



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 373 595**

⑫ Número de solicitud: 201030036

⑤① Int. Cl.:  
**C07B 41/12** (2006.01)  
**B01J 21/18** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫② Fecha de presentación: **15.01.2010**

⑫③ Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.2012**

⑫④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**07.02.2012**

⑦① Solicitante/s: **Universidad de Extremadura  
Campus Universitario  
Avda. de Elvas, s/n  
06071 Badajoz, ES**

⑦② Inventor/es: **Durán Valle, Carlos Javier;  
Holguín Sánchez, Guadalupe;  
García Vidal, Jesús Alberto;  
Madrigal Martínez, Mónica;  
Madrigal Martínez, Juan Ramón y  
Carmona Méndez, Juan**

⑦④ Agente: **Carpintero López, Mario**

⑤④ Título: **Procedimiento de transesterificación mediante catálisis ácida heterogénea.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento de transesterificación mediante catálisis ácida heterogénea.

La presente invención describe un procedimiento para la obtención de un éster a partir de otro éster y un alcohol, mediante reacción de transesterificación utilizando como catalizador un carbón ácido obtenido a partir de un material carbonoso por tratamiento con ácido sulfúrico con muy buen rendimiento y con relativa alta velocidad de reacción. La reacción se lleva a cabo con cantidades que pueden variar desde el 0,1 al 20% en peso con respecto al peso de los productos de partida, a temperaturas generalmente comprendidas entre 0°C y 300°C, y en fase líquida o en fase gaseosa.

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de transesterificación mediante catálisis ácida heterogénea.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la obtención de ésteres a partir de otros ésteres, por reacción de transesterificación usando como catalizador un carbón de carácter ácido en fase heterogénea.

**10 Antecedentes de la invención**

La obtención de ésteres mediante catálisis ácida o básica es ampliamente conocida y utilizada, y se describe en libros de texto de Química Orgánica. La reacción debe realizarse en lo posible en ausencia de agua, ya que ésta puede reaccionar en lugar del alcohol dando lugar a ácidos grasos. El proceso consiste en la reacción de una molécula de un éster con una o varias moléculas de alcohol para obtener otro éster diferente.

Para que la reacción se complete en un tiempo y a un coste energético razonable, es necesario usar un catalizador ácido o básico. No pueden ser empleados catalizadores que necesiten ser disueltos en agua ya que ésta, como se ha comentado, no es recomendable que esté presente en el medio y menos aún en cantidades significativas. Por ello se emplean catalizadores que se puedan disolver en disolventes orgánicos (por ejemplo, hidróxido de sodio en metanol absoluto). También se pueden emplear catalizadores heterogéneos (sólidos) ya que estos no necesitan disolverse para actuar. Los catalizadores heterogéneos presentan varias ventajas sobre los catalizadores homogéneos (disueltos), por lo que son los más empleados en los procesos industriales. Entre las ventajas cabe mencionar: la facilidad de separación del catalizador de los reactivos y productos al encontrarse en fase sólida, diferente de la fase (líquida o gaseosa) más habitual en los reactivos y productos finales; la mayor robustez, soportando mayores márgenes de temperaturas y presiones; la menor capacidad corrosiva que permite una mayor duración de los equipos en la industria; la menor toxicidad, ya que la mayor parte de ellos son inocuos en contacto con la piel y no volátiles, lo cual mejora los aspectos de seguridad de uso; y la posibilidad de reutilización del mismo catalizador, lo que supone un ahorro de coste y en muchos casos de tiempo de operación.

La actividad de un catalizador debe ser la adecuada para la reacción a catalizar. Una actividad baja da lugar a un rendimiento escaso, lo que se traduce en baja rentabilidad económica o tiempos de producción elevados. Por el contrario, una actividad muy elevada da lugar a la producción de reacciones no deseadas y con ello a la contaminación del compuesto sintetizado con subproductos de la reacción. Por esta razón, la acidez o la basicidad del catalizador debe estar cuidadosamente controlada.

En el estado de la técnica se conocen numerosos catalizadores para las reacciones de transesterificación. Sin embargo ninguno es totalmente satisfactorio por diversos motivos.

