



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 358 663**

⑫ Número de solicitud: 201031283

⑬ Int. Cl.:
C07C 67/02 (2006.01)
C11C 3/10 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **25.08.2010**

⑬ Prioridad: **11.09.2009 FR 09/04349**
15.07.2010 FR 10/02971

⑭ Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
12.05.2011

⑰ Solicitante/s: **IFP ENERGIES NOUVELLES**
1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cédex, FR

⑱ Inventor/es: **Pugnet, Veronique;**
Coupard, Vincent y
Maury, Sylvie

⑲ Agente: **Ungría López, Javier**

⑳ Título: **Procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos y de glicerina a partir de triglicéridos y de alcoholes por medio de un catalizador heterogéneo en presencia de agua en un contenido controlado.**

㉑ Resumen:

Procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos y de glicerina a partir de triglicéridos y de alcoholes por medio de un catalizador heterogéneo en presencia de agua en un contenido controlado.

Un procedimiento de preparación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y de glicerina a partir de un aceite vegetal o animal, neutro o ácido, virgen o reciclado, con monoalcoholes de 1 a 18 átomos de carbono, en presencia de un catalizador de aluminato de zinc y en presencia de un contenido controlado de agua, que permite obtener directamente, en una o más etapas, un éster utilizable como carburante o combustible y una glicerina de mayor pureza que tiene un menor contenido en éteres.

ES 2 358 663 A1

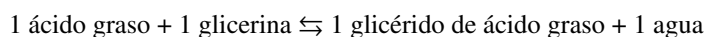
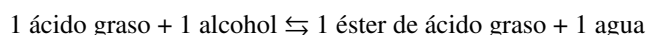
DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos y de glicerina a partir de triglicéridos y de alcoholes por medio de un catalizador heterogéneo en presencia de agua en un contenido controlado.

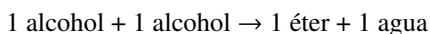
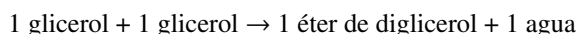
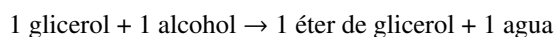
Campo de la invención

La presente invención se relaciona con un nuevo procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos y de glicerina a partir de cuerpos grasos de origen vegetal o animal por catálisis heterogénea.

La reacción principalmente contemplada es una transesterificación realizada según el esquema I siguiente, eventualmente acoplada a reacciones realizadas según el esquema II siguiente.

Esquema I**Esquema II**

En ciertas condiciones operativas y en presencia de catalizadores que contienen sitios ácidos de Brønsted, pueden tener lugar las siguientes reacciones:

Esquema III

No existen actualmente especificaciones sobre el contenido en éteres de la glicerina para las aplicaciones industriales. Sin embargo, si se contempla valorizar la glicerina pura obtenida gracias al procedimiento descrito en la patente FR 2.838.433 en aplicaciones farmacéuticas o agroalimentarias, es necesario limitar al máximo el contenido en éteres de este producto.

Técnica anterior

Los ésteres de cuerpos grasos son actualmente utilizados en numerosas aplicaciones como carburantes diésel, combustibles domésticos, solventes ecológicos, compuestos de base para la fabricación de sulfonatos de alcoholes grasos, de amidas o de dímeros de ésteres, etc.

En el caso del carburante diésel, que constituye hoy en día una aplicación principal de los ésteres de cuerpos grasos, se ha establecido un cierto número de especificaciones cuya lista, límites y métodos forman parte de la norma EN 14214 (2003) aplicable actualmente en Europa. El éster debe contener al menos un 96,5% en masa de ésteres, a lo sumo un 0,8% en masa de monoglicéridos, a lo sumo un 0,2% en masa de diglicéridos y a lo sumo un 0,2% en masa de triglicéridos, pocos ácidos grasos libres (Índice de ácido <0,5 mg de KOH por g), que pueden ser corrosivos, menos de un 0,25% en masa de glicerina ligada y libre y metales solamente en estado de trazas. Esto implica un protocolo preciso para obtener la pureza deseada.

Cuando se fabrica un éster a partir de aceite o de grasa y de monoalcohol, se forma automáticamente, según la naturaleza del aceite de partida, de un 10 a un 15% en masa de un coproducto, que es la glicerina. Esta glicerina puede ser valorizada en diversas aplicaciones, pero necesita estar previamente purificada (eliminación de los metales, sales, agua). Con el fin de conseguir esta pureza, es frecuentemente necesaria una bidestilación a vacío.

Resumiendo, la mayoría de los procedimientos comerciales de fabricación de ésteres dan lugar con bastante facilidad a productos brutos (ésteres y glicerina), que hay, sin embargo, que purificar profundizadamente por medio de diversos tratamientos que gravan finalmente el precio de la transformación.

5 Es conocida la fabricación de ésteres metílicos por las vías clásicas de la catálisis homogénea con catalizadores solubles, como la sosa o el metilato de sodio, haciendo reaccionar un aceite neutro y un alcohol, como el metanol (por ejemplo, JAOCs 61, 343-348 (1984)). No se llega, sin embargo, a un producto puro utilizable como carburante y una glicerina según las normas más que después de numerosas etapas. En efecto, la glicerina obtenida está contaminada por las sales alcalinas o los alcoholatos, tanto que la instalación de purificación de la glicerina es casi tan
10 costosa como la que permite la fabricación del éster.

