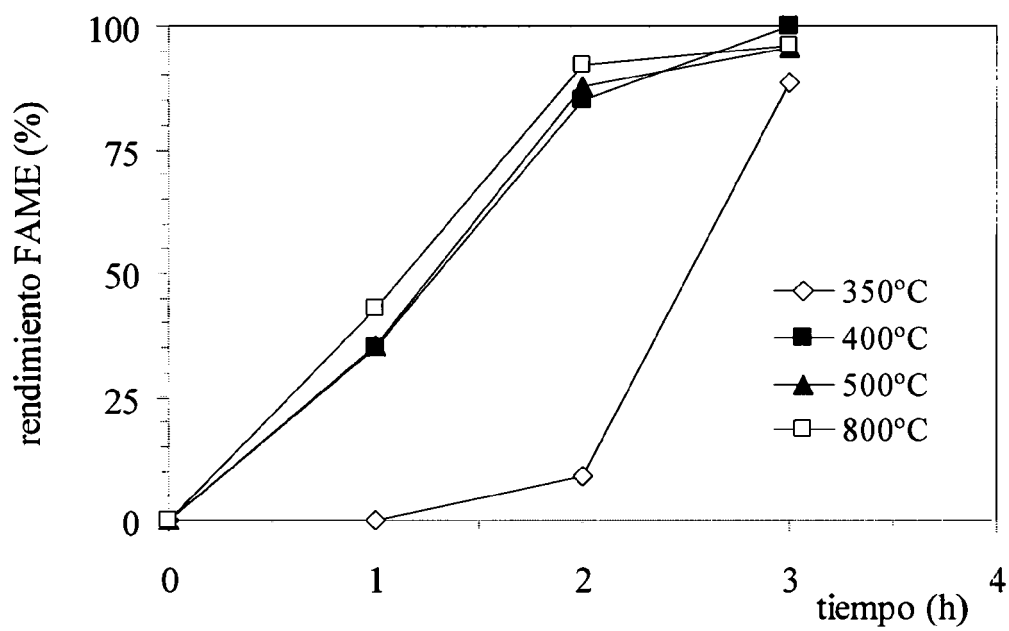


Figura 3

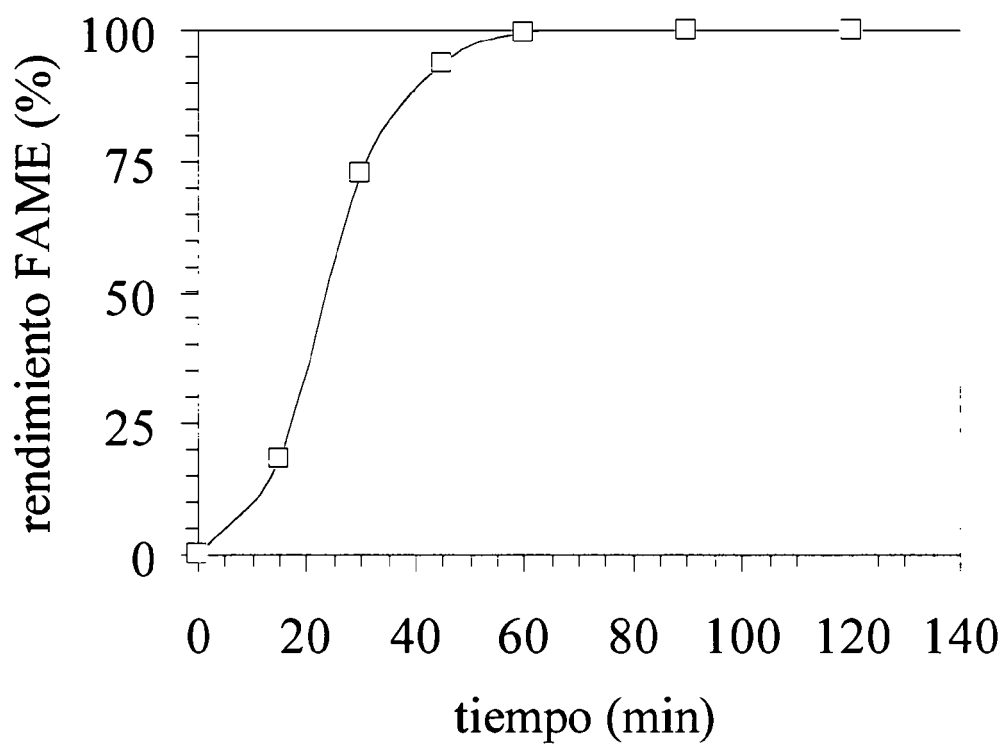


Figura 4

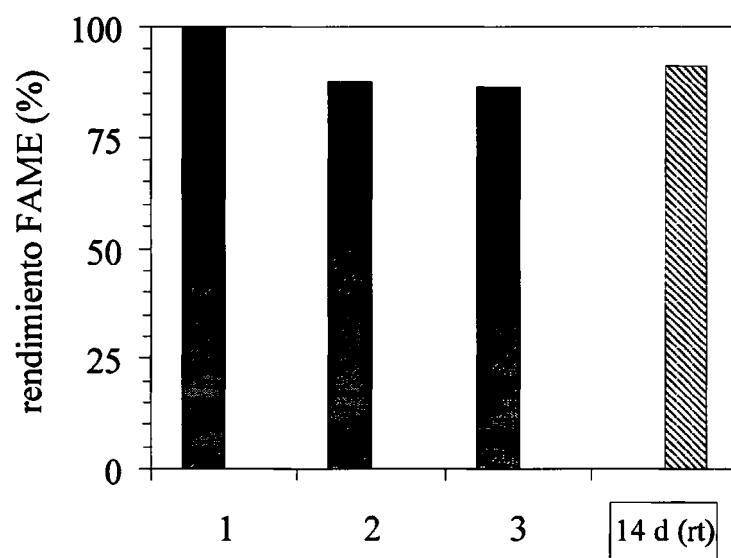


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 345 866

② Nº de solicitud: 200900932

③ Fecha de presentación de la solicitud: 01.04.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI et al. "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil" Applied Catalysis A: General, 10.03.2008, Vol. 341 Páginas 77-85; tabla 1, apartados 2.1, 2.3 y 4, figuras 6-9.	1-5,12, 14-15
X	LÓPEZ GRANADOS, M. et al. "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide" Applied Catalysis B: Environmental, 09.01.2007, Vol.73 Páginas 317-326; apartados 1, 2.2.5, 3.2 y 4.	1,12-17, 20-23
X	MARTÍN ALONSO, D. et al. "Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: Activation process and homogeneous contribution" Catalysis Today, 05.11.2008, Vol. 143 Páginas 167-171; apartados 2.1, 2.2, 3.2 y 4, figuras 1-2.	1,12-15, 21-22
A	ZHENQIANG YANG, et al. "Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals" Fuel Processing Technology, 07.05.2007, Vol. 88 Páginas 631-638; apartados 2.1, 2.2 y 4, tabla 1, figuras 2,7-8.	1-23
A	MASATO KOUZU et al. "Calcium dioxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production" Fuel, 20.11.2007, Vol. 87 Páginas 2798-2806; apartados 2.1, 2.2 y 4, tabla 1.	1-23
A	MASATO KOUZU et al. "Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol" Applied Catalysis A: General, 09.12.2008, Vol. 335 Páginas 94-99; apartados 2.1-2.4.	1-23

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

21.07.2010

Examinador

A. Urrecha Espluga

Página

1/4

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C 67/02 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

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

C07C, C10G, B01J

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, NPL, XPESP, TXTUS.

OPINIÓN ESCRITA

Nº de solicitud: 200900932

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.07.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	6-11, 16-19, 20, 23	SÍ
	Reivindicaciones	1-5, 12-15, 21-22	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	6-11, 18-19	SÍ
	Reivindicaciones	16-17, 20, 23	NO

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	Applied Catalysis A: General Vol. 341 Páginas 77-85	10-03-2008
D02	Applied Catalysis B: Environmental Vol.73 Páginas 317-326	09-01-2007

