

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 964**

21 Número de solicitud: 201131281

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C07C 67/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

27.07.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.02.2013

Fecha de la concesión:

18.12.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

27.12.2013

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC) (84.0%)**

Serrano nº 117

28006 MADRID (Madrid) ES y

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARA (UFC)

(16.0%)

72 Inventor/es:

LOPEZ GRANADOS, Manuel;

MARISCAL LOPEZ, Rafael;

ALBA RUBIO, Ana Carolina;

CAVALCANTE JUNIOR, Celio Loureiro y

GUIMARAES ALBURQUERQUE, Monica Castelo

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **METODO DE ELIMINACION DE JABONES CALCICOS Y PROCEDIMIENTO DE SINTESIS DE BIODIESEL LIBRE DE JABONES UTILIZANDO CaO COMO CATALIZADOR**

57 Resumen:

Método de eliminación de jabones cálcicos y procedimiento de síntesis de biodiesel libre de jabones utilizando CaO como catalizador.

Método de eliminación de jabones cálcicos que se forman en una mezcla de compuestos orgánicos con óxido de calcio o un derivado de éste, caracterizado porque comprende a) adicionar un compuesto básico de sodio y b) lavar la mezcla obtenida en la etapa a) con agua, donde la adición del compuesto básico de sodio se realiza antes o después de que tenga lugar la formación de jabones. Procedimiento de síntesis de biodiesel a partir de compuestos orgánicos que son una fuente de biodiesel y óxido de calcio o un derivado de éste como catalizador, caracterizado porque dicho procedimiento comprende el método de eliminación de jabones cálcicos tal como se ha definido en la presente solicitud de patente. Preferentemente el compuesto básico de sodio es carbonato sódico.

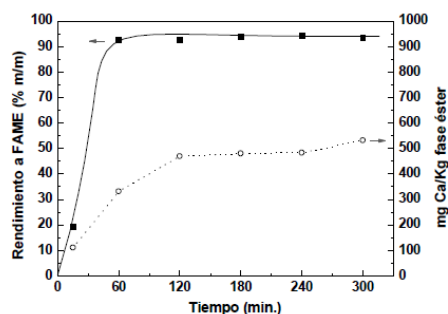


Fig. 1

ES 2 395 964 B1

DESCRIPCIÓN

Método de eliminación de jabones cálcicos y procedimiento de síntesis de biodiésel libre de jabones utilizando CaO como catalizador.

Sector de la técnica

- 5 El CaO es un excelente candidato para sustituir a los catalizadores básicos homogéneos (NaOH o KOH) que se emplean actualmente en la producción industrial de biodiésel. El CaO es un catalizador sólido, por lo que es fácilmente reutilizable, y las concentraciones de metales en la fase alcohólica son considerablemente más bajas que las obtenidas con los catalizadores homogéneos convencionales.

Estado de la técnica

- 10 Actualmente, el biodiésel, una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME según sus siglas en inglés), se obtiene fundamentalmente por la transesterificación de aceites vegetales con metanol usando un proceso catalítico homogéneo. Este proceso necesita diferentes etapas para purificar el biodiésel y la glicerina obtenidos, y esto genera efluentes acuosos que deben ser tratados posteriormente. Con objeto de minimizar los problemas de este proceso, se han propuesto procesos catalíticos heterogéneos. Los procesos de separación y purificación son
15 más simples y más baratos empleando catalizadores heterogéneos. El catalizador sólido puede reutilizarse y no tendría que ser continuamente repuesto. Se podría obtener un glicerol con un menor contenido en metales y por lo tanto más fácil de purificar. Todo esto reduciría el volumen de efluentes acuosos y los costes de capital y energía.

- De entre los numerosos catalizadores sólidos estudiados, el CaO es uno de los más activos y puede reutilizarse durante varios ciclos catalíticos (M. López Granados et al., Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007)
20 317-326; M. Kouzu et al., Applied Catalysis A: General 355 (2009) 94-99).

