

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 948**

51 Int. Cl.:
C11C 3/04 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09290862 .3**
96 Fecha de presentación: **13.11.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2202287**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **Procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos a partir de triglicéridos y de alcoholes por medio de catalizadores heterogéneos que asocian al menos una solución sólida de $Zn_xAl_2O_3+x$ y ZnO**

30 Prioridad:
23.12.2008 FR 0807413

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.06.2012

73 Titular/es:
**IFP ENERGIES NOUVELLES
1 & 4 AVENUE DE BOIS-PRÉAU
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR**

72 Inventor/es:
**Bazer-Bachi, Delphine;
Coupard, Vincent;
Maury, Sylvie y
Rebours, Bernadette**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 382 948 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

Procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos a partir de triglicéridos y de alcoholes por medio de catalizadores heterogéneos que asocian al menos una solución sólida de $Zn_xAl_2O_{3+x}$ y ZnO

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con un nuevo procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos 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 y eventualmente una reacción acoplada de esterificación y transesterificación, siendo realizada la esterificación según el esquema II siguiente.

Esquema I: 1 triglicérido + 3 alcoholes \rightarrow 3 ésteres de cuerpos grasos + glicerina

Esquema II: Ácido graso + alcohol \rightarrow ésteres de ácido graso + agua, Ácido graso + glicerina \rightarrow glicérido + agua

Técnica anterior

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

En el caso del carburante Diésel, que constituye actualmente una aplicación mayor de los ésteres de cuerpos grasos, se han 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 (<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 utilizado, de un 10 a un 15% en masa de un coproducto, que es la glicerina. Se puede valorizar esta glicerina en diversas aplicaciones, pero necesita ser previamente purificada (eliminación de los metales, de las sales y del agua). Con el fin de alcanzar esta pureza, es frecuentemente necesaria una bidestilación a vacío.

Resumiendo, la mayoría de los procedimientos comerciales de fabricación de ésteres desembocan con bastante facilidad en productos brutos (ésteres y glicerina), que, no obstante, hay que purificar con profundización mediante diversos tratamientos que gravan finalmente el precio de la transformación.

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 muy numerosas etapas. En efecto, la glicerina obtenida está contaminada por las sales alcalinas o los alcoholatos, de tal modo que la instalación de purificación de la glicerina es casi tan costosa como la que permite la fabricación del éster.

Los procedimientos por catálisis heterogénea ofrecen la ventaja de producir ésteres y glicerina libres 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.

Se han podido utilizar numerosos óxidos de metales para catalizar la reacción de transesterificación. Es el caso, recientemente, del óxido de zinc dopado con litio (Xie et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2007, 10.1021/ie070597s) o con bario (Xie et al., Catalysis Letters (2007) 117, 159-165). Reddy et al. (Energy Fuels, 2006, 20, 1310) proponen la utilización de óxido de calcio nanocristalino, el cual, gracias a la formación, en presencia de metanol, de especies de $Ca(OMe)_2$, presenta el comportamiento de un catalizador esencialmente heterogéneo. Numerosos autores han estudiado igualmente el comportamiento del óxido de magnesio (Dossin et al., Applied Catalysis B, 2006, 61, 35-45). Estos óxidos de metales alcalinotérreos presentan solubilidades no nulas en metanol (Gryglewicz, Bioresour. Technol., 1999, 70, 249), lo que plantea problemas de lixiviación y de estabilidad de los catalizadores, que conllevan una fuerte disminución de actividad en el reciclaje. La solución propuesta para los catalizadores a base de óxido de zinc consistente en regenerar el catalizador por impregnación de nitrato de litio o de bario no es extrapolable a una

utilización industrial. Además, con este tipo de catalizadores, las especies metálicas lixiviadas se encuentran en los productos obtenidos (éster y glicerina), lo que acarrea una degradación de su calidad y su no conformidad con las especificaciones impuestas sobre el biodiésel. La patente europea EP-B-0.198.243 describe la fabricación de ésteres metílicos por transesterificación de un aceite con metanol, utilizando como catalizador una alúmina o una mezcla de alúmina y de óxido ferroso. Sin embargo, el VVH (volumen de aceite inyectado/volumen de catalizador/hora) es bajo, la cantidad de glicerina recogida es muy inferior a la prevista teóricamente y la pureza de los ésteres obtenidos es bastante baja (comprendida entre el 93,5 y el 98%).