Los procedimientos por catálisis heterogénea ofrecen la ventaja de producir ésteres y glicerina exentos de catalizador y, por lo tanto, fáciles de purificar. Sin embargo, es con frecuencia difícil obtener de manera económica a la vez un éster y una glicerina de gran pureza. El inconveniente de los procedimientos heterogéneos es que necesitan trabajar en
15 condiciones de presión y de temperatura más austeras que los procedimientos homogéneos. Esto favorece reacciones secundarias, tales como las reacciones de deshidratación intermoleculares entre las funciones alcohol de los reactivos y productos mencionados en el Esquema III.

Raramente se hace mención de la formación de éteres en los procedimientos de transesterificación de un cuerpo
20 graso por un alcohol, salvo en la patente EP 0.198.243, que trabaja a alta temperatura con catalizadores aluminicos de carácter ácido. Estos éteres se forman por una reacción de deshidratación intermolecular entre dos alcoholes, ya sea el alcohol reactivo, ya sea el glicerol formado (véase el Esquema III). La patente EP 0.198.243 menciona la formación de éteres en la glicerina en un porcentaje elevado (85% para temperaturas de transesterificación de 250°C). La calidad de la glicerina puede encontrarse, pues, degradada a alta temperatura. En caso de que se desee obtener
25 una glicerina de calidad elevada, es, pues, necesario controlar la formación de estos productos de degradación de los alcoholes.

Se estudió la síntesis de éteres de glicerol (Clacens J.-M., Pouilloux Y. y Barrault J., Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts. *Applied Catalysis A: General*
30 **227**, 181-190 (2002)) a temperaturas superiores a 220°C con catalizadores básicos, siendo el objetivo sintetizar di- o triglicérol.

Se estudió la síntesis de éteres de glicerol por reacción entre el glicerol y diversos alcoholes (Gu Y., Azzouzi A., Pouilloux Y., Jérôme F., Barrault J., Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol: new pathways for transformation of glycerol to more valuable chemicals, *Green Chemistry*, 2008, 10, 164-167); en este caso, estas reacciones
35 están catalizadas por sólidos ácidos de Brønsted a temperaturas <100°C.

Sin embargo, este fenómeno ha sido raramente estudiado en reacciones de transesterificación y la gran mayoría de los estudios se centran en el rendimiento y la calidad del éster. El objeto de esta invención es minimizar la formación
40 de éteres incluso en los procedimientos de transesterificación a temperaturas moderadas ($\approx 150^\circ\text{C}$).

La influencia del contenido en agua sobre los rendimientos de transesterificación ha sido estudiada en la literatura. La patente FR 2.752.242 menciona especialmente el efecto nefasto del agua, que favorece la formación de ácidos grasos por hidrólisis de los ésteres. La patente FR 2.838.433, por su parte, presenta un ejemplo que muestra que,
45 en un procedimiento continuo, contenidos en agua en la carga superiores a 1.500 ppm en peso conllevan una ligera disminución del rendimiento final en éster (1 punto) en la segunda etapa de reacción (finalización de la transformación de los glícidos tras evaporación y separación de la glicerina y de la fase éster), perjudicial para la rentabilidad del procedimiento. Sin embargo, no se enseña en esta patente el impacto del contenido en agua del medio sobre la calidad de la propia glicerina. El objetivo de este procedimiento es limitar al máximo el contenido en agua formada durante
50 la reacción. Del mismo modo, las patentes FR 2.752.242 y FR 2.838.433 no describen la influencia del secado del catalizador previamente a su utilización en el procedimiento de transesterificación.

El estudio presentado en el artículo (Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D. y Ratnasamy P., Hydrophobic, solid acid catalyst for production of biofuels and lubricants. *Applied catalysis A: General* 314, 148-159 (2006)) muestra
55 que en la reacción de transesterificación sobre sólidos ácidos de Lewis, la presencia de agua no tiene ninguna influencia nefasta sobre el catalizador, ya que se mantiene el rendimiento en glicerol; por el contrario, el rendimiento en éster está ligeramente deteriorado (pero no se cuantifica) por la hidrólisis que da lugar a la formación de ácidos grasos.

Ebiura y col. (Ebiura T., Tsuneo Echizen, Akio Ishikawa, Kazuhito Murai y Toshihide Baba, Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. *Applied catalysis B: Environmental* **283**, 111-116 (2005), por su parte, no ponen en evidencia efecto nefasto alguno del agua sobre la actividad catalítica de catalizadores básicos tipo K_2CO_3 sobre alúmina.
60

El estudio presentado en el artículo (Bikou E., Louloudi A. y Papayannakos N., The Effect of Water on the Transesterification Kinetics of Cotton Seed Oil with Ethanol. *Chem. Eng. Technol.* **22**, 74 (1999)), por su parte, pone en evidencia una influencia nefasta del agua sobre la cinética de transformación de los triglicéridos del aceite de algodón por el etanol. En todo el estado de la técnica citado, para el cual se estudia la influencia del agua sobre la catálisis en
65

reactor cerrado, no se hace ninguna mención de la formación de éteres ni de su dosificación en la glicerina; sólo se menciona el rendimiento en éster o la conversión de los triglicéridos.

Sorprendentemente, los inventores descubrieron que la adición voluntaria de una cantidad conocida de agua al medio en el que interviene un catalizador heterogéneo ácido-básico, como el aluminato de zinc, y que está moderadamente seco, permitía disminuir el contenido en éteres de la glicerina, manteniendo al mismo tiempo un rendimiento elevado en ésteres.