- El CaO se lixivia ligeramente en la fase alcohólica. La solubilidad del CaO en mezclas biodiésel-glicerol-metanol en condiciones de reacción es aproximadamente de 0,6 mg de CaO equivalente mL⁻¹ de fase alcohólica, lo que significa una concentración de Ca²⁺ en la mezcla alcohólica final de 0,42 mg de Ca²⁺ mL⁻¹ (420 ppm, peso/vol) (M. López Granados et al., Applied Catalysis B: Environmental 89 (2009) 265-272; M. Kouzu et al., Applied Catalysis
25 A: General 355 (2009) 94-99). Esta concentración de metal en la mezcla alcohólica es mucho menor que la encontrada cuando la reacción se lleva a cabo con catalizadores homogéneos ya que todo el catalizador básico utilizado se disuelve totalmente en la fase alcohólica. Esto tiene implicaciones positivas en el proceso de purificación del glicerol obtenido en la reacción de transesterificación catalizada por CaO porque se requieren procedimientos de lavado menos exigentes.

- 30 Sin embargo la utilización de CaO todavía tiene un problema que tiene que solventarse: la lixiviación de Ca²⁺ en la fase biodiésel (M. Kouzu et al., Applied Catalysis A: General 355 (2009) 94-99). A medida que progresa la reacción de transesterificación que da lugar al biodiésel, también progresa la reacción de saponificación entre los ésteres y el CaO dando lugar a la formación de jabones. El resultado es que la concentración de Ca²⁺ en la fase biodiésel es mucho mayor que el valor fijado por la mayoría de las especificaciones para biodiésel como son la
35 Norma Europea EN 14214, la Norma Australiana de Biodiésel o la Norma de Biodiésel Sudafricana, el cual es inferior a 5 ppm.

- Una manera de retirar los jabones del biodiésel obtenido es mediante el empleo de una resina sulfónica donde los protones de los grupos sulfónicos de la resina se intercambian con los cationes Ca²⁺ de los jabones cálcicos (M. Kouzu et al., Applied Catalysis A: General 355 (2009) 94-99). Sin embargo, en este trabajo no se tuvo
40 en cuenta la generación de ácidos grasos libres (AGL) como consecuencia del intercambio de Ca²⁺ por H⁺ de los centros ácidos fuertes sulfónicos de la resina. Este hecho provoca un aumento en el índice de acidez del biodiésel, cuyo valor también regula la norma y debe ser inferior a 0,5 mg de KOH·g⁻¹ de biodiésel.

- Por ello este procedimiento resuelve un problema, reduce el contenido en Ca²⁺, pero genera otro ya que aumenta el índice de acidez. Esto requiere una subsecuente etapa adicional: neutralización de la acidez o un
45 proceso de esterificación de los AGL. Se puede concluir que se necesita encontrar un nuevo procedimiento que no esté basado en el intercambio de Ca²⁺ por protones porque esto conlleva un aumento en el contenido de AGL.

Descripción de la invención

- Un primer aspecto de la presente invención es un método de eliminación de jabones cálcicos que se forman en una mezcla de compuestos orgánicos con óxido de calcio o un derivado de éste, caracterizado porque
50 comprende a) adicionar un compuesto básico de sodio y b) lavar la mezcla obtenida en la etapa a) con agua, donde la adición del compuesto básico de sodio se realiza antes o después de que tenga lugar la formación de jabones cálcicos.

Los jabones cálcicos formados en la mezcla de compuestos orgánicos que comprende óxido de calcio o un derivado de éste se transforman en jabones sódicos en la etapa a) del método tal como se describe en esta solicitud

de patente. Posteriormente estos jabones sódicos, mucho más solubles en agua que los jabones cálcicos, se pueden eliminar de la mezcla de reacción mediante uno o varios lavados con agua.

En la presente invención se entiende por "jabones cálcicos" y "jabones sódicos" las sales cálcicas y sódicas respectivamente de los ácidos grasos presentes en los triglicéridos de grasas vegetales o animales.

