

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 788**

21 Número de solicitud: 201001183

51 Int. Cl.:

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 37/30 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **10.09.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2012**

Fecha de la concesión: **27.08.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **06.09.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
06.09.2012

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
OTRI. EDIFICIO CENTRAL. DELGADO BARRETO
S/N
38200 LA LAGUNA, Tenerife, ES**

72 Inventor/es:

**BORGES CHINEA, MARÍA EMMA y
DÍAZ RODRÍGUEZ, LAURA**

74 Agente/Representante:

No consta

54 Título: **CATALIZADOR HETEROGÉNEO PARA LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE
ACEITES VEGETALES.**

57 Resumen:

Sintetización y uso de un material catalítico basado en pumita que puede ser utilizado como catalizador heterogéneo para la reacción de transesterificación y que permite obtener ésteres metílicos de ácidos grasos, biodiesel, a bajas temperaturas a partir de aceites vegetales y aceites usados en fritura.

ES 2 377 788 B2

DESCRIPCIÓN

Catalizador heterogéneo para la reacción de transesterificación de aceites vegetales.

5 Sector de la técnica

La invención se encuentra dentro del campo de la Ingeniería Química, concretamente está relacionada con procesos catalíticos para la obtención de biocombustibles. La presente invención se refiere a la modificación química del material natural pumita y su uso como catalizador de la reacción de transesterificación de aceites vegetales y aceites usados de fritura.

Estado de la técnica

La progresiva disminución de las reservas de combustibles fósiles y los problemas medioambientales asociados a su combustión han obligado a la búsqueda de nuevas alternativas energéticas. De todos los biocarburantes que se pueden utilizar como sustitutos del gasóleo o diésel, los ésteres metílicos de ácidos grasos derivados de lípidos renovables tales como aceites de origen vegetal, denominados “biodiésel”, son los más adecuados técnica y económicamente, principalmente porque presenta características muy parecidas a las del gasóleo de origen fósil.

El biodiésel puede obtenerse a partir de una gran variedad de materias primas. Cualquier materia que contenga triglicéridos puede utilizarse para su producción. Los aceites vegetales que se extraen de las semillas de las plantas oleaginosas son los más empleados, también es posible obtenerlo a partir de residuos de aceites vegetales usados en fritura, llevando a cabo con ello la eliminación de un residuo así como la valorización energética del mismo.

Existen diferentes técnicas para obtener, a partir de aceites vegetales o sus residuos, un combustible apto para ser utilizado en los motores diésel comunes sin problemas operacionales tales como la aparición de depósitos en el motor: pirólisis, microemulsión, dilución y transesterificación. La transesterificación es el método más común y es la única reacción a partir de la cual se obtienen los alquil ésteres de aceites y grasas o biodiésel.

La transesterificación consiste en la reacción de moléculas de triglicéridos con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol) para producir los ésteres y glicerina como subproducto. Normalmente, el metanol es el alcohol preferido para la producción de biodiésel debido a su bajo coste y disponibilidad. La glicerina es un subproducto altamente valorado, después de su purificación puede ser utilizada en múltiples usos de la industria farmacéutica y cosmética, donde cuenta con una gran demanda.

La transesterificación de los triglicéridos puede ser realizada mediante diferentes procesos catalíticos: catálisis homogénea (ácida y básica), catálisis heterogénea y catálisis enzimática. En la catálisis homogénea, el catalizador está disuelto en el alcohol y se adiciona al aceite para llevar a cabo la reacción, en el caso de la catálisis heterogénea el catalizador es un sólido que se adiciona a las fases líquidas de los reactivos: alcohol y aceite.

El proceso comercial de obtención de biodiésel por catálisis homogénea se lleva a cabo en discontinuo y presenta problemas de separación de productos, contaminación de los mismos, generación de residuos, etc. Por tanto, resulta de interés su sustitución por un proceso con catálisis heterogénea que se pueda implementar en reactores de funcionamiento en continuo y que presente menos problemas de pureza de los productos obtenidos y de residuos, tanto desde el punto de vista económico como medio ambiental.