El empleo de carbones como catalizadores es conocido desde hace tiempo. Se han empleado en ocasiones carbones (generalmente carbones activados) como soporte de catalizadores o como adsorbente de agua y subproductos en diversas reacciones, como por ejemplo las reacciones de transesterificación. Sin embargo hasta la fecha de hoy no se han utilizado este tipo de catalizadores en reacciones de transesterificación.

A la vista de lo expuesto sigue existiendo la necesidad en el estado de la técnica de disponer de un catalizador alternativo para las reacciones de transesterificación.

**Descripción de la invención**

En un aspecto la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un éster a partir de otro éster, mediante reacción de transesterificación usando como catalizador un carbón de carácter ácido.

Este catalizador se encuentra descrito en la patente española ES2275415. En este sentido los inventores han descubierto sorprendentemente que es posible llevar a cabo reacciones de transesterificación bajo condiciones relativamente moderadas de reacción, con muy buenos rendimientos y con relativa alta velocidad de reacción con dicho catalizador.

El carbón usado como catalizador presenta la ventaja de su elevada superficie específica, y una acidez adecuada para dar lugar a esta reacción con elevado rendimiento y evitando la producción excesiva de subproductos. Además, el catalizador utilizado en la presente invención presenta una estructura porosa que permite la adsorción de agua y subproductos, lo que supone otra ventaja adicional para aumentar el desplazamiento del equilibrio de reacción hacia los productos obtenidos.

El uso del carbón como catalizador en la reacción de transesterificación disminuye el tiempo de reacción, permite el uso de temperaturas más bajas y mejora el rendimiento. Con ello, aumenta la pureza de los productos finales, disminuyendo la producción de compuestos indeseados y el coste global del proceso. Además de como catalizador, el carbón aquí empleado puede actuar como adsorbente, lo que supone otra ventaja adicional.

## ES 2 373 595 A1

El procedimiento de la presente invención se basa en la reacción de un compuesto de partida (I) que contenga al menos un grupo éster con un segundo compuesto de partida (II) que contenga una función alcohol.

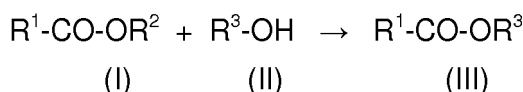
La proporción entre ambos compuestos puede ser variable en función de los compuestos de partida empleados y las condiciones utilizadas. Además de estos compuestos se añade el catalizador carbón ácido en cantidades que pueden variar generalmente desde el 0,1 al 20% en peso con respecto al peso de los productos de partida.

Este catalizador es un carbón preparado a partir de un material carbonoso de carácter ácido, básico o neutro (carbón mineral, carbón vegetal, carbón activado, u otros) por tratamiento con ácido sulfúrico según se describe en la patente española ES2275415.

Este catalizador sólido de carbón puede tener cualquier forma tridimensional tal como monolitos, polvo, gránulos, fibras, telas u otras, y puede presentarse como tal o soportado.

El procedimiento de preparación comprende tratar el material carbonoso de partida con una disolución de ácido sulfúrico de concentración superior al 10% promoviendo la mezcla de los mismos, a temperatura entre 0°C y 150°C preferentemente a temperatura ambiente, durante un tiempo variable que puede oscilar por ejemplo entre 5 minutos y 24 horas. La cantidad de disolución a utilizar está comprendida entre 0.1 y 100 ml por gramo de material carbonoso. A continuación el sólido se filtra y se obtiene un sólido negro, impregnado en ácido sulfúrico. Dicho sólido se lava preferentemente con agua y se seca.

La reacción de transesterificación comprende la siguiente reacción entre un compuesto orgánico éster y un alcohol según el siguiente esquema:



En principio los reactivos de partida pueden ser cualesquiera compuestos orgánicos con la condición de que el compuesto de partida (I) tenga al menos una función éster, y el compuesto de partida (II) contenga al menos un grupo alcohol (-OH).

En principio no existen limitaciones para los significados de los radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$ . Preferentemente los radicales  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  no contienen funciones orgánicas que interfieran en la propia reacción de transesterificación para no perjudicar el rendimiento de la reacción.