Se han descrito procedimientos que utilizan un sistema catalítico a base de óxidos metálicos solos o asociados, depositados o no sobre una alúmina. La patente FR-B-2.752.242 a nombre de la Solicitante describe la utilización de catalizadores sólidos y no solubles formados a partir de óxido de zinc y de alúmina o de aluminato de zinc, donde el contenido en óxido de zinc libre está limitado a un 2% en masa.

La solicitud de patente EP 1.468.734 registrada a nombre de la Solicitante propone un procedimiento de preparación de un catalizador que contiene aluminato de zinc, óxido de zinc y alúmina y que tiene propiedades mecánicas de resistencia al aplastamiento mejoradas gracias a una sustitución de una parte del óxido de zinc por nitrato o carbonato de zinc en el procedimiento de preparación. El contenido en óxido de zinc libre está limitado a un 2% en masa. No se presenta en este documento ningún resultado de pruebas catalíticas.

Sorprendentemente, los inventores han descubierto que la utilización de un catalizador preparado según un modo operativo particular y que contiene de hecho más de un 7% en masa de ZnO libre no era perjudicial para la estabilidad del catalizador ni para la lixiviación del zinc en el medio de reacción. Muy al contrario, se ha encontrado una ventaja en la utilización de estos catalizadores que contienen especialmente más de un 2% en masa de ZnO libre, contrariamente a lo que enseña la solicitud EP-1.468.734, y que poseen propiedades mecánicas adaptadas a una utilización en los reactores industriales.

Descripción detallada de la invención

La presente invención describe un procedimiento de mejoramiento de la patente FR-B-2.752.242 para la preparación 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 animal o vegetal con un monoalcohol alifático de 1 a 18 átomos de carbono en presencia de al menos un catalizador heterogéneo que contiene ZnO y al menos una solución sólida de fórmula general $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$, estando presente el ZnO libre en entre un 7 y un 30% en masa y x comprendido en el intervalo]0; 1[.

Preferiblemente, el contenido en óxido de zinc libre es de entre el 10 y el 30% en masa.

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

- 1) premezcla de los polvos (óxido de zinc y precursor de alúmina, o bien óxido de zinc, $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ y precursor de alúmina) por rotación de los brazos de una amasadora;
- 2) amasado de los polvos en presencia de al menos un agente peptizante (ácido mineral u orgánico);
- 3) extrusión de la pasta obtenida tras el amasado, a una presión comprendida entre 3 y 10 MPa;
- 4) tratamiento térmico que incluye al menos:

- d1) una etapa de secado de los extrusionados obtenidos en la etapa c/;
- d2) una calcinación bajo aire;

- 5) eventualmente, una trituración con vistas a dar una forma diferente al extrusionado obtenido como resultado de las etapas precedentes.

Otro modo de preparación del catalizador utilizado en la presente invención comprende las etapas siguientes:

- a) peptización del precursor de alúmina en presencia de al menos un agente peptizante de tipo ácido mineral u orgánico;
- b) adición de al menos un óxido de zinc, o de al menos un óxido de zinc y de un óxido mixto $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$, a la pasta obtenida en la etapa a/ y amasado de la mezcla obtenida;
- c) extrusión de la pasta obtenida tras el amasado a una presión comprendida entre 3 y 10 MPa;
- d) tratamiento térmico que incluye al menos:
 - d1) una etapa de secado de los extrusionados obtenidos en la etapa c/;
 - d2) una calcinación bajo aire;
- e) eventualmente, una trituración con vistas a dar una forma diferente al extrusionado obtenido como

resultado de las etapas precedentes.

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

5 Fuentes de ZnO, de alúmina y de aluminato:

10 Se describen en la literatura numerosos métodos de preparación de óxido de zinc: procedimiento indirecto, también llamado procedimiento francés, procedimiento directo, igualmente llamado procedimiento americano, o también por deshidratación de hidróxido de zinc obtenido por precipitación, o por descomposición de los diferentes precursores del zinc, ya sean comerciales u obtenidos por una precipitación preliminar.

15 Los óxidos de zinc comerciales pueden ser utilizados en la fabricación del sólido según la invención. Los compuestos del zinc utilizados son seleccionados entre los óxidos de zinc comerciales o preparados por cualquier otra ruta de síntesis.

20 El precursor de alúmina utilizado responde a la fórmula general $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. 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 amorfos o esencialmente amorfos. También se puede utilizar una mezcla de estos productos bajo cualquier combinación. Se pueden utilizar igualmente las formas deshidratadas de estos compuestos, que están constituidas por alúmina de transición y que llevan al menos una de las fases tomadas dentro del grupo: ro, ji, eta, gamma, kappa, zeta y delta, que se diferencian esencialmente por la organización de su estructura cristalina.