Hasta el momento se conocen algunos materiales sólidos que catalizan la reacción de transesterificación, pero todavía es necesario desarrollar un buen catalizador que permita realizar la reacción a temperatura no muy elevada.

Han sido probados variados catalizadores heterogéneos en la transesterificación de aceites vegetales, consiguiendo buenos rendimientos, únicamente, cuando se trabaja a elevadas temperaturas (García y cols., 2008; Hameed y cols., 2009; Lam y cols., 2009; Yan y cols., 2009). Algunos investigadores han conseguido altos rendimientos a bajas temperaturas (Arzamendi y cols., 2007; Seshu y cols., 2008; Vyas y cols., 2009; Wen y cols., 2010), pero empleando sólidos en forma de polvo; por lo que impediría escalar los resultados a un sistema industrial debido a la gran pérdida de carga que éstos producen cuando se trabaja con un reactor de lecho fijo.

La presente invención contempla un procedimiento para la modificación de un sólido catalítico natural y barato, como es la pumita, que permite obtener ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel) a bajas temperaturas mediante la reacción de transesterificación utilizando aceites vegetales y/o aceites usados en fritura como reactivos o materia prima. Los altos rendimientos de biodiésel obtenidos mediante la reacción de transesterificación trabajando a bajas temperaturas indican la eficacia del nuevo sólido catalítico sintetizado. El sólido catalítico de la presente invención se encuentra en forma de partículas con lo que permitiría su uso en reactores de lecho fijo que funcionen en continuo para llevar a cabo la reacción de transesterificación. De esta forma se consiguen diferentes ventajas respecto al proceso homogéneo como que el catalizador se puede separar fácilmente de los productos de reacción, se puede reutilizar, se ahorra disolvente ya que no es necesario utilizar disolvente (agua) para eliminar restos del catalizador del producto biodiésel obtenido, permite llevar a cabo la reacción a temperaturas inferiores al proceso homogéneo, permite obtener biodiésel a partir de aceites de fritura que contienen gran cantidad de ácidos grasos libres que impiden su utilización

como alimentación de los actuales procesos en fase homogénea. Indirectamente su utilización proporciona un proceso de eliminación o reutilización de estos residuos contaminantes.

5 Referencias citadas

- **Robalino**, C.S. Elaboración de un manual de operación de un reactor experimental de transesterificación para la obtención de biodiésel proveniente de aceite vegetal, Tesis de Grado, Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil-Ecuador, 2009.

10

- **Vyas**, A.P.; **Verman**, J.L.; **Subrahmanyam**, N. A review on FAME production processes, *Fuel* 89, 1-9, 2010.

- **Al-Widyan**, M.I.; **Al-Shyoukh**, A.O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresource Technology* 85, 253-256, 2002.

15

- **Freedman**, B.; **Pryde**, E.H.; **Mounts**, T.L. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterification vegetable oils, *Journal of American Oil Chemical Society* 61, 1638-1643, 1984.

- **Yong**, W.; **Shiyi**, O.; **Pengzhan**, L.; **Feng**, X.; **Shuze**, T. Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252, 107-112, 2006.

20

- **Lotero**, E.; **Liu**, Y.; **López**, D.E.; **Suwannakarn**, K.; **Bruce**, D.A.; **Goodwin**, J.G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44, 5353-5363, 2005.

- **Serio**, M.D.; **Tesser**, R.; **Pengmei**, L.; **Santacesaria**, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Energy and Fuels* 22, 207-217, 2008.

25

- **López**, D.E.; **Goodwin**, J.J.G.; **Bruce**, D.A.; **Lotero**, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts, *Applied Catalysis A: General* 295, 97-105, 2005.

30

- **Al-Zuhair**, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges, *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 1, 57-66, 2007.

35 Descripción de la invención

La presente invención se refiere a la sintetización y uso de un material catalítico basado en pumita, material natural de origen volcánico, modificado con potasio, pumita modificada, con actividad catalítica para la reacción de transesterificación de aceites vegetales y aceites usados de fritura para la obtención de biodiésel. Se trata de un catalizador heterogéneo que permite mejorar el actual proceso con catalizador en fase homogénea de obtención de biodiésel a partir de aceites vegetales tanto limpios como aceites usados.