De acuerdo con otra realización preferente, el método de eliminación de jabones cálcicos de la presente invención se caracteriza porque la adición del compuesto básico de sodio se puede realizar antes de que tenga lugar la formación de jabones cálcicos. La adición del compuesto básico de sodio puede tener lugar antes o después de la adición de los compuestos orgánicos a la mezcla de reacción. De esta manera los jabones cálcicos que se forman durante la reacción de los compuestos orgánicos con óxido de calcio o un derivado de éste pueden ser rápidamente transformados in situ en jabones sódicos.

En la presente invención se entiende por "compuesto orgánico" cualquier combinación de compuestos orgánicos que pueda dar lugar a jabones cálcicos por reacción con óxido de calcio o un derivado de éste. Preferentemente, se entiende por compuestos orgánicos los compuestos comprendidos en aceites vegetales, grasas animales, aceites de fritura, o mezclas de éstos.

En la presente invención se entiende por "compuesto básico de sodio" cualquier compuesto de carácter básico que contenga un catión sodio y pueda reaccionar con los jabones cálcicos para obtener jabones sódicos. Preferentemente, este compuesto básico de sodio puede ser un compuesto inorgánico.

De acuerdo con una realización aún más preferente, el compuesto básico inorgánico de sodio que se utiliza en el método de eliminación de jabones cálcicos tal como se describe en la presente invención puede ser carbonato sódico.

De acuerdo con otra realización preferente adicional de la presente invención, el método de eliminación de jabones cálcicos tal como se describe en esta solicitud de patente puede comprender, tras la reacción entre los compuestos orgánicos y el óxido de calcio o el derivado de éste que da lugar a la formación de jabones cálcicos, etapas adicionales de filtración y decantación antes de proceder a lavar con agua.

Un segundo aspecto de la presente invención es un procedimiento de síntesis de biodiésel a partir de compuestos orgánicos que son una fuente de biodiésel y óxido de calcio o un derivado de éste como catalizador, caracterizado porque dicho procedimiento comprende el método de eliminación de jabones cálcicos tal como se describe en esta solicitud de patente.

De acuerdo con una realización preferente de la presente invención, el procedimiento de síntesis de biodiésel se caracteriza porque el óxido de calcio utilizado como catalizador se puede tratar con glicerol en metanol antes de mezclarlo con los compuestos orgánicos que son una fuente de biodiésel. Al realizar este tratamiento con glicerol en metanol se forman unas especies superficiales de gliceróxido de calcio muy activas que aumentan en gran medida la velocidad de la reacción de síntesis de biodiésel catalizada por CaO (M. López Granados et al., Energy and Fuels 3 (2009) 2259-2263; M. López Granados et al., Journal of Catalysis 276 (2010) 229-236; M. López Granados et al. solicitud de patente española ES20080137). Preferentemente, en la presente invención se entiende por "derivado de óxido de calcio" un óxido de calcio que comprende gliceróxido de calcio en su superficie.

De acuerdo con otra realización preferente de la presente invención, el procedimiento de síntesis de biodiésel se caracteriza porque el óxido de calcio utilizado como catalizador se puede obtener por la descomposición térmica a 800 °C de CaCO₃, que se emplea como precursor. Preferentemente, una vez activado el catalizador se puede mantener en atmósfera inerte, preferentemente atmósfera de nitrógeno, para prevenir su desactivación. En la presente solicitud de patente se entiende por atmósfera inerte aquella en que el contenido de dióxido de carbono y agua en el recipiente que contiene el óxido de calcio activado sea insuficiente para producir su carbonatación e hidratación.

Preferentemente, el procedimiento de síntesis de biodiésel se caracteriza porque el óxido de calcio, opcionalmente obtenido a partir de CaCO₃ según se indica en esta solicitud de patente, antes de mezclarlo con los compuestos orgánicos que son una fuente de biodiésel se puede tratar adicionalmente con glicerol en metanol tal como se describe en los párrafos anteriores y en los ejemplos de la presente solicitud de patente.

De acuerdo con otra realización preferente de la presente invención, los compuestos orgánicos de partida utilizados en el procedimiento de síntesis de biodiésel descrito en esta solicitud de patente pueden ser compuestos orgánicos comprendidos en uno o varios aceites vegetales. Preferentemente, los compuestos orgánicos de partida pueden estar comprendidos en uno o varios aceites vegetales elegidos entre girasol, soja, colza, palma, ricino, etc.