25 En caso de introducir $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ directamente al dar forma, éste puede ser preparado por los métodos clásicos conocidos por el experto en la técnica: coprecipitación de precursores de aluminio y de zinc, síntesis hidrotermal, vía sol-gel, impregnación de precursores de zinc sobre alúmina...

La razón de masa Al_2O_3/ZnO está preferentemente comprendida entre 70/30 y 40/60.

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

35 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 masa con respecto a los óxidos, aún preferentemente entre el 4 y el 10% en masa.

40 El amasado es realizado en una mezcladora, durante un tiempo de 5 a 75 min.

La velocidad de rotación de los brazos de la amasadora es inferior a 150 revoluciones/minuto.

45 Preferiblemente, se realiza el amasado durante un tiempo de 15 a 60 min., a una velocidad de rotación de los brazos de la amasadora comprendida entre 15 y 75 revoluciones/minuto

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

Los extrusionados obtenidos son sometidos a un tratamiento térmico que consiste en un secado realizado a una temperatura comprendida entre 40 y 150°C y luego en una calcinación a una temperatura comprendida entre 300 y 1.100°C.

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

La fase catalítica activa según la presente invención $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ + de un 7 a un 30% de ZnO es obtenida seleccionando condiciones operativas precisas, y más particularmente escogiendo el buen compromiso entre los parámetros de amasado y de temperatura favorables para la obtención de la fase activa.

60 Una ventaja del procedimiento según la invención que utiliza un catalizador que tiene un contenido en ZnO más elevado que el descrito en la técnica anterior y al menos una solución sólida de tipo $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ reside en una actividad catalítica mejorada, lo que permite, por lo tanto, trabajar a más baja temperatura, disminuir el tiempo de

contacto entre los reactivos y/o limitar la razón alcohol/cuerpo graso con respecto a la técnica anterior, manteniendo una selectividad elevada en ésteres.

- 5 Otra ventaja de la invención reside en el hecho de que estos sólidos catalizan reacciones de transesterificación y de esterificación según un proceso de catálisis heterogénea. Así, el catalizador no se consume en la reacción y no se encuentra disuelto en el medio de reacción. Al permanecer en forma sólida, se separa fácilmente del medio de reacción sin pérdida de catalizador y sin contaminación del medio de reacción por especies disueltas o residuos de catalizador.
- 10 La actividad y la selectividad de este catalizador no resultan afectadas por la reacción de transesterificación o de esterificación: el catalizador es estable y reciclable en las condiciones experimentales de la reacción. Este tipo de catalizador es compatible con una utilización en un procedimiento industrial en continuo, por ejemplo en lecho fijo, y donde la carga de catalizador puede ser utilizada durante un tiempo muy prolongado sin pérdida de actividad.
- 15 Se determinan las propiedades mecánicas del catalizador utilizado en la presente invención por la prueba de aplastamiento grano a grano descrita por el método ASTM D 4179-88a. Ésta consiste en medir la fuerza de ruptura de cada partícula de una muestra representativa que comprende al menos 50 partículas. Se pondera el resultado por la longitud del extrusionado.
- 20 El valor de EGG es la media de las fuerzas de ruptura medidas y llevadas a la unidad de longitud del extrusionado (expresada en $\text{daN}\cdot\text{mm}^{-1}$) para el conjunto de las partículas de la muestra.

25 En el caso del catalizador utilizado según la invención, el valor de EGG es superior a $0,8 \text{ daN}\cdot\text{mm}^{-1}$ (decaNewton por milímetro de longitud de extrusionado), preferentemente superior a $1,0 \text{ daN}\cdot\text{mm}^{-1}$. La resistencia mecánica del catalizador obtenido es, por lo tanto, ampliamente aceptable para una utilización en un procedimiento industrial en lecho fijo.

Cuerpos grasos

- 30 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.

35 Entre los aceites utilizables, se pueden citar todos los aceites habituales, como los aceites de palma (sólidos u oleínas), de soja, de palmiste, de copra, de babassú, 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 lino 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.

40 También se pueden utilizar aceites de fritura o de despiece, aceites animales variados, como los aceites de pescados, de focas o de despiece, 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 ciertos alcoholes, como el alcohol etílico, isopropílico o butílico, permiten ganar más de 10°C en punto de fluidez y por consiguiente utilizar aceites más saturados de partida.

45 Entre los aceites utilizados, también se pueden indicar aceites parcialmente modificados, por ejemplo por polimerización u oligomerización, como por ejemplo los "standolies" de aceite de lino o de girasol y los aceites vegetales insuflados.