40

El procedimiento de síntesis o modificación del material catalítico de la invención comprende las siguientes etapas:

45 a) Secado de las partículas de pumita con el fin de eliminar la posible agua adsorbida en la superficie del sólido.

b) Intercambio iónico de las partículas con una disolución acuosa de hidróxido de potasio en un rango de concentraciones entre 0.25 y 4 M.

50

c) Eliminación del líquido sobrenadante.

d) Secado de las partículas resultantes.

55

Se observa que los rendimientos del producto biodiésel obtenido mediante catálisis heterogénea con el sólido catalítico de la invención son mayores que los obtenidos mediante catálisis homogénea convencional, empleando como materia prima tanto aceite de girasol comercial como aceite de fritura. Además, no se ha observado formación de jabones en la mezcla de reacción cuando se utiliza el sólido de la invención como catalizador; se obtienen dos fases (glicerina y biodiésel) fácilmente separables después de evaporar el metanol. Además la separación del catalizador de los productos de reacción se hace por filtración o decantación del sólido catalítico, con lo cual se evitan los sucesivos lavados necesarios para eliminar el catalizador en disolución cuando se trabaja con catálisis homogénea. Por otro lado, es interesante destacar que con el sólido de la invención utilizado como catalizador de la reacción de transesterificación se consiguen altos rendimientos de los productos de reacción trabajando a temperaturas inferiores, incluso, a las típicamente empleadas al utilizar catálisis homogénea. Se consiguen buenos rendimientos con el sólido de la invención a 55°C, mientras que la temperatura óptima de trabajo en catálisis homogénea es de 60-65°C (Helwani, Z.; Othman, M.R.; Aziz, N., Fernando, W.J.N., Kim, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology* 90 (12), 1502-1514, 2009).

65

Queda demostrada la efectividad del sólido catalítico de la invención aún cuando existe un alto contenido de ácidos grasos libres en el aceite utilizado como materia prima. Además, a esto hay que añadir que el aceite de fritura únicamente ha sido filtrado y no se ha sometido a ningún tipo de tratamiento previo a la reacción de transesterificación para eliminar el agua presente en el mismo; tampoco se ha realizado, explícitamente, una etapa previa de esterificación con un catalizador ácido para convertir los ácidos grasos libres en ésteres metílicos. Todo esto hace indicar que el sólido catalítico de la invención se comporta como un buen catalizador bifuncional, presentando posiblemente sitios tanto básicos como ácidos que catalizan fácilmente la reacción de transesterificación tanto de aceites vegetales limpios como aceites de fritura.

10

Modos de realización de la invención

Como modo de realización particular de la invención se establece el procedimiento de síntesis mediante las siguientes etapas:

15

- a) Secado de las partículas de pumita a 120°C durante 2 horas con el fin de eliminar la posible agua adsorbida en la superficie del sólido.
- b) Intercambio iónico de las partículas con una disolución acuosa de hidróxido de potasio durante 24 horas.
- c) Eliminación del líquido sobrenadante.
- d) Secado de las partículas resultantes a 120°C durante 3 horas.

20

25

Con el fin de evaluar la actividad catalítica de la pumita modificada se procedió a llevar a cabo la reacción de transesterificación de aceite de girasol con el material catalítico de la invención actuando como catalizador heterogéneo en un reactor agitado con sólidos en suspensión y con sistema de refrigeración para condensación del metanol. En primer lugar se seleccionó la temperatura de trabajo y se esperó a que el sistema alcanzara el régimen estacionario. A continuación, se introdujo en el reactor la cantidad de aceite determinada en cada caso según la relación molar metanol/aceite establecida (en un rango entre 12:1 y 24:1) y se añadió el catalizador sólido (en un rango entre 4 y 20%) y el metanol. Una vez transcurrido el tiempo de reacción establecido (en un rango entre 1 y 4 h), se sacó la mezcla del reactor y se separaron fácilmente las partículas del catalizador de la masa de reacción. Los productos de reacción se decantaron separándose los productos de reacción obtenidos: metilésteres (biodiésel) y glicerina. El biodiésel obtenido se sometió a una serie de análisis con el fin de determinar los parámetros principales de interés para el biodiésel comercial.