De forma aún más preferente, los compuestos orgánicos de partida en el procedimiento de síntesis de biodiésel descrito en esta solicitud de patente pueden comprender los compuestos orgánicos presentes en el aceite de girasol.

De acuerdo con otra realización preferente adicional de la presente invención, los compuestos orgánicos de partida utilizados en el procedimiento de síntesis de biodiésel descrito en esta solicitud de patente, en particular cuando están comprendidos en uno o varios aceites vegetales, se caracterizan porque pueden tener un grado de acidez máximo de 0,2°.

De acuerdo con otra realización preferente adicional de la presente invención, el procedimiento de síntesis de biodiésel que comprende un método de eliminación de jabones cálcicos tal como se describe en esta solicitud de patente, puede comprender la adición de un 5 % de Na_2CO_3 peso/peso referido a la masa de biodiésel.

Preferentemente, cuando la adición de Na_2CO_3 tiene lugar con posterioridad a la reacción entre los compuestos orgánicos y el óxido de calcio o un derivado de éste que da lugar a la formación de jabones, es decir cuando la adición de Na_2CO_3 tiene lugar una vez obtenido el biodiésel, este compuesto básico de sodio se puede adicionar en forma de suspensión metanólica. De forma más preferente, la relación entre la masa de biodiésel y la masa de la solución metanólica que comprende Na_2CO_3 puede ser igual a 2.

De acuerdo con otra realización preferente adicional de la presente invención, el procedimiento de síntesis de biodiésel que comprende un método de eliminación de jabones cálcicos tal como se describe en esta solicitud de patente puede comprender etapas adicionales de filtración y separación de la fase metanólica del biodiésel por decantación.

De acuerdo con otra realización preferente adicional de la presente invención, el procedimiento de síntesis de biodiésel que comprende el método de eliminación de jabones cálcicos tal como se describe en esta solicitud de patente puede comprender al menos un lavado con 10 % de agua peso/peso referido a la masa de biodiésel, siendo preferente que únicamente comprenda un lavado con 10 % de agua peso/peso referido a la masa de biodiésel. De forma aún más preferente estos lavados se pueden realizar entre 20 y 30 °C de temperatura.

De acuerdo con otra realización preferente de la presente invención, se puede añadir Na_2CO_3 junto con CaO o un derivado de éste cuando se procede a realizar la síntesis de biodiésel. El biodiésel así formado sólo contiene jabones sódicos que se eliminan con un lavado posterior con agua. Este procedimiento, en particular cuando se utiliza un 5 % de Na_2CO_3 peso/peso referido a la masa de biodiesel, solo requiere un lavado con agua y permite realizar de manera simultánea la síntesis de biodiésel y la eliminación de jabones cálcicos. El Na_2CO_3 es ligeramente soluble en metanol, se ha publicado un valor de solubilidad en metanol a 295 K de 0,27 g Na_2CO_3 /100 g MeOH. Aún así la presencia de Na^+ en la fase alcohólica derivada de la disolución es menor que la que se obtiene cuando se emplea NaOH como catalizador. El CaCO_3 formado es insoluble en metanol y se puede eliminar, junto con el exceso de Na_2CO_3 que no ha reaccionado y el catalizador, en una etapa adicional de filtración previa al lavado con agua.

Breve descripción de la figura

Figura 1: Cinética de formación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y de jabones cálcicos según el ejemplo comparativo 1

Ejemplo comparativo 1.