Descripción detallada de la invención

La presente invención describe un procedimiento de mejoramiento de las patentes FR 2.752.242 y FR 2.838.433 para la preparación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y de glicerina, donde se hace reaccionar un cuerpo graso de origen animal o vegetal con un monoalcohol alifático de 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente el metanol, en presencia de al menos un catalizador heterogéneo de tipo aluminato de zinc, por adición de una cantidad controlada de agua al medio de reacción, y donde se utiliza un catalizador que ha sufrido, tras un tratamiento térmico, una etapa de secado que se limita a un secado al aire a una temperatura superior a 80°C. La cantidad de agua introducida con las cargas en el reactor está comprendida entre 1.700 y 3.000 ppm con respecto a la carga. En estas condiciones, la cantidad de agua formada durante la reacción se vuelve despreciable con respecto a la cantidad de agua añadida.

Cuerpos grasos

Los cuerpos grasos utilizados en el procedimiento de la invención corresponden a sustancias naturales o elaboradas, de origen animal o vegetal, que contienen mayoritariamente triglicéridos, habitualmente reagrupados bajo los términos de aceite y de grasas.

Entre los aceites utilizables, se pueden citar todos los aceites habituales, como los aceites de palma (sólidos u oleínas), de soja, de palmito, de copra, de babasú, de colza (viejo o nuevo), de girasol (clásico u oleico), de maíz o de algodón, los aceites de cacahuete, de jatrofa (*Jatropha curcas*), de ricino, de linaza y de crambe y todos los aceites procedentes, por ejemplo, del girasol o de la colza por modificación genética o hibridación, o también procedentes de algas.

Se pueden incluso utilizar aceites de fritura o de descuartizamiento, aceites animales variados, como los aceites de pescado, de foca o de descuartizamiento, el sebo o la manteca de cerdo, o también las grasas procedentes del tratamiento de las aguas utilizadas e incluso grasas de aves de corral, ya que los ésteres fabricados a partir de determinados alcoholes, como el alcohol etílico, isopropílico o butílico, permiten ganar más de 10°C en punto de fluidez y por consiguiente utilizar aceites de partida más saturados.

Entre los aceites utilizados, se pueden indicar también aceites parcialmente modificados, por ejemplo por polimerización u oligomerización, como por ejemplo los "estanolizados" del aceite de linaza o de girasol y los aceites vegetales sopladados.

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

La presencia de ácido graso en los aceites no es *a priori* perjudicial. Sin embargo, en el caso de aceites con un Índice muy alto de ácido (próximo a 10 mg de KOH/g), una de las posibilidades es hacer preceder la reacción de transesterificación de una reacción de esterificación de los ácidos grasos libres presentes, ya sea utilizando el mismo alcohol que el utilizado en el procedimiento de transesterificación en presencia de un ácido fuerte, como el ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos solubles o soportados (de tipo resinas Amberlyst 15®), ya sea utilizando preferentemente glicerina con el mismo sistema catalítico que el que interviene en la reacción de transesterificación, para formar un éster de glicerol total o parcial, a presión atmosférica y preferentemente a vacío y a temperaturas comprendidas entre 150 y 220°C. El objetivo es mantener el índice de ácido preferentemente inferior a 0,5 mg de KOH/g de aceite.

Cuando se utilizan aceites de fritura, que constituyen una materia prima muy barata para producir un biodiésel, es necesario eliminar de la mezcla de reacción los polímeros de ácidos grasos con el fin de que la mezcla de ésteres responda a las especificaciones de la norma EN 14214. El objetivo sigue siendo mantener el índice de ácido del aceite preferentemente inferior a 0,5 mg de KOH/g. En efecto, la presencia de ácidos grasos en el medio puede acarrear reacciones de esterificación que producen demasiada agua, lo que puede reducir la pureza de la fase de glicerina coproducida.

Alcohol

La naturaleza del alcohol usado en el procedimiento desempeña un papel en la actividad de transesterificación.

En general, es posible utilizar diversos monoalcoholes alifáticos de, por ejemplo, 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono.

Aún más preferiblemente, se utilizará el metanol.

ES 2 358 663 A1

El más activo es el alcohol metílico. Sin embargo, se pueden considerar el alcohol etílico y los alcoholes isopropílico, propílico, butílico, isobutílico e incluso amílico. También se pueden utilizar alcoholes más pesados, tales como el alcohol etilhexílico o el alcohol láurico.

5 *Catalizador*

Se prepara el catalizador según el modo operativo siguiente:

10 El procedimiento de preparación del catalizador utilizado en la presente invención comprende al menos las etapas siguientes:

a) amasado de al menos un óxido de zinc con alúmina hidratada en presencia de al menos un agente peptizante (ácido mineral u orgánico);

15 b) extrusión del producto obtenido tras el amasado;

c) tratamiento térmico;

20 d) eventualmente, una tritución con vistas a una conformación diferente de la extrusión;

e) secado tras el tratamiento térmico, limitándose a un secado al aire a una temperatura superior a 80°C.

25 El catalizador utilizado en la presente invención puede estar en forma de polvo, de extrusionados, de perlas o de pastillas.

Los compuestos de zinc utilizados son seleccionados entre los óxidos de zinc comerciales o preparados por precipitación de precursores de zinc.

