



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 393**

51 Int. Cl.:
C11C 3/04 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08254007 .1**
96 Fecha de presentación : **15.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2071016**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **Proceso para la producción de biodiesel.**

30 Prioridad: **13.12.2007 BR 705895**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2011

73 Titular/es:
PETROLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
Avenida Republica do Chile 65
Rio de Janeiro, RJ, BR

72 Inventor/es: **Portilho, Márcio de Figueiredo;**
Morgado, Edison Junior y
Santos de Abreu, Marco Antônio

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María**

ES 2 361 393 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de biodiesel.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de biodiesel mediante la transesterificación de triglicéridos usando catalizadores heterogéneos a base de titanatos laminares. Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de biodiesel mediante la transesterificación de triglicéridos usando catalizadores de titanatos laminares protonados, obtenidos en forma nanoestructurada.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 El mecanismo de la síntesis convencional de biodiesel por medio de la transesterificación de triglicéridos, por ejemplo a partir de aceites vegetales, promovida por catalizadores líquidos en un medio alcohólico alcalino (catálisis homogénea), se conoce relativamente bien.

En la catálisis heterogénea, los estudios de la síntesis de biodiesel promovida por catalizadores sólidos han revelado mecanismos que son más complejos y se entienden peor.

15 Uno de los descubrimientos que ilustran este hecho es que, hasta la fecha, no se ha descubierto ninguna propiedad específica de un catalizador sólido, tal como su carácter ácido o básico, que muestre una correlación más directa con el rendimiento de dichos catalizadores en las reacciones de síntesis de biodiesel, y en vista de esto, se han mencionado, con este fin, muchos catalizadores sólidos que son posibles candidatos, aunque sin consideración adicional respecto a su estructura cristalina y morfológica, con el objetivo de aumentar su eficacia catalítica, para su uso en la síntesis de biodiesel, como es el caso con la presente invención.

20 TECNOLOGÍA RELACIONADA

La transesterificación de aceites vegetales para la producción de ésteres de ácidos grasos es un proceso antiguo con una amplia aplicación industrial.

25 Durante las décadas de 1980 y 1990, este proceso se adaptó para producir combustible que fuera una alternativa al diesel (**BioDiesel**) y actualmente los requisitos básicos de dichos procesos son gran pureza y rendimiento. Los mejores resultados solamente se han conseguido con catalizadores homogéneos iónicos o no iónicos, cuyas desventajas son el alto coste de fabricación y la dificultad para separar los catalizadores de los productos de reacción obtenidos y para reutilizar la carga catalítica.

30 Durante muchos años, investigadores en todo el mundo han estado buscando una alternativa a los catalizadores sólidos (catálisis heterogénea) capaz de realizar reacciones de transesterificación con la pureza deseada para la producción de biodiesel, pero hasta ahora sin un éxito significativo, de ahí que el único caso que puede mencionarse en un proceso industrial es **ESTERFIP-H** [*Robert Stern, Gerard Hillion, Jean-Jaques Rouxel, Serge Leproq - Process for production of esters from vegetable oils or animal oils alcohols* - US 5 908 946 del 1 de junio de 1999 *Institut Français du Pétrole (IFP)*] que fue comercializado por Axens, cuya primera planta de procesamiento comenzó la producción a finales de 2005, pero los resultados obtenidos no han sido impresionantes. Dicho proceso prevé un aluminado de zinc como catalizador y temperaturas en el intervalo de 175-225°C, con presiones que pueden alcanzar los 60 kgf/cm², y está justificado económicamente por la mayor valorización del glicerol obtenido con mayor pureza que el glicerol resultante de la producción de biodiesel mediante catálisis homogénea.

35 Los compuestos orgánicos a base de titanio son catalizadores comerciales conocidos para reacciones de transesterificación y, por lo tanto, catalizadores inorgánicos sólidos a base de titanio podrían ser potenciales candidatos para la síntesis de biodiesel, incluso aunque un estudio publicado recientemente demostraba que el dióxido de titanio (rutilo) no era muy eficaz para la transesterificación (*Tesis de Alan Khan presentada al Departamento de Ingeniería Química - Universidad de Queensland - Brisbane, Queensland, Australia, el 18 de octubre de 2002*). Por otro lado, los titanatos laminares con cationes de compensación entre las láminas nunca han sido ensayados para esta aplicación. Los titanatos laminares de metales alcalinos y sus derivados pueden sintetizarse en forma nanoestructurada (por ejemplo nanotubos, nanofibras o nanobandas), ofreciendo ventajas respecto a los materiales en masa correspondientes, aumentando su rendimiento potencial en diversas aplicaciones, en particular en el área de la catálisis, teniendo en cuenta su mayor superficie específica; sin embargo, la tecnología de estructurización de óxido inorgánicos en dichas nanoestructuras es reciente y sigue estando en desarrollo.