Se estudió la cinética de formación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME según sus siglas en inglés) y de jabones cálcicos en las siguientes condiciones de reacción: 0,2 %m/m CaO referido a la masa de aceite empleada, relación molar metanol: aceite de 14, temperatura de reacción: 333 K, velocidad de agitación = 1000 rpm. Como se observa en la Figura 1, a medida que progresa la reacción de transesterificación que da lugar al biodiésel, también progresa la reacción de saponificación entre los ésteres y el CaO dando lugar a la formación de jabones. El resultado es que la concentración de Ca^{2+} en la fase biodiésel es mucho mayor que el valor fijado por la mayoría de las especificaciones para biodiésel como son la Norma Europea EN 14214, la Norma Australiana de Biodiésel o la Norma de Biodiésel Sudafricana, el cual es inferior a 5 ppm (G. Knothe, J. van Gerpen and J. Krahl. The Biodiesel Handbook AOCS Press 2005). Como se observa en la Tabla 1, en el caso del biodiésel obtenido mediante el empleo de un proceso convencional con NaOH se puede conseguir una concentración de Na^+ en el biodiésel menor de 5 ppm con un simple lavado con agua. Sin embargo, en el caso del CaO no se consigue reducir el contenido en Ca^{2+} ni siquiera lavando dos veces seguidas con agua y haciendo un tercer lavado con HCl diluido (A-A-Ác.). Como se observa en la Tabla 1, la concentración de Ca^{2+} en el biodiésel preparado con CaO con cualquiera de los lavados estudiados está muy por encima de la concentración que especifican diversas normas, que es inferior a 5 ppm. Los jabones cálcicos son muy refractarios a estos tratamientos. Por esta razón, se requiere un proceso de lavado que retire el Ca^{2+} del biodiésel por debajo de 5 ppm.

Tabla 1 Contenido en FAME y Na^+ ó Ca^{2+} en biodiésel obtenido con NaOH ó CaO y lavado con agua o con disoluciones diluidas de ácido HCl					
Análisis	Límites EN 14214	BDNa-A	BDCa-A-A	BDCa-A-A-Ác	BDCa-A-Ác
Contenido en FAME [%]	Mín. 96,5	99,2	98,0	97,3	96,5
Na^+ ó Ca^{2+} en fase éster [ppm]	Máx. 5	< 1	320	209	312
BDNa: Biodiésel obtenido con NaOH					
BDCa: Biodiésel obtenido con CaO					
A: lavado con 10 % m/m de agua (referido a la masa de biodiésel) a temperatura ambiente, 500 rpm durante 1 h					
Ác: lavado con 10 % m/m de una disolución acuosa de HCl 0,1M a temperatura ambiente, 500 rpm durante 1 h					

Ejemplo comparativo 2.

Se ha intentado eliminar el Ca^{2+} en un biodiésel obtenido con CaO utilizando una resina sulfónica (DOWEX DR 2030) tal como se indica en (M. Kouzu et al., Applied Catalysis A: General 355 (2009) 94-99). Efectivamente el Ca^{2+} presente en el biodiésel crudo pasó de 748 ppm (en BDCa) a <1 ppm en BDCa-DOWEX. Pero el índice de acidez aumenta hasta 3,8 mg $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ biodiésel, valor que no cumple la especificación. Merece la pena destacar que los AGL no se eliminan con un lavado posterior con agua después del tratamiento con la resina.

Ejemplo 1.

Se obtuvo CaO (400 mg) por la descomposición térmica a 800 °C de CaCO_3 , que se empleó como precursor. A continuación se añadió a un pequeño frasco que contenía 6 g de metanol con 160 mg de glicerol y la pasta se sometió a ultrasonidos durante 15 min. Para prevenir que el aire ambiente desactivara el CaO activado, el aire contenido en el frasco en el que se formó la pasta fue previamente desplazado pasando N_2 . La pasta se añadió al reactor que contenía 123 mL de metanol y todo junto se calentó a 333 K. Finalmente, se añadieron al reactor 200 g de aceite de girasol a 333 K (relación molar metanol: aceite alrededor de 14) y después de 5 horas a 333 K, la mezcla de reacción se enfrió y se filtró para separar el catalizador.