30 El precursor de alúmina utilizado responde a la fórmula general $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Se pueden utilizar, en particular, hidratos de alúmina, tales como la hidrargilita, la gibbsita, la bayerita, la boehmita o la pseudoboehmita, y los geles de alúmina amorfa o esencialmente amorfa. También se puede utilizar una mezcla de estos productos en cualquier combinación. También se pueden utilizar las formas deshidratadas de estos compuestos que estén constituidas por alúmina de transición y que lleven al menos una de las fases tomadas dentro del grupo: rho, khi, eta, gamma, kappa, theta y delta, que se diferencian esencialmente por la organización de su estructura cristalina.

35 Preferiblemente, el agente peptizante es seleccionado entre el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido acético y el ácido fórmico.

40 La elección del agente peptizante (su cantidad, su concentración, su naturaleza) y las condiciones de amasado utilizadas, tales como la velocidad de agitación, la duración del amasado y la pérdida al fuego, son parámetros importantes.

La concentración de agente peptizante está preferentemente comprendida entre el 2 y el 15% en peso, aún preferiblemente entre el 4 y el 10%.

45 La velocidad de rotación de los brazos de la amasadora es inferior a 150 rpm y está preferiblemente comprendida entre 15 y 75 rpm.

Se realiza el amasado en una amasadora durante un período de 5 a 75 min., preferiblemente de 15 a 60 min.

50 Se puede realizar la extrusión, por ejemplo, en un extrusor de pistón, de un solo tornillo o de doble tornillo utilizando todo tipo de hilera, por ejemplo cilíndrica, trilobulada, tetralobulada, acanalada o de cualquier otra forma geométrica.

55 Se someten los extrusionados obtenidos a un tratamiento térmico que consiste en un secado realizado a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C y luego una calcinación a una temperatura comprendida entre 300 y 1.100°C.

Muy preferentemente, se realiza el secado a entre 70 y 120°C y la calcinación a entre 350 y 800°C.

60 Previamente a su utilización en el procedimiento y después de la etapa de tratamiento térmico, se seca el catalizador en un horno bajo aire a una temperatura superior a 80°C, preferentemente superior a 100°C, aún preferiblemente entre 100 y 175°C, y ello preferentemente durante un período comprendido entre 12 y 24 horas. La pérdida al fuego (PAF) del catalizador así secado es superior al 2%, preferiblemente superior al 5%.

65 Es importante que el catalizador utilizado en el procedimiento sufra un secado moderado y no un secado severo. Un secado moderado es un secado que se limita a un secado al aire. En efecto, un secado severo del catalizador, tal como un secado con metanol, provoca al añadir agua al medio de reacción durante la reacción de transesterificación una degradación de los ésteres producidos por hidrólisis y por ello una pérdida de rendimiento.

ES 2 358 663 A1

Este catalizador contiene principalmente sitios básicos, pero también sitios ácidos de Lewis y ácidos de Brønsted. Los sitios ácidos de Brønsted son responsables en las condiciones de temperatura del procedimiento de las reacciones de degradación de la glicerina. El objetivo de la invención es limitar este fenómeno sin pérdida de actividad notable en la reacción principal buscada.

Este tipo de catalizador es compatible con una utilización discontinua, continua, en lecho fijo o con autoclaves y decantadores en serie.

Condiciones operativas de la reacción de transesterificación

El procedimiento es llevado a cabo a temperaturas comprendidas entre 130°C y 220°C, a presiones inferiores a 10 MPa, con un exceso de monoalcohol con respecto a la estequiometría cuerpo graso/alcohol. Tras la reacción, se evapora el exceso de alcohol y se separa la glicerina, preferentemente por decantación.

Generalmente, la reacción puede ser llevada a cabo según diferentes modos de realización.

Si se emprende una reacción continua, se puede trabajar con varios autoclaves y decantadores. En el primero, se realiza una conversión parcial más frecuentemente inferior al 90% y generalmente de aproximadamente el 85% y se decanta luego evaporando el alcohol y enfriando; en un segundo reactor, se finaliza la reacción de transesterificación en las condiciones citadas añadiendo una parte del alcohol que se evaporó previamente. Se evapora finalmente en un evaporador el exceso de alcohol y se separan la glicerina y los ésteres por decantación.

Si se elige un procedimiento continuo en lecho fijo, se puede trabajar ventajosamente a temperaturas de 130 a 220°C, preferentemente de 150 a 180°C, y presiones de 1 a 7 MPa, estando la VVH preferentemente comprendida entre 0,1 y 3, preferiblemente entre 0,3 y 2, en la primera etapa y variando la razón ponderal de alcohol/aceite de 2/1 a 0,1/1.

Si se recurre a una reacción discontinua, se puede trabajar en una o dos etapas, es decir, realizar una primera reacción hasta un 55% de rendimiento en ésteres, enfriar evaporando el exceso de alcohol, decantar la glicerina, retirarla del medio con el fin de desplazar los equilibrios termodinámicos y finalizar la reacción recalentando de nuevo a entre 130°C y 220°C y añadiendo alcohol para obtener una conversión de al menos un 85-90% y preferentemente total.

También se puede aspirar a un rendimiento del 98% en ésteres trabajando durante un tiempo suficiente en una sola etapa en condiciones apropiadas, por ejemplo aumentando la temperatura y/o la proporción alcohol/cuerpo graso.

Así, como resultado de estas dos etapas, se obtiene un biodiésel que responde a las especificaciones. Se ajusta el nivel de conversión para obtener un éster carburante que responde a las especificaciones y una glicerina de pureza elevada operando en una o dos etapas.

Se verifica la resistencia a la lixiviación en la presente invención por un contenido en trazas metálicas disueltas procedentes del catalizador tanto en el éster formado como en la glicerina producida inferior a 1 ppm, así como por la estabilidad de la actividad del catalizador en el curso del tiempo.