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

55 La presencia de ácido graso en los aceites no es perjudicial *a priori*. Sin embargo, en el caso de aceites de muy alto índice 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 puesto en juego para 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 .

60 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.

Alcohol

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

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

Aún más preferiblemente, el monoalcohol alifático contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

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

Se puede añadir ventajosamente a los alcoholes pesados alcohol metílico, que facilita la reacción.

- 15 Por otra parte, cuando se prepara el éster etílico, se puede utilizar una mezcla de alcohol etílico y metílico que contenga de un 1 a un 50% en peso, preferentemente de un 1 a un 10% en peso, de alcohol metílico, para aumentar la conversión.

- 20 Condiciones operativas de la reacción de transesterificación

El procedimiento es operado a temperaturas comprendidas entre 130°C y 220°C y a presiones inferiores a 10 MPa con un exceso de monoalcohol con respecto a la estequiometría cuerpo graso/alcohol.

- 25 En general, se puede llevar a cabo la reacción según diferentes modos de realización.

La reacción puede ser llevada a cabo de forma discontinua. En este caso, se puede trabajar en una o dos etapas, es decir, realizar una primera reacción hasta un 85% a un 95% de conversión en ésteres, enfriar evaporando el exceso de alcohol, decantar la glicerina y finalizar la reacción recalentando de nuevo a entre 130°C y 220°C y añadiendo alcohol para obtener una conversión total.

- 30 También se puede pretender una conversión del 98% en ésteres trabajando durante un tiempo suficientemente largo en una sola etapa en condiciones apropiadas, por ejemplo aumentando la temperatura y/o la razón alcohol/cuerpo graso.

- 35 Se puede llevar a cabo la reacción de forma continua, en lecho fijo o con autoclaves y decantadores en serie. En un primer reactor, se realiza una conversión parcial generalmente inferior al 90%, y generalmente de aproximadamente el 85%, y luego se decanta evaporando el alcohol y enfriando; en un segundo reactor, se acaba la reacción de transesterificación en las condiciones citadas añadiendo una parte del alcohol que se evaporó con anterioridad. Se evapora finalmente en un evaporador el exceso de alcohol y se separan la glicerina y los ésteres por decantación.

- 40 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 elevada pureza, operando en una o dos etapas.

- 45 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, a presiones de 1 a 7 MPa, estando la VVH preferentemente comprendida entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,3 a 2, en la primera etapa y variando la razón ponderal alcohol/aceite de 3/1 a 0,1/1.

- 50 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.

- 55 Se evalúa la estabilidad del catalizador experimentalmente en el tiempo por el seguimiento de su actividad (conversión de los triglicéridos y/o rendimiento en éster metílico de colza).

Si no se sobrepasan los 220°C, se obtienen generalmente un éster del mismo color que el aceite de partida y una glicerina incolora tras decantación.

- 60 Se realiza el análisis de los efluentes, o bien por cromatografía en fase gaseosa para los ésteres y la glicerina, o bien, más rápidamente, por cromatografía líquida por exclusión estérica para los ésteres.

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 según 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.

El éster carburante obtenido presenta un contenido en monoglicéridos de a lo sumo el 0,8% en masa, en diglicéridos de a lo sumo el 0,2% en masa, en triglicéridos de a lo sumo el 0,2% en masa y en glicerina de menos del 0,25% en masa.

Mediante este tipo de procedimiento, se reduce la depuración final al mínimo, permitiendo obtener un éster según las especificaciones de carburantes y una glicerina de pureza comprendida entre el 95 y el 99,9% y preferentemente entre el 98 y el 99,9%.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitar su alcance, dándose los ejemplos 1 y 4 a título comparativo.

Los ejemplos 2 y 3 ilustran, de manera no exhaustiva, la preparación del catalizador utilizado en el marco de la invención.

Los ejemplos 5 y 6 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, sería necesario proceder después de esta primera etapa a una decantación evaporando el alcohol y enfriando, y finalizar luego la reacción de transesterificación añadiendo la parte del alcohol evaporado.

Los ejemplos 7 a 9 fueron realizados en un reactor de lecho fijo atravesado y permitieron evidenciar la actividad del catalizador en condiciones próximas al funcionamiento industrial. También permitieron validar la estabilidad de los catalizadores en el curso del tiempo y la ausencia de lixiviación en los efluentes de los metales presentes inicialmente sobre el catalizador.

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

Tabla 1: Composición del aceite de colza.

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

Sin embargo, cualquier otro aceite de origen vegetal o animal podría dar resultados análogos.