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 procedimiento de obtención de biocarburantes mediante catálisis heterogénea de triglicéridos con alcoholes caracterizado por que comprende la activación térmica del precursor de un catalizador sólido básico.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea de triglicéridos con alcoholes. El catalizador es un óxido mixto de calcio y zinc que se activa por calcinación a 600-900°C durante 2-6h. La reacción de transesterificación se lleva a cabo a presión atmosférica, a una temperatura de 60°C, con agitación magnética y reflujo (tabla 1, apartados 2.1, 2.3 y 4, figuras 6-9).

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 1-5, 12, 14 y 15 carece de novedad a la luz de lo divulgado en D01 (Art. 6.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel mediante catálisis heterogénea de aceite de girasol con metanol caracterizado porque comprende las siguientes etapas: activación del catalizador sólido, transesterificación, extracción del producto de transesterificación, neutralización con una disolución de ácido clorhídrico, adición de diclorometano y decantación, y por último purificación de la fase éster mediante evaporación. La reacción de transesterificación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, bajo atmósfera de nitrógeno, con reflujo, agitación y una temperatura de reacción de 60°C (apartados 1, 2.2.5, 3.2 y 4).

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 1, 12-15, 21 y 22 carece de novedad a la luz de lo divulgado en D02 (Art. 6.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).

Se considera que las reivindicaciones dependientes 16-17, 20 y 23, no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de las reivindicaciones de las que dependen cumplan la exigencia establecida respecto a actividad inventiva ya que solo reflejan ligeras variantes del proceso que se consideran dentro del alcance de la práctica habitual del experto en la materia (documentos D01-D06 citados en el IET, en particular, las partes señaladas de los mismos) (Art. 8.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).

Ninguno de los documentos citados, ni ninguna combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento de obtención de biocarburantes mediante catálisis heterogénea de triglicéridos con alcoholes en el que el precursor del catalizador sólido básico sea un zincato metálico que se active por calcinación a 400°C durante 1 hora y se encuentre en una proporción del 1-4% en peso respecto a la cantidad de aceite sustrato, con una relación molar metanol:aceite de 12:1.

En consecuencia, el objeto técnico de las reivindicaciones 6-11, 18-19 es nuevo y se considera que implica actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes).