

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: **2 458 265**

21) Número de solicitud: 201201085

51) Int. Cl.:

**C07C 67/02** (2006.01)

**C10L 1/02** (2006.01)

**B01J 14/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22) Fecha de presentación:

**30.10.2012**

43) Fecha de publicación de la solicitud:

**30.04.2014**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**09.12.2014**

Fecha de la concesión:

**19.01.2015**

45) Fecha de publicación de la concesión:

**26.01.2015**

73) Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(100.0%)**

**Avda. Séneca, 2  
28040 Madrid (Madrid) ES**

72) Inventor/es:

**ARACIL MIRA, José;  
MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, Mercedes;  
EL BOULIFI, Nourdeddin;  
SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, Marcos y  
SERRANO MARTÍNEZ, Marta**

74) Agente/Representante:

**PLUMET ORTEGA, Joaquín**

54) Título: **Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para uso como combustible**

57) Resumen:

Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para su uso como combustible.

En la presente invención se refiere a una mejora del procedimiento de la etapa de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos obtenidos por transesterificación catalítica de aceites vegetales y/o grasas animales con alcoholes de bajo peso molecular, mediante lavado con disolución cítrica, para su uso como combustible aumentando la estabilidad a la oxidación y disminuyendo el volumen de agua de lavado. Por otra parte, estudió el efecto catalítico sobre la oxidación del biodiesel en presencia de metales. Finalmente, se corroboró que, el hecho de utilizar como agente de lavado la disolución cítrica no interfiere en el resto de las propiedades que conforman la EN 14214, exceptuando la acidez que se ve ligeramente incrementada.

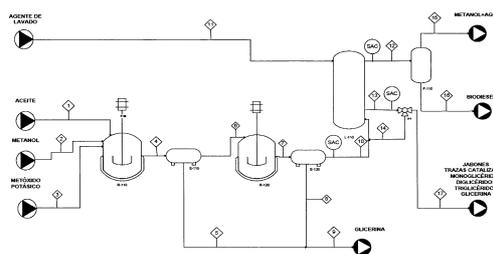


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso con lavado en columna en contracorriente

ES 2 458 265 B2

## DESCRIPCIÓN

Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para su uso como combustible.

5

### Sector de la técnica

La presente invención trata sobre el procedimiento de obtención de combustibles, que comprende ésteres metílicos, etílicos, propílicos y butílicos, a partir de aceites vegetales caracterizándose dicho procedimiento porque comprende la transesterificación en presencia de un catalizador básico y un sistema para la purificación de la fase de ésteres alcohólicos. Esta purificación se realiza mediante lavado con una solución cítrica tanto en tanque como en columna. Respecto al lavado con agua, este procedimiento permite, por un lado, disminuir a la mitad el volumen de agente de lavado, y por otro lado, dado el carácter antioxidante y quelatante del ácido cítrico, es posible aumentar la estabilidad a la oxidación del biodiesel así como la resistencia a la oxidación en presencia de metales, tales como el cobre.

20

### Estado de la técnica

La transesterificación de aceites vegetales o grasas animales ha sido ampliamente descrita y es actualmente un procedimiento común para la obtención industrial de ésteres alcohólicos de ácidos grasos para su uso como combustible.

25

Una de las limitaciones del uso de biodiesel como combustible es su baja estabilidad a la oxidación comparada con el diesel. Esta propiedad depende principalmente de la materia prima empleada. La oxidación del biodiesel da lugar a la formación de subproductos como ácidos corrosivos y biopolímeros, que empeoran el funcionamiento del motor.

30

Los ácidos grasos que contienen insaturaciones son más propensos a sufrir oxidación, y esta tendencia aumenta con el número de insaturaciones. Así, el biodiesel obtenido a partir del aceite de soja, que cuenta con una proporción relativamente elevada de grasas mono y poliinsaturadas, se oxida con mayor rapidez que el biodiesel derivado del aceite de palma, cuyo contenido principal se basa en grasas saturadas.

35

Otros factores que determinan la estabilidad a la oxidación del biodiesel son las condiciones de almacenamiento del mismo (temperatura, presencia de oxígeno, exposición a la luz, etc) y la presencia de sustancias anti y pro-oxidantes. Dentro de las sustancias pro-oxidantes, se encuentran los metales, que ejercen de catalizadores de la oxidación. El cobre es uno de los metales cuya actividad catalítica pro-oxidante es más fuerte y actúa con mayor rapidez en la oxidación del biodiesel.

Para aumentar por tanto la estabilidad a la oxidación se recurre al uso de sustancias antioxidantes, que pueden ser de origen sintético o natural. Dentro de los antioxidantes sintéticos más empleados se encuentran los compuestos fenólicos, tales como terc- butilhidroquinona (TBHQ), butilhidroxianisol (BHA), ésteres del ácido gálico, pirogalol, etc. Por su parte, los antioxidantes naturales más estudiados son los tocoferoles, ácido ascórbico, carotenoides, ácidos orgánicos, etc. La efectividad de los antioxidantes naturales es menor si se compara con antioxidantes sintéticos. El uso de antioxidantes tanto sintéticos como naturales para aumentar la estabilidad del biodiesel ha sido ampliamente estudiado y pueden encontrarse numerosas publicaciones al respecto (US 2011/0067294 A1, Dunn R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). Fuel Processing Technology 2005; 86: 1071-1085).