El biodiésel así obtenido, identificado como BDCa, se lavó con metanol (relación másica biodiésel/metanol = 2) conteniendo diferentes cantidades de Na_2CO_3 anhidro ($\geq 99,5\%$, Fluka) (1, 5 y 10 % m/m referido a la masa de biodiésel) a 338 K durante 4 horas con agitación (1000 rpm). Después del lavado, la fase biodiésel se filtró, se decantó y se lavó con un 10 % m/m de agua (referido a la masa de biodiésel) a 500 rpm durante una hora entre 20 y 30 °C. A continuación, se decantaron ambas fases (éster y acuosa) y después de la separación, la fase éster (biodiésel) se desgasificó según el procedimiento descrito en (M. López Granados et al., Journal of Catalysis 276 (2010) 229-236). El biodiésel así lavado se identificó como BDCa-XCAR donde CAR indica que se ha empleado carbonato sódico para lavar y X indica el % m/m de Na_2CO_3 usado.

La Tabla 2 resume los contenidos en FAME, Na^+ y Ca^{2+} de las muestras de biodiésel tratadas con diferentes cantidades de Na_2CO_3 en metanol (BDCa-1CAR, BDCa-5CAR y BDCa-10CAR. Lavando el biodiésel BDCa con 5 %m/m de Na_2CO_3 (BDCa-5CAR) se obtuvo un biodiésel que cumple con las especificaciones de la EN 14214 en cuanto a los contenidos de FAME, Ca^{2+} y Na^+ . Cuando se lava el biodiésel BDCa con una mayor cantidad de Na_2CO_3 (10 %m/m de Na_2CO_3 , BDCa-10CAR), se consigue retirar los jabones cálcicos pero queda una concentración de Na^+ importante en la fase éster. Lavando el biodiésel con una menor cantidad de Na_2CO_3 (1 %m/m de Na_2CO_3 , BDCa-1CAR), se obtienen contenidos en Ca^{2+} y Na^+ mayores. Además el contenido en éster de este biodiésel es 92,8 % m/m lo cual es menor que la cantidad requerida por la regulación. Se concluye que 5 % (m/m) de Na_2CO_3 es el porcentaje óptimo de Na_2CO_3 necesitado para retirar de manera eficaz los jabones cálcicos de BDCa utilizando un único lavado con agua.

Ejemplo 2.

Se obtuvo CaO (100 mg) por la descomposición térmica a 800 °C de CaCO_3 , que se empleó como precursor. A continuación se añadió a un pequeño frasco que contenía 1,5 g de metanol con 40 mg de glicerol y la pasta se sometió a ultrasonidos durante 15 min. Para prevenir que el aire ambiente desactivara el CaO activado, el

aire contenido en el frasco en el que se formó la pasta fue previamente desplazado pasando N_2 . La pasta se añadió a un reactor encamisado de tres bocas de 100 mL que contenía el resto del metanol necesario para hacer la síntesis de biodiésel (53 g). Después de 15 min, se añadieron 2,5 g de carbonato sódico anhidro (5 % m/m referido a la masa de aceite) al metanol y se mantuvo durante 5 min con agitación. Finalmente, se añadieron al reactor 50 g de aceite de girasol a 333 K (relación molar metanol: aceite ca. 30). Después de 5 horas a 333 K, la mezcla de reacción se enfrió y filtró para separar el catalizador (CaO) y el Na_2CO_3 . Entonces, las dos fases, éster (biodiésel) y alcohólica se decantaron y separaron. La fase biodiésel se lavó con 10 % m/m de agua (referido al biodiésel) a 500 rpm durante una hora a temperatura ambiente. A continuación, se decantaron y separaron nuevamente ambas fases éster (biodiésel) y acuosa, y la fase biodiésel se evacuó según el procedimiento descrito anteriormente (M. López Granados et al., Journal of Catalysis 276 (2010) 229-236). Este biodiésel se identificó como BDCa-SIM, donde SIM indica que la reacción y la primera etapa de lavado se han llevado a cabo de manera simultánea.

Los datos de la Tabla 2 indican que empleando este procedimiento de lavado, el contenido en Ca^{2+} y Na^+ del biodiésel es inferior a 3 y 1 ppm, respectivamente. Además el contenido en FAME es de 96,9 % m/m. De este modo se obtiene un biodiésel que cumple con las especificaciones de la norma EN 14214 en cuanto a los contenidos de FAME, Ca^{2+} y Na^+ .