La composición de las soluciones sólidas de $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ puede ser deducida por la estimación de su parámetro de malla, utilizando la relación lineal parámetro-composición en el ámbito de existencia de las soluciones sólidas de $ZnO-Al_2O_3$.

En el caso de mezcla de fases en el seno del catalizador, se obtuvieron las proporciones másicas, las composiciones de las soluciones sólidas y el contenido másico en ZnO por afinamiento de los diagramas de difracción de los rayos X por el método de Rietveld. Este método consiste en minimizar las diferencias de intensidades integradas entre un diagrama experimental y el diagrama calculado a partir de modelos de las fases presentes, por afinamiento de los perfiles de rayas y de los parámetros estructurales, en particular el índice de ocupación de los sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de tipo espinela lagunar. Se impusieron dos tipos de restricciones con el fin de obtener soluciones razonables: con respecto a la composición elemental de la mezcla y a la electroneutralidad de cada una de las soluciones sólidas $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$.

En los ejemplos siguientes, se expresan los resultados de análisis elemental en % en masa.

Ejemplo 1 (no conforme a la invención): Preparación de un sólido de referencia C1 por amasado

5 Se prepara un catalizador 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 20% en masa de agente peptizante (ácido nítrico). Se extruye el catalizador con una hilera de 3 mm de diámetro y se le somete a un tratamiento térmico a 650°C durante 2 h.

10 La superficie del sólido es de $154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La difracción de los rayos X permite identificar una fase mayoritaria de tipo espinela cuya estequiometría media es de $\text{Zn}_{0,42}\text{Al}_2\text{O}_{3,42}$ y ZnO libre a una altura del 5,5%.

El análisis elemental proporciona el contenido de los diferentes elementos: 24% de Zn y 37% de Al.

Ejemplo 2: Preparación de un catalizador C2 según la presente invención

15 Se prepara el sólido 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 de un 25% de Zn y un 37% de Al.

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

25 La superficie del sólido es de $180 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 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: una rica en zinc y una segunda rica en aluminio. El análisis por afinamiento de estructura permite llegar a la composición de cada una de estas fases: ZnO (10%), $\text{Zn}_{0,6}\text{Al}_2\text{O}_{3,6}$ (69%, parámetro de malla 8,08 Å) y $\text{Zn}_{0,05}\text{Al}_2\text{O}_{3,05}$ (21%, parámetro de malla 7,92 Å).

Ejemplo 3: Preparación de un catalizador C3 según la presente invención

30 Se prepara el sólido por amasado de un gel de alúmina y de óxido de zinc (mismas procedencias que en los ejemplos anteriores) en presencia de un 5,8% de ácido nítrico en solución en agua, para obtener una composición del material cuyo análisis elemental es de un 39% de Zn y un 27% de Al.

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

La superficie del sólido es de $149 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

40 La difracción de los rayos X permite una determinación cuantitativa de las diferentes fases. Se detectan un 27% de óxido de zinc ZnO y dos soluciones sólidas: una rica en zinc y una segunda rica en aluminio.

El análisis por afinamiento de estructura permite llegar a la composición de cada una de estas fases: ZnO (27%), $\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_{3,7}$ (51%, parámetro de malla 8,08 Å) y $\text{Zn}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_{3,33}$ (22%, parámetro de malla 8,01 Å).

Ejemplo 4 (comparativo): Preparación de un catalizador C4 a base de óxido de magnesio

45 Se prepara el sólido por amasado de un gel de alúmina de tipo PURAL® SB3 comercializado por la sociedad SASOL y de óxido de magnesio en presencia de un 6% de ácido nítrico en solución en agua, para obtener una composición del material cuyo análisis elemental es de un 17% de Mg y un 36% de Al.

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

La superficie del sólido es de $218 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

55 La difracción de los rayos X permite una determinación semicuantitativa de las diferentes fases. Se detectan aproximadamente un 16% de óxido de magnesio MgO y al menos una solución sólida de Mg-Al cuya composición está próxima a $\text{Mg}_{0,9}\text{Al}_2\text{O}_{3,9}$.