40 En el campo de la producción de ésteres alquílicos con titanatos o catalizadores nanoestructurados, pueden mencionarse adicionalmente dos documentos de patente:

- 45 - El documento US2007/0282119 (Penn State Research Foundation) describe un proceso para la producción de biodiesel con un catalizador heterogéneo de base, en forma de partícula o de polvo, que puede ser un titanato

- El documento US2007/0260077 (TDA Research Inc.) describe un proceso para la producción de ésteres alquílicos a partir de una fuente de glicéridos con catalizadores poliméricos nanoestructurados.

Después de una búsqueda bibliográfica, se identificó un método de síntesis hidrotérmica de nanotubos de titanio (KASUGA, T., et al., Langmuir 14 (1998) 3160; JP 10152323 / EP 0832847 (1998), US 6027775 (2000) y US 6537517 (2003)), cuya sencillez podría permitir una implementación industrial sencilla. En los últimos años se descubrió que los materiales sintetizados mediante esta técnica son, de hecho, titanatos alcalinos en forma laminar y nanoestructurados de forma unidimensional, que pueden ser protonados fácilmente mediante lavado ácido.

Se percibió que estos formatos de titanatos tenían un gran potencial para la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea y, hasta la fecha, no existe ningún método para usar estos tipos de estructuras catalíticas para aplicación en la transesterificación de triglicéridos para la producción de biodiesel.

Por consiguiente, la aplicación de catalizadores en forma laminar y/o nanoestructurada satisface la actual necesidad de obtener un catalizador de alto rendimiento para la producción de biodiesel, que es impresionante en su implementación práctica, que puede ser recuperado de los lechos de reacción y reutilizado, con gran superficie específica, y de bajo coste.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se presenta un proceso para la producción de biodiesel, que usa un catalizador a base de titanato laminar, preferentemente de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, y muy preferentemente de sodio, que experimenta una posterior protonación. Dicho catalizador se emplea en el proceso de catálisis heterogénea para la producción de ésteres de alcoholes ligeros a partir de cargas de triglicéridos de origen vegetal o animal, que se usan individualmente o mezclados en proporciones cualesquiera. Más particularmente, la presente invención se refiere a la aplicación de dichos titanatos en forma nanoestructurada, como catalizadores para la reacción de síntesis de biodiesel a partir de cargas de triglicéridos de origen vegetal o animal, que pueden usarse individualmente, o en mezclas en proporciones cualesquiera, en presencia de metanol o etanol, en condiciones operativas de la reacción para obtener biodiesel en el intervalo de 65°C a 290°C, más preferentemente en el intervalo de 150°C a 290°C, y a presión autógena del sistema.

Los catalizadores a base de titanato laminar generados en forma nanoestructurada para su uso en la presente invención también pueden prepararse a partir de compuestos metálicos seleccionados entre el grupo que comprende cloruros, nitratos, acetatos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos y otros precursores de metales de transición y metales de transición interna tales como **Mn, Fe, Co, Ti, Zr, Cu, Cr, Ni, Ru, Zn, Cd, Mo, W, V, La y Ce**, además de los metales alcalinos y metales alcalinotérreos mencionados anteriormente, tales como **Mg, Ca y Ba**, que pueden introducirse en la fase de síntesis del titanato laminar o pueden sufrir intercambio iónico, parcial o completamente, a partir del titanato precursor en su forma alcalina o protonada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se descubrió, inesperadamente, que en el caso de la reacción de transesterificación para la producción de biodiesel, los catalizadores sólidos del tipo titanato alcalino laminar en forma nanoestructurada que experimentan protonación y/o intercambio con otros cationes metálicos podían usarse directamente como catalizadores para la síntesis de biodiesel en un proceso de catálisis heterogénea, dado que no se conocen aplicaciones de dichas estructuras en catalizadores comerciales (o industriales) para este fin, y la consulta de la bibliografía no reveló aplicación alguna de dichos titanatos en las formas laminar o nanoestructurada como catalizador para su uso en la producción de biodiesel en un proceso de catálisis heterogénea.