Tabla 2. Contenido en FAME, Na^+ y Ca^{2+} de BDCa-1CAR, BD-Ca5CAR, BDCa-10CAR y BDCa-SIM.

Análisis	Límites EN 14214	BDCa-1CAR	BDCa-5CAR	BDCa-10CAR	BDCa-SIM
Contenido en FAME [%]	Mín. 96,5	92,8	96,7	98,3	96,9
Ca^{2+} en fase éster [ppm]	Máx. 5	390	<5	<5	< 3
Na^+ en fase éster [ppm]	Máx. 5	140	0	12	<1

REIVINDICACIONES

1. Método de eliminación de jabones cálcicos que se forman en una mezcla de compuestos orgánicos con óxido de calcio o un derivado de éste, caracterizado porque comprende a) adicionar un compuesto básico de sodio y b) lavar la mezcla obtenida en la etapa a) con agua, donde la adición del compuesto básico de sodio se realiza antes o después de que tenga lugar la formación de jabones cálcicos.
2. Método de eliminación de jabones cálcicos según la reivindicación 1, caracterizado porque la adición del compuesto básico de sodio se realiza antes de que tenga lugar la formación de jabones cálcicos.
3. Método de eliminación de jabones cálcicos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque el compuesto básico de sodio es un compuesto inorgánico.
4. Método de eliminación de jabones cálcicos según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto básico inorgánico de sodio es carbonato sódico.
5. Procedimiento de síntesis de biodiésel a partir de compuestos orgánicos que son una fuente de biodiésel y óxido de calcio o un derivado de éste como catalizador, caracterizado porque dicho procedimiento comprende el método de eliminación de jabones cálcicos tal como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
6. Procedimiento de síntesis de biodiésel según la reivindicación 5, caracterizado porque el óxido de calcio se trata con glicerol en metanol antes de mezclarlo con los compuestos orgánicos que son una fuente de biodiésel.
7. Procedimiento de síntesis de biodiésel según una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque el óxido de calcio se obtiene por la descomposición térmica a 800 °C de CaCO_3 empleado como precursor, antes de mezclarlo con los compuestos orgánicos que son una fuente de biodiésel.
8. Procedimiento de síntesis de biodiésel según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la mezcla de compuestos orgánicos de partida están comprendidos en uno o más aceites vegetales.
9. Procedimiento de síntesis de biodiésel según la reivindicación 8, caracterizado porque los compuestos orgánicos de partida comprenden los compuestos orgánicos presentes en el aceite de girasol.
10. Procedimiento de síntesis de biodiésel según una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque los compuestos orgánicos de partida tienen un grado de acidez máximo de 0,2°.
11. Procedimiento de síntesis de biodiésel según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado porque comprende la adición de un 5 % de Na_2CO_3 peso/peso referido a la masa de biodiésel.
12. Procedimiento de síntesis de biodiésel según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizado porque comprende al menos un lavado con 10 % de agua peso/peso referido a la masa de biodiésel.