Opcionalmente el compuesto de partida (I) contiene dos o más funciones ésteres en su molécula y opcionalmente el compuesto de partida (II) contiene dos o más grupos -OH. El compuesto (I) puede ser cualquier ácido carboxílico esterificado con cualquier alcohol de fórmula  $\text{HO-R}^2$ .

En una realización particular  $\text{R}^1$  es una cadena carbonada de uno o más átomos de carbono, que puede tener carácter alifático, aromático o ambos; dicha cadena puede ser lineal, ramificada, cíclica o mezcla de estas estructuras, y puede contener uno o más heteroátomos, preferentemente O, S, N, P o halógenos.

$\text{R}^2\text{-OH}$  y  $\text{R}^3\text{-OH}$  pueden ser en principio cualesquiera alcoholes primarios, secundarios y terciarios, preferentemente primarios en los que  $\text{R}^2$  y  $\text{R}^3$  tienen el mismo significado que  $\text{R}^1$ .

La reacción se lleva a cabo a temperaturas que pueden variar dentro de un amplio rango, típicamente comprendidas entre 0°C y 300°C, dependiendo de la reactividad de los compuestos de partida empleados. Puede llevarse a cabo en fase líquida, bien en un disolvente diferente de los reactivos empleados o realizarse solamente con dichos reactivos, o puede llevarse a cabo en fase gaseosa. El disolvente en su caso puede ser uno o más disolventes inertes. Inerte se entiende en el contexto de la invención que preferiblemente no reacciona ni interfiere en la reacción química de transesterificación. El procedimiento de la invención puede hacerse con o sin agitación, en continuo o en discontinuo y a presiones que pueden variar dentro de amplios márgenes generalmente comprendidas entre 0,1 y 1000 atm.

La reacción también puede realizarse en fase gaseosa si los reactivos son volátiles estando el catalizador en forma sólida.

Durante el procedimiento de la invención se pueden además emplear estrategias para aumentar el rendimiento de la reacciones tales como la eliminación de agua y/o de otros subproductos formados, la destilación continua de un azeótropo que elimina alguno de los productos de la reacción y así desplaza el equilibrio o la utilización de adsorbentes que eliminan el citado producto. En la presente invención el catalizador además de funcionar como tal puede actuar como absorbente de alguno de los productos de la reacción contribuyendo aún más a desplazar el equilibrio hacia los productos obtenidos.

## ES 2 373 595 A1

La reacción se mantiene hasta que se considera que ha llegado al equilibrio, y/o se ha completado la reacción, o bien el rendimiento obtenido es satisfactorio.

Las aplicaciones industriales principales del procedimiento de la invención son la industria de síntesis orgánica y la industria energética. En el primer caso, los ésteres se emplean como reactivos intermedios en la síntesis de productos de alto valor añadido, y como tales productos de alto valor. Por tanto, dentro de la industria química de forma general, está dirigida más específicamente a la industria farmacéutica (fármacos), alimentaria (aditivos) y cosmética (aromas y fragancias). En cuanto a la industria energética, se emplean ésteres como combustibles, especialmente en el biodiesel ya que está formado principalmente por ésteres de ácidos grasos.

A continuación se presentan ejemplos ilustrativos de la invención que se exponen para una mejor comprensión de la invención y en ningún caso deben considerarse una limitación del alcance de la misma.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Se mezclan 1 mol de acetato de etilo con 3 moles de butanol en un recipiente adecuado y se añade un 2% en masa del catalizador citado. La mezcla se calienta a 70°C y se mantiene en agitación durante 48 horas. Se obtiene así un 79% de acetato de butilo en caso de utilizar el catalizador citado. Como comparación de las ventajas del método, en presencia de un carbón sin tratar con ácido sulfúrico el rendimiento observado es del 1%.