Para los fines de la presente invención, el término "**nanoestructurado/a**" indica formas estructurales que se presentan principalmente como nanotubos, y también pueden estar en forma de nanobarras, nanofibras, nanoláminas, nanobandas, u otros tipos de formas nanoestructuradas.

En comparación con otros catalizadores sólidos tales como alúminas, aluminosilicatos, aluminofosfatos, hidrotalcitas y TiO₂ convencional, los catalizadores del proceso de la presente invención muestran un rendimiento significativamente superior en la conversión de triglicéridos en biodiesel (éster monoalquílico).

Dichos catalizadores en forma laminar o nanoestructurada se sintetizan mediante métodos conocidos en la técnica anterior, y se usan para catalizar reacciones de transesterificación de alto rendimiento para la producción de biodiesel por medio de catálisis heterogénea, y combinan carácter anfótero, estabilidad química, gran superficie específica, mesoporosidad y coste relativamente bajo.

El proceso de la presente invención hace posible obtener ésteres de alcoholes ligeros a partir de triglicéridos de origen vegetal o animal, o en mezclas de estos en proporciones cualesquiera, de gran pureza sin necesidad de una purificación posterior, como se realiza habitualmente en plantas para la producción de ésteres, así como también la producción de glicerol con un alto grado de pureza.

El glicerol es una materia prima para diversas actividades industriales, y generalmente solamente alcanza precios de

venta atractivos cuando tiene un alto grado de pureza, que se obtiene habitualmente después de la purificación intensiva de la carga de glicerol sin refinar en unidades especiales y mediante destilación al vacío.

El glicerol obtenido al final del proceso de catálisis heterogénea de la presente invención posee una coloración ligeramente amarillenta debido a la contaminación de aceite vegetal, diglicéridos y monoglicéridos, biodiesel y alcohol residual. Mediante una simple evaporación del alcohol, el glicerol se separa de los contaminantes, al contrario de lo que ocurre con el glicerol obtenido en procesos de catálisis homogénea, que tiene una coloración marrón debido a la presencia de beta-carotenos y otros materiales colorantes naturales de los aceites vegetales, lo que reduce su valor comercial.

Otra ventaja del presente proceso es que en la catálisis heterogénea es posible usar etanol en lugar de metanol, dado que en muchos países el metanol es una materia prima importada, mientras que el etanol tiene la ventaja de que es más barato y es una materia prima obtenida de fuentes renovables.

Entre los triglicéridos de origen vegetal que pueden usarse en la producción de biodiesel usando el proceso de la presente invención, están aquellos aceites y grasas que pueden seleccionarse entre el grupo que comprende preferentemente, aunque sin limitarse a, aceite de palma, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de canola, aceite de palma de Brasil, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de cacahuete, o aceite de semilla de lino, así como otras especies vegetales compatibles para la producción de biodiesel, y aquellos que pueden producirse mediante modificación genética o mediante hibridación a partir de las fuentes naturales conocidas generalmente, y siempre que sean también compatibles para la producción de biodiesel.

Entre los triglicéridos de origen animal que pueden usarse en la producción de biodiesel usando los procesos de la presente invención, están aquellos aceites y grasas que pueden seleccionarse entre el grupo que comprende preferentemente, aunque sin limitarse a, aceite de pescado, aceites y grasas animales, o manteca de cerdo, así como aquellos que pueden producirse mediante modificación genética o mediante hibridación a partir de las fuentes naturales conocidas generalmente, y siempre que sean también compatibles para la producción de biodiesel.

También es posible usar triglicéridos que se originan a partir de las fuentes vegetales y animales que se han mencionado anteriormente, que se hayan usado para cocinar, y ya no posean las cualidades para su uso en alimentos, siendo por lo tanto inadecuados para estos fines, pero que pueden usarse como material de partida para la transesterificación, tales como aceites usados para cocinar alimentos fritos.