30

35

Para llevar a cabo la reutilización del catalizador, éste fue sometido, previamente, a un lavado con etanol y fue calcinado en una mufla a 560°C durante 10 horas. La regeneración del sólido catalítico se procedió realizando el intercambio iónico con la disolución acuosa de hidróxido potásico después del proceso de calcinación.

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de síntesis para la modificación de la pumita o cualquier sólido natural de similar características que pueda ser utilizado como catalizador heterogéneo de la reacción de transesterificación y que permite obtener ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiésel) a bajas temperaturas a partir de aceites vegetales y aceites usados en fritura y que comprende las siguientes etapas:

- 10 a) Secado de partículas de pumita para eliminar la posible agua adsorbida en la superficie del sólido.
- b) Intercambio iónico de las partículas con una disolución acuosa de KOH en una concentración comprendida entre 0.25 M y 4 M.
- 15 c) Eliminación del líquido sobrenadante.
- d) Secado de las partículas resultantes.

20 2. Uso del sólido catalítico obtenido según reivindicación 1 para llevar a cabo la reacción de transesterificación para obtener biodiésel a partir de aceites vegetales.

3. Uso del sólido catalítico obtenido según reivindicación 1 para llevar a cabo la reacción de transesterificación para obtener biodiésel a partir de aceites residuales de fritura.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201001183

②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.09.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	XIE, W et al. "Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst", Biosources Technology 98 (2007), pág. 936-939, puntos 1, 2.1 y 2.3	1-3
A	LAM, M. K. et al. "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review", Biotechnology Advances 28 (2010), pág. 500-518, puntos 6.4 y 6.5.	1-3
A	ALVÁREZ-GALVÁN, M. C. et al. "Catalytic behaviour of bifunctional pumice-supported and zeolite/pumice hybrid catalysts for <i>n</i> -pentane hydroisomerization", Applied Catalyst A: General 350 (2008), pág. 38-45, puntos 1 y 2.1.	1-3

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
20.03.2012

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J35/02 (2006.01)

B01J37/30 (2006.01)

C11C3/10 (2006.01)

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

B01J, 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, TXTUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.03.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-3	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	XIE, W et al. "Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst", Biosources Technology 98 (2007), pág. 936-939, puntos 1, 2.1 y 2.3	05.06.2006
D02	LAM, M. K. et al. "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review", Biotechnology Advances 28 (2010), pág. 500-518, puntos 6.4 y 6.5.	31.03.2010
D03	ALVÁREZ-GALVÁN, M. C. et al. "Catalytic behaviour of bifunctional pumice-supported and zeolite/pumice hybrid catalysts for <i>n</i> -pentane hydroisomerization", Applied Catalyst A: General 350 (2008), pág. 38-45, puntos 1 y 2.1.	13.08.2008

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

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de un catalizador para el proceso de obtención de biodiesel por transesterificación de aceites así como el uso de dicho catalizador para la transesterificación de aceites usados o no para obtener biodiesel. Dicho procedimiento comprende las etapas de: secado de partículas de pumita, intercambio iónico sumergiendo dicha pumita en una disolución de KOH, eliminación de líquido sobrante y secado de las partículas resultantes.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de un catalizador para reacciones de transesterificación en el cual se seca una zeolita NaX que posteriormente se modifica impregnándola con una solución de KOH, finalmente se seca antes de su uso en la transesterificación de aceite de soja comercial. (Ver puntos 2.1 y 2.3).

El documento D02 divulga catalizadores heterogéneos básicos y ácidos para reacciones de transesterificación de aceites usados, entre ellos el óxido de calcio y zeolitas. (Ver puntos 6.4 y 6.5).

El documento D03 divulga la obtención de un catalizador cuyo soporte es pumita tratada con ácido clorhídrico para la hidroisomerización de *n*-pentano. (Ver punto 2.1).

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento de preparación de un catalizador a base de pumita tratada con KOH como el recogido en las reivindicaciones 1-3 de la solicitud.

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-3 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.