#### Ejemplo 2

Se mezcla 1 mol de acetato de etilo con 3 moles de octanol en un recipiente adecuado y se añade un 2% en masa de catalizador. La mezcla se calienta a 70°C y se mantiene en agitación durante 24 horas. El rendimiento que se obtiene de un 97% de acetato de octilo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un compuesto que contiene al menos una función éster en su estructura a partir de un compuesto de partida que contiene una función éster y otro compuesto de partida que comprende al menos una función alcohol, mediante reacción de transesterificación en presencia de un catalizador en fase heterogénea que comprende carbón ácido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el catalizador se utiliza en cantidades comprendidas entre 0,1 y 20% en peso con respecto al peso de los compuestos de partida.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador se obtiene mediante un procedimiento que comprende el tratamiento de un material carbonoso de carácter ácido, básico o neutro con ácido sulfúrico.

4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el catalizador está en forma de polvo, gránulos, fibras, tela, monolito, y opcionalmente se encuentra soportado.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto alcohol de partida es primario, secundario o terciario.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que se lleva a cabo en fase líquida o en fase gaseosa.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que además se lleva a cabo una o más de las siguientes estrategias: (i) eliminación de agua y/o de otros subproductos formados; (ii) destilación continua de un azeótropo que elimina alguno de los productos de la reacción; (iii) la utilización de un adsorbente que elimina el agua, subproductos o alguno de los productos de la reacción.



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030036

②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.01.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C07B41/12** (2006.01)  
**B01J21/18** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados                                                                                                                                                                                                                       | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| X         | SHU, Q. et al. "Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst". Fuel Processing Technology, 2009, Vol. 90, páginas 1002-1008. Ver Resumen; Apartados 2.1. y 2.3.                         | 1-7                        |
| A         | ES 2275415 B1 (UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA & UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA) 01.06.2007, página 3, reivindicaciones 1-7.                                                                                                      | 1-7                        |
| A         | HAMEED, B. H. et al. "Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbón supported potassium fluoride". Fuel processing Technology, 2009, Vol. 90, páginas 1532-1537. Ver página 1532, Resumen. | 1-7                        |
| A         | LIU, R. et al. "Sulfonated ordered mesoporous carbon for catalytic preparation of biodiesel". Carbon, 2008, Vol. 46, páginas 1664-1669. Ver apartados 2.1, 2.4 y 4.                                                                         | 1-7                        |
| A         | US 20080119663 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH) 22.05.2008, página 2, párrafos 21-23; página 3, párrafos 57-60.                                                                                                                                     | 1-7                        |

#### 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<br>16.01.2012 | Examinador<br>N. Martín Laso | Página<br>1/4 |
|------------------------------------------------|------------------------------|---------------|

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

C07B, 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, XPESP, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 16.01.2012

**Declaración**

|                                                 |                      |           |
|-------------------------------------------------|----------------------|-----------|
| <b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>            | Reivindicaciones     | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones 1-7 | <b>NO</b> |
| <b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b> | Reivindicaciones     | <b>SI</b> |
|                                                 | Reivindicaciones 1-7 | <b>NO</b> |

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

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como 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       | SHU, Q. et al. "Synthesis of biodiesel from cottonseed oil and methanol using a carbon-based solid acid catalyst". Fuel Processing Technology, 2009, Vol. 90, páginas 1002-1008. | 2009              |

**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 de transesterificación en el que se utiliza un catalizador heterogéneo que comprende carbón ácido.

El documento D01 divulga un procedimiento de transesterificación con metanol de los triglicéridos que contiene el aceite de semillas de algodón para la obtención de los ésteres metílicos de los ácidos grasos de dicha aceite, en el que se utiliza como catalizador un carbón ácido. El catalizador se prepara mediante tratamiento de un asfalto de aceite de vegetal carbonizado con ácido sulfúrico. Dicho catalizador se utiliza en el procedimiento de transesterificación en una proporción del 0,2 % en peso respecto al aceite de partida. Una vez parada la reacción de transesterificación, la mezcla de reacción se deja reposar hasta separación de una fase que contiene los ésteres metílicos de los ácidos grasos y otra que contiene agua, metanol y glicerol (página 1002, Resumen; página 1003, Apartados 2.1. y 2.3.).

La invención definida en las reivindicaciones 1-7 de la solicitud se encuentra recogida en el documento D01, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).