Estas materias primas de origen vegetal o animal pueden usarse individualmente, o pueden usarse en forma de mezclas de las mencionadas anteriormente en proporciones cualesquiera, siempre que la mezcla final obtenida sea una materia prima con características compatibles para su uso en la producción de biodiesel.

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención es la aplicación de dichos titanatos en forma de estructuras laminares o nanoestructuradas, como catalizadores para la reacción de síntesis de biodiesel a partir de cargas de triglicéridos de origen vegetal o animal, que pueden usarse individualmente, o en mezclas en proporciones cualesquiera, en presencia de metanol o etanol, en condiciones operativas de la reacción para obtener biodiesel en el intervalo de 65°C a 290°C, más preferentemente en el intervalo de 150°C a 290°C, y a presión autógena del sistema.

DESCRIPCIÓN PREFERIDA DE LA INVENCION

El proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con la presente invención usa un catalizador a base de un titanato laminar, preferentemente de metales alcalinos, y muy preferentemente de sodio, que experimenta una protonación posterior, y se obtiene preferentemente en forma nanoestructurada, y se emplea en el proceso de catálisis heterogénea para la producción de ésteres de alcoholes ligeros a partir de cargas de triglicéridos de origen vegetal o animal, y se usan individualmente o mezclados en proporciones cualesquiera.

Los catalizadores a base de titanato laminar en forma nanoestructurada para su uso en la presente invención también pueden prepararse a partir de compuestos metálicos seleccionados entre el grupo que comprende cloruros, nitratos, acetatos, sulfatos, carbonatos, hidróxidos y otros precursores de metales de transición y metales de transición interna tales como **Mn, Fe, Co, Ti, Zr, Cu, Cr, Ni, Ru, Zn, Cd, Mo, W, V, La y Ce**, así como los metales alcalinos y metales alcalinotérreos mencionados anteriormente, tales como **Mg, Ca y Ba**, que pueden introducirse en la fase de síntesis del titanato laminar o pueden sufrir intercambio iónico, parcial o completamente, a partir del titanato precursor en su forma alcalina o protonada.

El catalizador para su uso en los ensayos de la presente invención se obtuvo a escala de planta piloto a partir de un tratamiento hidrotérmico, en medio alcalino acuoso (**NaOH 10 M**), de un dióxido de titanio cristalino (anatasa), a 120°C durante de 15 a 30 horas, y la suspensión resultante se filtró y el precipitado se lavó abundantemente con agua y solución de ácido clorhídrico y a continuación se secó con una estufa a 120°C/16 h, obteniendo el catalizador nanoestructurado de titanato protonado (**H₂Ti₃O₇**) en polvo con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 5 µm.

Los nanotubos o nanobarras producidas, constituidas por titanato de sodio protonado (por ejemplo $\text{Na}_x\text{H}_2\text{-xTi}_3\text{O}_7\cdot n\text{H}_2\text{O}$), deben tener un diámetro externo preferentemente en el intervalo de 5 nm a 50 nm, con superficie específica **BET** en el intervalo de 50 m²/g a 450 m²/g, más preferentemente por encima de 150 m²/g.

5 Para su uso en la presente invención, el catalizador se pre-trató a 300°C en aire durante 2 horas y se añadió en cantidades en el intervalo del 1% al 5% (p/p) con respecto a los reactivos de triglicérido usados, calentándose la mezcla de reacción a la temperatura de reacción durante un periodo de 1 a 8 horas.

EJEMPLOS ESPECÍFICOS DE LA INVENCION

10 Para los experimentos de síntesis de biodiesel, se ensayaron catalizadores de sodio a base de titanato, que experimentaron lavado ácido para protonación, y se estructuraron como nanotubos (**TTNT = NanoTubos de TiTanato**), sintetizados mediante el método de Kasuga, consiguiendo el 100% de conversión del aceite vegetal, del cual el 96,9% en ésteres metílicos, como se muestra en los siguientes ejemplos.

Las reacciones se realizaron en un reactor Parr de 300 ml, a presión autógena del sistema, con agitación mecánica a 500 rpm y proporción molar de 1:30 de aceite con respecto a alcohol.

15 Los análisis presentados se realizaron mediante resonancia magnética nuclear de carbono 13 (¹³C RMN), y el tiempo de reacción y la cantidad de catalizador se especifican en cada ejemplo.