La estabilidad del catalizador es evaluada experimentalmente en el tiempo mediante el seguimiento de su actividad (conversión de los triglicéridos y/o rendimiento en éster metílico de colza).

El éster y el glicerol obtenidos no contienen impurezas procedentes del catalizador. Por ello, no se aplicará ningún tratamiento de purificación para eliminar el catalizador o los residuos de éste, contrariamente a los catalizadores que funcionan siguiendo un proceso homogéneo para el cual el catalizador o sus residuos se localizan, tras la reacción, en la misma fase que el éster y/o la glicerina.

Para este tipo de procedimiento, la depuración final se reduce al mínimo, permitiendo al mismo tiempo obtener un éster con las especificaciones de carburante y una glicerina de una pureza comprendida entre el 95 y el 99,5%, y preferentemente entre el 98 y el 99,5%. Las impurezas detectadas de la glicerina son el diglicerol (reacción de dos moléculas de glicerol), los 1- y 2-metoxiglicerol y agua. El contenido en ésteres en la glicerina producida es inferior al 1%, preferentemente inferior al 0,5%.

Análisis de los reactivos y productos

• Dosificación de los glicéridos y ésteres de la fase éster

Se realizan extracciones regularmente en el curso del ensayo con el fin de seguir el avance de la reacción. Se lavan las muestras recogidas con una solución acuosa saturada de NaCl y luego, tras decantación, se analiza la fase orgánica superior, diluida en THF, por análisis de GPC (Gel Permeation Chromatography). La cromatografía de exclusión estérica permite separar los productos según su tamaño/bloqueo estérico.

ES 2 358 663 A1

El equipo utilizado es un aparato HPLC WATER, equipado con tres columnas styragel Waters (THF) con una escala de masa molar de 0-1.000 g.mol⁻¹. Se ponen estas columnas en un horno termostatzado a 40°C. El detector es un refractómetro Waters 2414.

• Dosificación de los éteres de la glicerina en la muestra final

Al finalizar la reacción, se filtran los efluentes de la reacción en un filtro de teflón de 0,1 µm y se evapora el metanol con un rotavapor. Se obtiene un sistema bifásico compuesto por una fase apolar, que contiene los glicéridos y los ésteres, y por una fase polar, que contiene la glicerina y los éteres.

• Dosificación del contenido en éteres de la glicerina

Se efectúa este análisis sobre la fase polar recuperada al final de la reacción tras evaporación del metanol y separación de las dos fases. Los éteres formados son de tipo metoxiglicerol y éter de diglicerol. Los éteres han de ser primeramente sililados según un protocolo conocido por el experto en la técnica. La preparación de las muestras sigue el protocolo siguiente: se pesan de 10 a 20 mg de fase polar y se añaden luego 200 µl de una solución patrón de 1,2,4-butanotriol (preparada por adición de 50 mg de 1,2,4-butanotriol a 50 ml de piridina), después una ampolla de una mezcla de HMDS (1,1,1-trimetil-N-(trimetilsilil)silanamina) + TCMS (clorotrimetilsilano) + piridina 3:1:9 (Sylon HTP, referencia 3-3038) y finalmente 5 ml de n-heptano y 5 ml de agua. Se analiza entonces la fase superior apolar por GC.

El aparato utilizado es un GC Agilent equipado con un sistema de inyección en columna, con una columna capilar JW HP5 (5% fenilo-95% metilpolisiloxano) y con un detector FID.

• Dosificación del agua en los reactivos

Se realiza la dosificación del agua por dosificación Karl-Fischer con un coulómetro Metrohm 756.

• Dosificación de los ácidos grasos

Se realiza la dosificación de los ácidos grasos por dosificación volumétrica con potasa y se dará en mg de KOH/g de aceite o de éster (norma EN 14104).

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance. El ejemplo 1 se relaciona con la transesterificación del aceite de colza con metanol en presencia de un contenido controlado de agua, utilizando un catalizador de aluminato de zinc moderadamente secado, limitándose el secado a un secado al aire. El ejemplo 2 se relaciona con la transesterificación del aceite de colza con metanol en presencia de un contenido controlado de agua, utilizando un catalizador de aluminato de zinc severamente secado mediante un secado con metanol.

Los ejemplos que se dan a continuación ilustran pruebas realizadas en un reactor de lotes y que corresponden, por consiguiente, a una sola etapa. Para obtener un biodiésel que responda a las especificaciones, será necesario proceder tras esta primera etapa a una decantación evaporando el alcohol y enfriando y separando luego la glicerina de la fase éster, y finalizar después la reacción de transesterificación volviendo a añadir la parte del alcohol evaporado a la fracción éster.

Se preparó el catalizador utilizado por amasado de un gel de alúmina de tipo PURAL[®] SB3 comercializado por la sociedad SASOL y de óxido de zinc (fuente BAYER) en presencia de un 6,2% de ácido nítrico en solución en agua, para obtener una composición del material cuyo análisis elemental es un 25% de Zn y un 37% de Al.

Se extruye el catalizador con una hilera de 3 mm de diámetro y se somete a un tratamiento térmico a 650°C durante 2 h.

La superficie del sólido es de 180 m².g⁻¹. La difracción de los rayos X permite una determinación cuantitativa de las diferentes fases. Se detectan un 10% de óxido de zinc y dos soluciones sólidas de aluminato de zinc: una rica en zinc y una segunda rica en aluminio.