Pruebas catalíticas

Ejemplo 5: Transesterificación de aceite de colza mediante metanol en presencia de un catalizador C1 según la técnica anterior

5 Se introducen en un reactor cerrado a temperatura ambiente 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g de catalizador preparado tal como se describe en el Ejemplo 1 en forma de extrusionados. La razón másica metanol/aceite es, pues, 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 205°C con ayuda de un agitador magnético calefactor. La temperatura del medio de reacción se estabiliza a 205°C después de 30 minutos de calentamiento. La presión es la presión autógena del alcohol a la temperatura de trabajo, o sea, 4 MPa. El seguimiento de la reacción comienza cuando la temperatura del medio de reacción ha alcanzado la consigna. Se efectúan extracciones de manera regular con el fin de seguir el avance de la reacción. Se lavan las extracciones efectuadas, así como el efluente final, con una solución acuosa saturada de NaCl y luego, tras decantación, se analiza la fase orgánica superior por cromatografía por permeación de gel (GPC). La tabla siguiente resume los resultados obtenidos.

% en masa en la fase orgánica ^a después de 2 h	Triglicéridos	49,1
	Diglicéridos ^b	20,0
	Monoglicérido	5,3
	Ésteres metílicos de aceite vegetal	25,6
^a Determinado por GPC.		
^b % que representa los diglicéridos y esteroides.		
t=0 cuando el medio de reacción está a temperatura.		

La lixiviación del catalizador en la fase éster es despreciable (el contenido en zinc y en aluminio, estimado por la técnica de plasma con acoplamiento inductivo (ICP), es inferior a 1 ppm).

Ejemplo 6: Comparación de la actividad de los catalizadores C1, C2 y C3 en la reacción de transesterificación de aceite de colza por metanol a 205°C

Se repite el ejemplo 5 utilizando 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g de catalizador en forma de extrusionados. Se lleva a cabo la reacción a 205°C, estabilizándose la temperatura del medio de reacción después de 30 minutos de calentamiento. La tabla siguiente resume los resultados obtenidos. Sólo se dan los contenidos en productos y reactivos tras 2 horas de reacción, pero la clasificación de los catalizadores sigue siendo la misma después de 4 horas y 6 horas de reacción.

		Catalizador (extrusionados)		
		C1	C3	C2
% en masa en la fase orgánica ^a después de 2 h	Triglicéridos	49,1	30,1	39,8
	Diglicéridos ^b	20,0	20,4	19,0
	Monoglicérido	5,3	9,5	6,1
	Ésteres metílicos	25,6	40,0	35,1
^a Determinado por GPC.				
^b % que representa los diglicéridos y esteroides.				
t=0 cuando el medio de reacción está a temperatura.				

La conversión (estimada con respecto a los triglicéridos) es del 69,9% después de 120 min. de reacción con el catalizador según la invención C3 y del 60,2% con C2. Esta conversión es superior a la alcanzada con el catalizador C1 no conforme a la invención. El rendimiento en ésteres metílicos de colza es también mucho más elevado con los catalizadores según la presente invención C3 y C2, o sea, 15 puntos superior con C3 que con C1.

Pruebas con unidad en lecho catalítico atravesado

Ejemplo 7: Estabilidad y actividad de los catalizadores C2 y C3 en la reacción de transesterificación de aceite de colza por metanol a diferentes temperaturas

Se introducen 7 cm de perlas de vidrio en un reactor tubular de 44 cc, luego 12 g de catalizador C2 o C3 en forma de extrusionados y después 7 cm de perlas de vidrio, y se calienta el conjunto por medio de un baño de aceite. Se realiza una etapa de secado del catalizador bajo flujo de metanol a temperatura ambiente y, cuando el contenido en agua del metanol saliente es igual al contenido en agua del metanol entrante, se inyecta el aceite de colza a una pph de 2,7 h⁻¹ (g de aceite por gramo de catalizador por hora), utilizando una razón másica de 1 entre el aceite y el metanol. Se estudiaron cuatro temperaturas diferentes; el último punto a 160°C es un punto de retorno que permite verificar la estabilidad del catalizador en la prueba. La duración total de un ensayo es de 300 h. Se efectúan las

extracciones cuando la unidad está en régimen estabilizado.

	% másico ^a	Triglicéridos	Diglicéridos ^b	Monoglicéridos	Ésteres metílicos
C2	160°C	63,1	10,1	2,4	23,0
	180°C	46,2	10,4	3,5	38,0
	200°C	37,2	8,5	3,3	48,0
	220°C	32,0	7,0	3,2	55,0
	160°C (punto de retorno)	73,0	7,3	1,7	17,0
C3	160°C	59,7	12,5	3,1	23,2
	180°C	39,0	11,7	4,2	43,0
	200°C	25,0	8,7	4,2	59,0
	220°C	15,6	6,1	4,0	71,0
	160°C (punto de retorno)	59,0	10,0	3,0	25,0

^a Determinado por análisis GPC.
^b % que representa los diglicéridos y esteroides.