La presión autógena del sistema durante los ensayos variaba en el intervalo de 25 kgf/cm² a 60 kgf/cm². Los resultados presentados verifican la producción de biodiesel (ésteres metílicos o etílicos) a contenidos de aproximadamente el 97% y el 100% de conversión del aceite usado, analizados mediante resonancia magnética [nuclear] de carbono 13 (¹³C RMN).

20 El catalizador se separó mediante filtración de la mezcla de reacción, y la mezcla de alcohol-glicerol se separó de la mezcla de biodiesel mediante decantación gravimétrica o centrifugado, y el alcohol se evaporó para obtener glicerol de gran pureza.

El biodiesel producido se lavó con agua desionizada para retirar alcohol residual y finos del catalizador, y se secó a continuación en un evaporador rotatorio para retirar el agua residual, y se envió para el análisis.

25 Los análisis de metales mediante absorción atómica en los productos de reacción demostraron estar por debajo del límite de detección para sodio y titanio, verificando la catálisis en un medio heterogéneo.

30 La **Tabla 1** presenta los resultados de ensayos para la conversión de triglicéridos en biodiesel a partir de aceite de canola en tres conjuntos diferentes de condiciones de reacción usando catalizador de titanato laminar protonado en forma de nanotubos/nanobandas con superficie específica de 367 m²/g (300°C/2 h) y sin usar dicho catalizador. Las condiciones y los resultados obtenidos para los Ejemplos que se dan a continuación, se resumen en la siguiente tabla. El aceite de canola se eligió para realizar los presentes ensayos, pero un experto en la materia estará al tanto de que pueden emplearse otras composiciones y mezclas de triglicéridos originarios de otras fuentes.

TABLA 1									
Ej.		Cantidad (g)	Metanol (g)	Catalizador (g)	Condiciones de la reacción	Presión autógena (kgf/cm ²)	Grado de conversión (%)		
							Ésteres metílicos	Mono- y diglicéridos	Total
1	Aceite de canola	100	50	1	225°C/2 h	60	96,9	3,1	100
	Blanco de reacción	100	50		225°C/2 h	60	66,8	9,4	76,2
2	Aceite de canola	100	50	1	200°C/3 h	40	68,9	13,7	82,6
	Blanco de reacción	100	50		200°C/3 h	40	40,5	4,5	45,0
3	Aceite de canola	100	50	1	175°C/8 h	25	45,5	8,1	53,6
	Blanco de reacción	100	50		175°C/8 h	25	37,9	7,5	45,4

Las condiciones operatorias de cada ensayo se especifican a continuación.

Ejemplo 1:

5 100 gramos de aceite de canola; 50 gramos de metanol; 1 g de catalizador (titanato de sodio protonado en forma de polvo con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 5 μm). Condiciones de la reacción: 225°C/2 h en una única fase y a presión autógena (60 kgf/cm²).

Grado de conversión: el 100% del aceite de canola, concretamente el 96,9% en ésteres metílicos y el 3,1% en mono- y diglicéridos.

Blanco de reacción: Conversión del 76,2% del aceite de canola, concretamente el 66,8% en ésteres metílicos y el 9,4% en mono- y diglicéridos.

10 **Ejemplo 2:**

100 gramos de aceite de canola; 50 gramos de metanol; 1 g de catalizador (titanato de sodio protonado en forma de polvo con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 5 μm). Condiciones de la reacción: 200°C/3 h en una única fase y a presión autógena (40 kgf/cm²).

15 Grado de conversión: el 82,6% del aceite de canola, concretamente el 68,9% en ésteres metílicos y el 13,7% en mono- y diglicéridos.

Blanco de reacción: Conversión del 45% del aceite de canola, concretamente el 40,5% en ésteres metílicos y el 4,5% en mono- y diglicéridos.

Ejemplo 3:

20 100 gramos de aceite de canola; 50 gramos de metanol; 1 g de catalizador (titanato de sodio protonado en forma de polvo con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 5 μm). Condiciones de la reacción: 175°C/8 h en una única fase y a presión autógena (25 kgf/cm²).

Grado de conversión: el 53,6% del aceite de canola, concretamente el 45,5% en ésteres metílicos y el 8,1% en mono- y diglicéridos.

25 Blanco de reacción: Conversión del 45,4% del aceite de canola, concretamente el 37,9% en ésteres metílicos y el 7,5% en mono- y diglicéridos.