ES 2 358 663 A1

El aceite utilizado en estos ejemplos es aceite de colza alimentario, cuya composición de ácidos grasos es la siguiente:

TABLA 1

Composición de ácidos grasos del aceite de colza

Glicérido de ácidos grasos	Naturaleza de la cadena grasa	% en masa
Palmítico	C16:0	5
Palmitoleico	C16:1	<0,5
Estearico	C18:0	2
Oleico	C18:1	59
Linoleico	C18:2	21
Linoleico	C18:3	9
Araquídico	C20:0	<0,5
Gadoleico	C20:1	1
Behénico	C22:0	<0,5
Erúcico	C22:1	<1

TABLA 2

Contenido en agua y en ácidos grasos libres de la carga de aceite

Contenido en ácidos grasos de la carga	0,1 mg de KOH/g de aceite
Contenido en agua de la carga	341 ppm en peso

Ejemplo 1

Resultados de pruebas catalíticas en presencia de 1 g de catalizador heterogéneo ácido-básico de aluminato de zinc tras secado al aire únicamente

Rendimientos en ésteres metílicos de colza (EMC) y contenidos en éteres de la glicerina comparados en presencia de diferentes contenidos en agua en la carga.

Previamente a su introducción en el reactor, se seca el catalizador en un horno a 150°C bajo aire durante una noche. La PAF del catalizador así secado es del 5,75%.

Se mide la pérdida al fuego (PAF) del polvo como la pérdida en peso correspondiente a la razón:

$$\text{PAF en \%} = P_o - P_i/P_o,$$

donde

P_o = Peso inicial de la materia prima

P_i = Peso de esta materia prima tras calcinación durante 2 horas a 550°C y enfriamiento a temperatura ambiente en un recinto anhidro.

ES 2 358 663 A1

Se introducen en un reactor cerrado a temperatura ambiente 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol dopado con un contenido en agua controlado y dosificado por Karl-Fischer (de 315 a 10.422 ppm, lo que conlleva una concentración en la carga total de 328 a 5.381 ppm) y 1 g de catalizador preparado tal como se ha descrito anteriormente. La razón en masa metanol/aceite es de 1, lo que corresponde a una razón molar de 27,5. Se cierra entonces el reactor, se agita (200 rpm) y se calienta a 200°C con ayuda de un agitador magnético calentador. Se estabiliza la temperatura del medio de reacción a 200°C después de 30 minutos de calentamiento. La presión es la presión autógena del alcohol a la temperatura de trabajo, o sea, de aproximadamente 40 bares. El seguimiento de la reacción comienza cuando la temperatura del medio de reacción ha alcanzado la consigna. La tabla 3 resume los resultados obtenidos en términos de rendimiento en éster para tomas realizadas después de 2 y 4 h de reacción para cinco contenidos en agua diferentes en el medio.

TABLA 3

Impacto del contenido en agua de la carga sobre el % de EMC en la fase del glicérido

Contenido en agua de la carga (ppm en peso)	Rendimiento en EMC (en %) a 2 h	Rendimiento en EMC (en %) a 4 h
328	30,4	57,4
1.369	29,2	55,8
1.698	30,1	58,2
2.934	28,2	58,1
5.381	27,3	57,9

La Tabla 4 presenta la influencia del contenido en agua del medio sobre el índice de ácido del éster y sobre el contenido en éteres de la glicerina al final de la prueba.

TABLA 4

Impacto del contenido en agua de la carga sobre el índice de ácido del medio y la cantidad correspondiente de ácido graso producida

Contenido en agua de la carga (ppm en peso)	IA (mg de KOH/g) del éster	% de éteres totales de la glicerina
328	0,37	0,60
1.369	0,48	0,52
1.698	0,47	0,39
2.934	0,49	0,34
5.381	0,63	0,27

(El índice de ácido se relaciona con el contenido en ácido graso por la relación: $IA = 2 \times \%$ en masa de ácido oleico).

Se muestra mediante estos resultados que la adición de agua controlada a la carga de metanol + aceite para contenidos de 1.698 ppm en la carga permite reducir en un 30% el contenido en éteres de la glicerina, y para contenidos de 2.934 ppm dividir por dos este contenido en éteres. Para contenidos superiores a 3.000 ppm, se observa un aumento

ES 2 358 663 A1

de pureza de la glicerina aún más importante; sin embargo, el aumento del índice de ácido refleja un ligero aumento de la hidrólisis de los ésteres, lo que acarrea una pérdida de rendimiento. Para contenidos en agua comprendidos entre 1.700 y 3.000 ppm, se obtiene, por lo tanto, un aumento de pureza de la glicerina substancial, manteniendo al mismo tiempo un índice de ácido correcto y un rendimiento en éster idéntico al obtenido con una carga no dopada con agua.

5 Se observa que el contenido en éteres de glicerol es inferior al 0,5%.

En caso de que se deseara obtener un éster según las especificaciones, sería necesario proceder a una segunda etapa, como ya se ha mencionado. Habría que evaporar el metanol y proceder luego a una separación de la glicerina. Se pondría entonces en contacto la fase que contiene los ésteres y los glicéridos no convertidos con metanol y se calentaría después en presencia del mismo catalizador, con el fin de llevar a término la reacción.

En estas condiciones (retirada de la glicerina), el contenido en éteres de glicerol final permanece inferior al 0,5%.