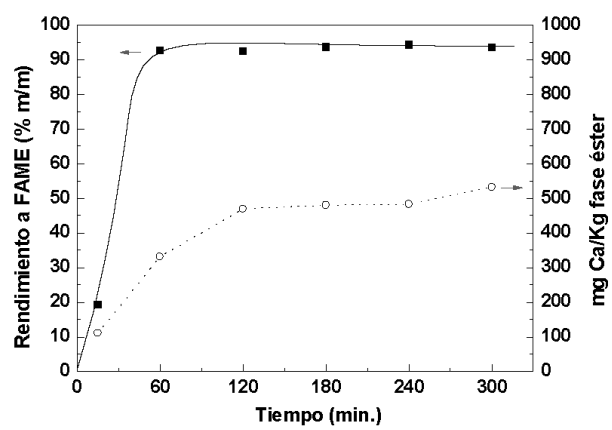


Fig. 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201131281

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.07.2011

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	WO 97/07186 A1 (HYAM MYERS CONSULTING PTY. LIMITED) 27/02/1997. Ver página 1, líneas 2-5; página 3, línea 11 – página 5, línea 27; Ejemplos 1-5.	1-12
A	WO 2009/110854 A2 (TURKAY, Z. S.; GURBUZ, H.) 11/09/2009. Ver reivindicación 1; Figura 2.	1-12
A	KOUZU, M. et al. "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean and its application to biodiesel production". Fuel, 2008, páginas 2798-2806. Ver Resumen; página 2805, columna 1, párrafo 4; Apartado 4.	1-12
A	DEMIRBAS, A. "Progress and recent trends in biodiesel fuels". Energy Conversion and Management, 2009, Vol. 50, páginas 14-54. Ver página 22, Apartado 4.2.3.	1-12
A	ES 2334312 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)) 08/03/2010. Ver reivindicaciones 1-7; ejemplo 1.	1-12

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
08.01.2013

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C10L1/02 (2006.01)**C07C67/02** (2006.01)

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

C10L, C07C

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, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.01.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-12	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-12	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	WO 97/07186 A1 (HYAM MYERS CONSULTING PTY. LIMITED)	27.02.1997
D02	WO 2009/110854 A2 (TURKAY, Z. S.; GURBUZ, H.)	11.09.2009
D03	KOUZU, M. et al. "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean and its application to biodiesel production". Fuel, 2008, páginas 2798-2806.	2008
D04	DEMIRBAS, A. "Progress and recent trends in biodiesel fuels". Energy Conversion and Management, 2009, Vol. 50, páginas 14-54.	2009
D05	ES 2334312 A1 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC))	08.03.2010

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 método para la eliminación de jabones cálcicos formados en mezclas de compuestos orgánicos con CaO que comprende la adición de un compuesto básico de sodio seguida de lavado, así como a un procedimiento para la síntesis de biodiesel en el que se utiliza CaO como catalizador y que comprende dicho método de eliminación de jabones cálcicos.

El documento D01 divulga un método para la eliminación de ácidos grasos y jabones presentes en aceites mediante la adición de CaO y posterior separación de los jabones cálcicos producidos mediante filtración. Junto al CaO puede añadirse una sal soluble, como puede ser CaCO_3 , que reacciona con el CaO produciendo Ca(OH)_2 . El nivel de jabones en el aceite se reduce por debajo de 50 ppm (página 1, líneas 2-5; página 3, línea 11 – página 5, línea 27; Ejemplos 1-5).

El documento D02 divulga un procedimiento de refino de aceites vegetales que incorpora las etapas de extracción del aceite con metanol, reacción con Ca(OH)_2 , separación mediante filtración de los jabones cálcicos producidos y extracción de nuevo con metanol. A continuación se lleva a cabo la reacción de transesterificación con metanol y producción de biodiesel (reivindicación 1; Figura 2).

El documento D03 divulga el uso de CaO como catalizador en la reacción de transesterificación de aceite de soja con metanol para la obtención de biodiesel. Para la eliminación de jabones se realiza un tratamiento con una resina sulfónica (Resumen; página 2805, columna 1, párrafo 4; Apartado 4).

El documento D04 divulga un método de obtención de biodiesel mediante transesterificación de aceites con metanol en condiciones supercríticas, el que se hace reaccionar el aceite con metanol en un autoclave en presencia de una mezcla de CaO, MgO y NaOH como catalizador (página 22, Apartado 4.2.3).

El documento D05 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel a partir de triglicéridos y metanol, utilizando como catalizador una pasta homogénea de CaO-biodiesel. Los subproductos formados junto al biodiesel se eliminan tratando la mezcla de reacción con HCl diluido (reivindicaciones 1-7; ejemplo 1).

Ninguno de dichos documentos, considerados solos ni en combinación, divulgan ni dirigen al experto en la materia hacia un método de eliminación de jabones cálcicos formados en el proceso de reacción de aceites o grasas con CaO que consiste en la adición de un compuesto básico de sodio y un lavado posterior, con lo que se consigue una reducción considerable del nivel de jabones en la mezcla de reacción.

Por tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-12 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).