Los resultados obtenidos mostraban que la temperatura y la presión desempeñan un papel importante en el grado de conversión de los triglicéridos en biodiesel, como se muestra en la Tabla 1.

30 Por otro lado, el uso del catalizador en el formato de acuerdo con la presente invención proporcionó un impresionante aumento en la tasa de conversión respecto al "blanco de reacción". El ensayo se realizó de la misma manera y en las mismas condiciones que en los correspondientes Ejemplos mencionados, pero sin usar el catalizador de titanato laminar nanoestructurado empleado en los Ejemplos, como se muestra en la Tabla 1.

35 Independientemente de cualesquiera otras realizaciones que pueden implementarse en el contexto de la presente invención presentada ahora, que representa un proceso para la producción de biodiesel a partir de la transesterificación de triglicéridos de origen vegetal o animal que pueden usarse individualmente, o como alternativa a partir de una mezcla de los mencionados anteriormente, en proporciones cualesquiera, el concepto principal que guía la presente invención es el de usar catalizadores heterogéneos a base de titanatos laminares en forma nanoestructurada, y se preserva con respecto a su carácter conceptual innovador.

40 Todas las descripciones de patente y otras mencionadas se incorporan en este documento como referencia en su totalidad en el contexto presentado de la presente invención, y aunque la presente invención se ha descrito en sus realizaciones preferidas mediante ejemplos representativos, estos no deben contemplarse como limitantes del alcance de la presente invención de ninguna manera, y un experto en la materia será capaz de prever e implementar variaciones, modificaciones, alteraciones, adaptaciones y equivalentes concebibles y compatibles con el medio de trabajo en cuestión, tomando como base la orientación presentada en este documento, aunque sin desviarse del espíritu y alcance de la presente invención, que se representa mediante las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de biodiesel, **caracterizado porque** usa catálisis heterogénea para la transesterificación de triglicéridos mediante catalizadores a base de titanatos laminares en forma nanoestructurada.
- 5 2. Proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** dichos triglicéridos comprenden aceites o grasas de origen vegetal o animal que se usan individualmente o en mezclas entre sí en proporciones cualesquiera.
- 10 3. Proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** dichos catalizadores de titanatos laminares se producen a partir de compuestos precursores de metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de transición y de transición interna, que pueden introducirse en la fase de síntesis del titanato laminar o pueden sufrir intercambio iónico, parcial o completamente, a partir de titanato precursor en su forma alcalina o protonada.
- 15 4. Proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** dichos catalizadores de titanatos laminares son de metales alcalinos, más preferentemente de sodio.
- 5 15 5. Proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** dichos catalizadores de titanatos laminares se someten a lavado ácido para su protonación.
- 20 6. Proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** dichos catalizadores de titanatos laminares protonados en forma nanoestructurada usados en dicha transesterificación de triglicéridos comprenden nanotubos, nanobarras, nanofibras o nanoláminas, siendo preferentemente nanotubos con un diámetro externo en el intervalo de 5 nm a 50 nm y superficie específica BET en el intervalo de 50 m²/g a 450 m²/g, más preferentemente por encima de 150 m²/g.
- 25 7. Proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** la temperatura de reacción de dicha transesterificación de triglicéridos por medio de dichos catalizadores de titanatos laminares protonados en forma nanoestructurada está en el intervalo de 65°C a 290°C, preferentemente en el intervalo de 150°C a 290°C.
8. Proceso para la producción de biodiesel de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, **caracterizado porque** dichos catalizadores de titanatos laminares en forma nanoestructurada se usan en dicha transesterificación de triglicéridos en cantidades en el intervalo del 1% al 5% (p/p) con respecto a dichos triglicéridos.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante únicamente es para comodidad del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente Europea. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO rechaza toda responsabilidad a este respecto.

5 Documentos de patentes citados en la descripción

- US 5908946 A [0007]
- US 20070282119 A [0009]
- US 20070260077 A [0009]
- JP 10152323 B [0010]
- EP 0832847 A [0010]
- US 6027775 A [0010]
- US 6537517 B [0010]

Bibliografía no relativa a patentes citada en la descripción

- **KASUGA, T et al.** *Langmuir*, 1998, vol. 14, 3160 [0010]