15 Ejemplo 2

Resultados de pruebas catalíticas en presencia de 1 g de catalizador heterogéneo ácido-básico de aluminato de zinc tras secado con metanol

20 Rendimientos en ésteres metílicos de colza (EMC) y contenidos en éteres de la glicerina comparados en presencia de diferentes contenidos en agua en la carga.

Previamente a su introducción en el reactor, se seca el catalizador en un horno a 150°C bajo aire durante una noche. La PAF del catalizador así secado es del 5,75%.

25

La pérdida al fuego (PAF) del polvo es medida como la pérdida en peso correspondiente a la razón:

$$\text{PAF en \%} = P_o - P_i/P_o,$$

30

donde

P_o = Peso inicial de la materia prima

35

P_i = Peso de esta materia prima tras calcinación durante 2 horas a 550°C y enfriamiento a temperatura ambiente en un recinto anhidro.

40 Se introduce 1 g de este catalizador así preparado en el reactor. Se llena entonces el reactor con 50 g de MeOH, se pone en agitación durante 2 h y se hace el vacío a temperatura ambiente cinco veces seguidas, con el fin de retirar el agua residual. Se sigue el secado complementario midiendo la concentración de MeOH en el agua después del vacío. El secado finaliza a partir del momento en que la concentración de agua en el metanol de salida es igual al 10% aproximadamente de la concentración de agua en el MeOH de secado fresco. Normalmente son suficientes cinco

45

Se estima que la PAF de este sólido así secado es inferior al 2%.

Se introducen en un reactor cerrado a temperatura ambiente 25 de aceite de colza, 25 g de metanol dopado con un contenido en agua controlado y dosificado por Karl-Fischer (lo que conlleva una concentración en la carga total de 405 a 5.401 ppm) y 1 g de catalizador preparado tal como se ha descrito anteriormente. La razón en masa metanol/aceite es de 1, lo que corresponde a una razón molar de 27,5. Se cierra entonces el reactor, se agita (200 rpm) y se calienta a 200°C con ayuda de un agitador magnético calentador. Se estabiliza la temperatura del medio de reacción a 200°C después de 30 minutos de calentamiento. La presión es la presión autógena del alcohol a la temperatura de trabajo, o sea, de aproximadamente 40 bares. El seguimiento de la reacción comienza cuando la temperatura del medio de reacción ha alcanzado la consigna. La tabla 5 resume los resultados obtenidos en términos de rendimiento en éster para tomas realizadas después de 2 y 4 h de reacción para cinco contenidos en agua diferentes en el medio.

60

65

ES 2 358 663 A1

TABLA 5

Impacto del contenido en agua de la carga sobre el % de EMC en la fase del glicérido

Contenido en agua de la carga (ppm en peso)	Rendimiento en EMC (en %) a 2 h	Rendimiento en EMC (en %) a 4 h
405	31,5	62,1
1.203	30,3	58,2
1.840	30,1	58,3
3.012	28,2	57,1
5.401	26,3	56,7

La Tabla 6 presenta la influencia del contenido en agua del medio sobre el índice de ácido del éster y sobre el contenido en éteres de la glicerina al final de la prueba.

TABLA 6

Impacto del contenido en agua de la carga sobre el índice de ácido del medio y la cantidad correspondiente de ácido graso producida

Contenido en agua de la carga (ppm en peso)	IA (mg de KOH/g) del éster	% de éteres totales de la glicerina
405	0,33	0,60
1.203	0,49	0,59
1.840	0,51	0,57
3.012	0,63	0,55
5.401	1,02	0,50

(El índice de ácido se relaciona con el contenido en ácido graso por la relación: $IA = 2 \times \% \text{ en masa de ácido oleico}$).

La adición de agua sobre un catalizador severamente secado provoca un efecto sensiblemente diferente del ejemplo 1. En efecto, al estar el catalizador severamente secado, tiene avidez de agua, que se adsorbe sobre los sitios hidrofílicos del catalizador (el catalizador está constituido por óxidos de naturaleza hidrofílica), lo que favorece así las reacciones de degradación (hidrólisis) de los productos presentes en su proximidad. Así, estos resultados muestran que la adición de agua controlada a la carga de metanol + aceite en presencia de un catalizador severamente secado permite disminuir el contenido en éteres de la glicerina en menor medida que en el caso del catalizador moderadamente secado. Así mismo, se observa un fuerte aumento del índice de ácido, que refleja un fuerte aumento de la hidrólisis de los ésteres, y por lo tanto una gran pérdida de rendimiento.