5 Los dos catalizadores realizados según la invención presentan una actividad estable en el curso del tiempo. Hay que observar que el catalizador C4 es más activo que C3. El contenido en elemento Zn dosificado en el éster es en los dos casos inferior al límite de detección de los analizadores utilizados.

Ejemplo 8: Influencia de la naturaleza del alcohol: Comparación de la actividad de los catalizadores C2 y C3 en la transesterificación de aceite de colza por etanol.

10 Se introducen 7cm de perlas de vidrio, luego 20 g de catalizador C2 o C3 en forma de extrusionados y después 7 cm de perlas de vidrio en un reactor de 44 cc calentado por medio de un baño de aceite. Se realiza una etapa de secado del catalizador bajo flujo de etanol a temperatura ambiente y, cuando el contenido en agua del etanol saliente es igual al contenido en agua del etanol entrante, se inyecta el aceite de colza a una pph de 0.67 h⁻¹ (g de aceite por gramo de catalizador por hora), utilizando una razón másica de 1 entre el aceite y el etanol. Se estudiaron tres temperaturas diferentes; el último punto a 160°C es un punto de retorno que permite verificar la estabilidad del catalizador en la prueba. La duración total de un ensayo es de 560 h. Se efectúan las extracciones cuando la unidad está en régimen estabilizado. En la tabla siguiente se presentan los resultados obtenidos con los catalizadores C2 y C3 según la invención.

20

	% másico ^a	Triglicéridos	Diglicéridos ^b	Monoglicéridos	Ésteres etílicos
C2	200°C	24,5	8,5	8,0	59,0
	220°C	9,8	4,8	7,7	77,5
	180°C	48,8	13,3	6,3	31,2
	200°C (punto de retorno)	27,1	9,6	7,9	55,0
C3	200°C	20,0	7,6	7,7	64,5
	220°C	7,5	3,9	7,4	81,2
	180°C	40,0	12,6	7,1	40,2
	200°C (punto de retorno)	19,4	7,7	8,0	64,9

^a Determinado por GPC.
^b % que representa los diglicéridos y esteroides.

25 Los dos catalizadores realizados según la invención presentan una actividad estable en el curso del tiempo en la reacción de etanolisis. Hay que observar que el catalizador C3 es más activo que C2. El contenido en elemento Zn dosificado en el éster es en los dos casos inferior al límite de detección del analizador utilizado.

Ejemplo 9: Influencia de la naturaleza del óxido: Comparación de la actividad y de la estabilidad de los catalizadores C2 y C4 en la transesterificación de aceite de colza por metanol a diferentes temperaturas.

30 Se introducen 7 cm de perlas de vidrio en un reactor tubular de 44 cc, luego 12 g de catalizador C2 o C4 en forma de extrusionados y después 7 cm de perlas de vidrio, y se calienta el conjunto por medio de un baño de aceite. Se realiza una etapa de secado de los catalizadores bajo flujo de metanol a temperatura ambiente y, cuando el contenido en agua del metanol saliente es igual al contenido en agua del metanol entrante, se inyecta el aceite de colza a una pph de 2,7 h⁻¹ (g de aceite por gramo de catalizador por hora), utilizando una razón másica de 1 entre el aceite y el metanol. Se estudiaron cuatro temperaturas diferentes; el último punto a 160°C es un punto de retorno que permite verificar la estabilidad del catalizador en la prueba. La duración total de un ensayo es de 300 h. Se efectúan las extracciones cuando la unidad está en régimen estabilizado.

35

ES 2 382 948 T3

	% másico ^a	Triglicéridos	Diglicéridos ^b	Monoglicéridos	Ésteres metílicos
C2	160°C	63,1	10,1	2,4	23,0
	180°C	46,2	10,4	3,5	38,0
	200°C	37,2	8,5	3,3	48,0
	220°C	32,0	7,0	3,2	55,0
	160°C (punto de retorno)	73,0	7,3	1,7	17,0
C4	160°C	68,3	10,2	2,4	17,9
	180°C	58,7	11,0	3,0	25,7
	200°C	50,5	11,0	2,9	34,0
	220°C	41,0	10,2	3,4	42,5
	160°C (punto de retorno)	82,7	6,9	1,1	8,3
^a Determinado por GPC.					
^b % que representa los diglicéridos y esteroides.					