En caso de practicar un secado moderado, el catalizador está saturado de agua y no hay coadsorción de agua sobre los sitios que realizan la reacción objeto. El agua disponible provoca por el contrario más rápidamente un efecto sobre las reacciones de esterificación, estando inactivos una parte de los sitios del catalizador moderadamente secado debido al agua inicialmente presente. El agua se comporta como un seleccionador del catalizador.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y de glicerina, en el cual se hace reaccionar un cuerpo graso de origen vegetal o animal con un monoalcohol alifático de 1 a 18 átomos de carbono en presencia de al menos un catalizador de aluminato de zinc, **caracterizado** por añadir una cantidad controlada de agua al medio de reacción y por utilizar un catalizador que ha sufrido, tras un tratamiento térmico, una etapa de secado que se limita a un secado al aire a una temperatura superior a 80°C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la cantidad de agua introducida con las cargas está comprendida entre 1.700 y 3.000 ppm con respecto a la carga.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, donde la pérdida al fuego del catalizador secado es superior al 2%, preferentemente superior al 5%.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el monoalcohol alifático es el metanol.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde se opera a una temperatura comprendida entre 130 y 220°C, a una presión inferior a 10 MPa y con un exceso de monoalcohol alifático con respecto a la estequiometría cuerpo graso/alcohol.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde, tras la reacción de transesterificación, se evapora el monoalcohol alifático y se separa la glicerina, preferentemente por decantación.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la reacción es llevada a cabo en discontinuo.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde la reacción es llevada a cabo en continuo, en lecho fijo o con autoclaves y decantadores en serie.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde la reacción es llevada a cabo en lecho fijo, a una temperatura comprendida entre 130 y 220°C, preferentemente entre 150 y 180°C, a una presión comprendida entre 1 y 7 MPa y a una VVH comprendida entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,3 y 2, con una razón ponderal alcohol/cuerpo graso comprendida entre 2/1 y 0,1/1.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde el cuerpo graso es seleccionado entre los aceites de palma (sólidos u oleínas), de soja, de palmito, de copra, de babasú, de colza viejo o nuevo, de girasol clásico u oleico, de maíz o de algodón, los aceites de cacahuete, de jatrofa, de ricino, de linaza y de crambe, de algas y los aceites de girasol o de colza obtenidos por modificación genética o por hibridación, los aceites parcialmente modificados por polimerización u oligomerización, los aceites de fritura o de descuartizamiento, los aceites de pescado o de foca, las grasas de aves de corral, el sebo, la manteca de cerdo o las grasas procedentes del tratamiento de las aguas utilizadas.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, donde el cuerpo graso presenta un índice de ácido inferior a 0,5 mg de KOH/g de aceite.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, donde el catalizador heterogéneo es preparado según un procedimiento que comprende al menos las etapas siguientes:
 - a) amasado de al menos un óxido de zinc con alúmina hidratada en presencia de al menos un agente peptizante de tipo ácido mineral u orgánico;
 - b) extrusión del producto obtenido tras el amasado;
 - c) tratamiento térmico;
 - d) eventualmente, una trituración con vistas a una conformación diferente de la extrusión;
 - e) secado tras el tratamiento térmico, limitándose a un secado al aire a una temperatura superior a 80°C.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde el agente peptizante es seleccionado entre el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido acético y el ácido fórmico.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, donde la glicerina posee una pureza de entre el 95 y el 99,5% y preferiblemente de entre el 98 y el 99,5%.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde el contenido en éteres en la glicerina producida es inferior al 1%, preferiblemente inferior al 0,5%.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031283

②② Fecha de presentación de la solicitud: 25.08.2010

③② Fecha de prioridad: **11-09-2009**
15-07-2010

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07C67/02** (2006.01)
C11C3/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	FR 2838433 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 17.10.2003, página 3, líneas 16-38; páginas 8 y 9, ejemplo.	1-15
A	FR 2752242 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 13.02.1998, página 7, líneas 23-34; páginas 8-10.	1-15
A	FR 2794768 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15.12.2000, páginas 10 y 11, ejemplos 1-3; página 7, líneas 1-36; página 8, líneas 1-3.	1-15
A	US 20070066838 A1 (HILLION, G. et al.) 22.03.2007, páginas 5 y 6, párrafos 51-60.	1-15
A	JITPUTTI, J. et al. "Transesterification of Palm Kernel Oil and Coconut Oil by Difference Solid Catalysts". The Journal Conference on Sustainable Energy and Environment, 1-3 Diciembre 2004, páginas 267-271. Ver página 268, aparatos 3.2. y 3.2.1.	1-15

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 26.04.2011	Examinador N. Martín Laso	Página 1/4
--	------------------------------	---------------

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

C07C, C11C

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, XPESP, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	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 se publica.

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	FR 2838433 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE)	17.10.2003

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

La solicitud se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos monocarboxílicos de 6 a 26 átomos de C y de glicerina a partir de un cuerpo graso y un monoalcohol alifático de 1 a 18 átomos de C, en el que la reacción se lleva a cabo en presencia de agua y de un catalizador de aluminato de zinc, que tras un tratamiento térmico ha sido sometido a una etapa de secado al aire a una temperatura superior a 80 °C.

El documento D01 divulga un procedimiento para la preparación de ésteres metílicos derivados de aceite de colza mediante reacción del aceite de colza con metanol en presencia de una cantidad controlada de agua (2500 ppm de agua respecto a la carga) y de aluminato de zinc como catalizador. La reacción transcurre a 200 °C y a 6 MPa de presión. El aluminato de zinc utilizado como catalizador en dicho procedimiento se prepara mediante amasado de un óxido de zinc con alúmina hidratada en presencia de un agente peptizante, extrusión

La diferencia entre la invención definida en la solicitud y el documento D01 reside en que el aluminato de zinc utilizado como catalizador en el procedimiento de transesterificación ha sido sometido posteriormente al tratamiento térmico, a una etapa de secado moderado al aire, justo antes de su utilización en la reacción. Se utiliza así el catalizador moderadamente seco lo que conduce a un buen rendimiento en la obtención de ésteres y a un alto nivel de pureza en la glicerina obtenida como subproducto. Dado que no existe indicio en el documento D01 que oriente hacia la utilización en el procedimiento de transesterificación del catalizador moderadamente seco, no se considera obvio someter al aluminato de zinc a un secado al aire para obtener un buen rendimiento en la reacción de transesterificación y un alto grado de pureza de la glicerina obtenida como subproducto, dando lugar a las ventajas técnicas descritas en la invención.

En consecuencia, se considera que la invención definida en las reivindicaciones 1-15 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).