- 5 Este resultado muestra claramente que el catalizador C4 preparado a partir de óxido de magnesio según el mismo protocolo que el catalizador C2 según la presente invención es mucho menos estable y menos activo que el catalizador C2. Además, el análisis ICP de los efluentes de glicerina y éster para los dos ensayos muestra que, en el caso de la prueba con el catalizador C2 (catalizador según la invención), no se encuentra traza alguna de zinc ni en el éster ni en la glicerina (<0,3 ppm), mientras que, para el ensayo con el catalizador C4, se encuentran contenidos comprendidos entre 0,5 y 1,1 ppm de Mg en la glicerina, no encontrándose ninguna traza en el éster.
- 10 Los catalizadores a base de MgO son, pues, menos estables que los catalizadores preparados a partir de ZnO, a un contenido igual en óxido de partida.

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, donde 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 heterogéneo que asocia al menos una solución sólida de tipo $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ en la cual x está comprendido entre 0 y 1 (límites excluidos) y ZnO presente a entre un 7 y un 30% en masa.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el catalizador asocia al menos una solución sólida de tipo $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ en la cual x está comprendido entre 0 y 1 (límites excluidos) y ZnO presente a entre un 10 y un 30% en masa.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, donde el catalizador heterogéneo es preparado según un procedimiento que comprende al menos las etapas siguientes:
- premezcla de los polvos de óxido de zinc y del precursor de alúmina, o bien de óxido de zinc, de aluminato de zinc $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ y de precursor de alúmina, poniendo en rotación los brazos de una amasadora;
 - amasado de los polvos en presencia de al menos un agente peptizante de tipo ácido mineral u orgánico;
 - extrusión de la pasta obtenida tras el amasado, a una presión comprendida entre 3 y 10 MPa;
 - tratamiento térmico, que incluye al menos las etapas:
 - una etapa de secado de los extrusionados obtenidos en la etapa c/;
 - una calcinación bajo aire;
 - eventualmente, una trituración con vistas a dar una forma diferente al extrusionado obtenido como resultado de las etapas precedentes.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el catalizador heterogéneo es preparado según un procedimiento que comprende al menos las etapas siguientes:
- peptización del precursor de alúmina en presencia de al menos un agente peptizante de tipo ácido mineral u orgánico;
 - adición de al menos un óxido de zinc, o de al menos un óxido de zinc y de un óxido mixto $Zn_xAl_2O_{(3+x)}$ a la pasta obtenida en la etapa a) y amasado de la mezcla obtenida;
 - extrusión de la pasta obtenida tras el amasado, a una presión comprendida entre 3 y 10 MPa;
 - tratamiento térmico, que incluye al menos las etapas:
 - una etapa de secado de los extrusionados obtenidos en la etapa c/;
 - una calcinación bajo aire;
 - eventualmente, una trituración con vistas a dar una forma diferente al extrusionado obtenido como resultado de las etapas anteriores.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde el agente peptizante es seleccionado entre el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, el ácido acético y el ácido fórmico.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde la concentración de agente peptizante está comprendida entre el 2 y el 15% en peso.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde el amasado es realizado durante un tiempo de 15 a 60 min., a una velocidad de rotación de los brazos de la amasadora comprendida entre 15 y 75 revoluciones por minuto.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, donde el tratamiento térmico al que se somete el catalizador incluye un secado a entre 40 y 150°C y luego una calcinación a entre 300 y 1.100°C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, donde el catalizador está en forma de polvo, de extrusionados, de bolas o de pastillas.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicho monoalcohol alifático tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 5 átomos de carbono.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, 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 con respecto a la estequiometría cuerpo graso/alcohol.
- 5 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, donde el aceite de partida es seleccionado entre los aceites de palma (sólidos u oleínas), de soja, de palmiste, de copra, de babassú, de colza viejo o nuevo, de girasol clásico u oleico, de maíz y de algodón, los aceites de cacahuete, de jatrofa, de ricino, de lino y de crambe, los aceites de algas y los aceites del girasol o de la colza obtenidos por modificación genética o por hibridación, los aceites parcialmente modificados por polimerización u oligomerización, los aceites de fritura y de despiece, los
10 aceites de pescados y de focas, las grasas de aves de corral, el sebo, la manteca de cerdo y las grasas procedentes del tratamiento de las aguas usadas.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, donde la reacción es llevada a cabo de forma discontinua.
15
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, donde la reacción es llevada a cabo de forma continua, en lecho fijo o con autoclaves y decantadores en serie.
- 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde la reacción es llevada a cabo en lecho fijo, a una presión comprendida entre 1 y 7 MPa y a una VVH comprendida entre 0,1 y 3, con una razón ponderal alcohol/cuerpo graso comprendida entre 3/1 y 0,1/1.