La presente invención, cuyo proceso se detalla en la siguiente sección, consiste en emplear una disolución cítrica para lavar la fase de ésteres alcohólicos en un tanque o en una columna ya sea a contracorriente o en paralelo. Respecto al lavado con agua, se consigue disminuir el volumen del agente de lavado y dado el carácter antioxidante del ácido cítrico, el biodiesel resultante muestra mayor estabilidad a la oxidación, medida según el método Rancimat, descrito en la norma europea EN 141214. También se ha demostrado que el lavado de biodiesel procedente de aceite de colza con una disolución cítrica previene la oxidación en presencia de cobre. Este aumento en la estabilidad a la oxidación puede conllevar una reducción de la dosis de aditivos antioxidantes necesaria para el cumplimiento de la norma EN14214, que fija en 6 horas la estabilidad mínima requerida para el biodiesel. A su vez, el uso del cítrico no afecta de manera significativa a los demás parámetros de calidad especificados en la norma EN14214.

**Descripción de la invención**

En la presente invención se refiere a una mejora del procedimiento de la etapa de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos (Figuras 1 y 2), obtenidos por transesterificación catalítica de aceites vegetales y/o grasas animales con alcoholes de bajo peso molecular, mediante lavado con disolución cítrica, para su uso como combustible aumentando la estabilidad a la oxidación y disminuyendo el volumen de agua de lavado. Por otra parte, estudió el efecto catalítico sobre la oxidación del biodiesel en de presencia de metales. Además, el hecho de utilizar como agente de lavado la disolución cítrica no interfiere en el resto de las propiedades que conforman la EN 14214, exceptuando la acidez que se ve ligeramente incrementada.

La transesterificación se lleva a cabo con metanol, etanol, propanol y butanol (corriente 2) a temperatura comprendida entre 18 y 90°C dependiendo del alcohol, en dos reactores tipo tanque agitado en serie (R-110 y R-120) con decantación intermedia (E-110 y E-120) de glicerina entre las mismas (corrientes 4 y 7), obteniendo un rendimiento en ésteres, en todos los casos, superior al 97%. El catalizador utilizado en la reacción de transesterificación puede ser metóxido potásico, metóxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido sódico, etilato sódico o etilato potásico en un porcentaje con respecto a los reactivos de entre 0,5-2% (corriente 3). Una vez que la reacción finaliza se procede al lavado del producto resultante. El lavado se realiza tanto con agua como con una disolución cítrica de concentración comprendida entre 0.5-3%, dependiendo del índice de acidez de la materia prima y de los jabones formados en el proceso de producción de ésteres alcohólicos. De esta forma se puede evaluar la diferencia obtenida en las propiedades finales del biocombustible.

El lavado se efectúa en un tanque agitado, o bien; en una columna en contracorriente o en paralelo. La temperatura de operación del lavado se encuentra dentro del rango 25-50°C. El producto lavado, si fuera necesario, se recircula hasta que el resultado de la prueba de jabones sea negativo. Es importante reseñar que la cantidad de agua destilada necesaria para el lavado del biodiesel es superior de la cantidad de disolución cítrica. Finalmente, se realiza una destilación flash (F-110) de los ésteres alcohólicos lavados (corriente 10) para eliminar el agua y el alcohol remanentes en el medio. Para que la destilación se considere correcta, el contenido en agua del biodiesel final (corriente 16) debe ser inferior o igual al 0,05 % en peso

Una vez que se han obtenido los ésteres alcohólicos lavados con agua y los lavados con la disolución cítrica se procede al análisis de sus propiedades más significativas. El procedimiento descrito se aplicó al biodiesel obtenido a partir de los aceites de soja, colza, palma y girasol alto oleico.

5

Se ha evaluado también la estabilidad del biodiesel procedente del aceite de colza frente a la oxidación en presencia de cobre. Los metales actúan como catalizadores de la auto-oxidación de los ésteres alcohólicos. Numerosas publicaciones han concluido que el cobre es uno de los metales cuyo efecto pro-oxidante es más fuerte. Los antioxidantes tanto sintéticos como naturales pueden inhibir la oxidación en presencia de metales. El ácido cítrico puede formar complejos con los iones metálicos, por lo tanto, su presencia aumenta la estabilidad a la oxidación de los ésteres alcohólicos en presencia de cobre.

10

15

#### **Modo de realización de la invención**

La presente invención se hará más clara a partir de la consideración de los siguientes ejemplos que se exponen para ilustrar adicionalmente los principios de la invención y no pretenden, de ninguna manera, ser limitativos de su alcance.

20

#### **Ejemplos**

Como materia prima en la presente invención se emplean los aceites de soja, colza, girasol alto oleico y palma cuyas propiedades y composición en ácidos grasos se muestran en la tabla 1. Sin embargo, cualquier otro aceite de origen vegetal y/o grasa animal podría dar resultados análogos a los que se describen a continuación.

25

30

35

Tabla 1

Propiedad	Soja	Colza	Girasol Alto Oleico	Palma
Acidez (mg KOH/g)	0,18	0,17	0,24	0,17
Índice de Yodo (gI <sub>2</sub> /100g)	134	104	91	56
Índice de peróxidos (meq/kg)	1,1	3,0	2,5	4,1
Estabilidad a la oxidación (h)	7	9	10	25
Composición (p/p. %)	Soja	Colza	Girasol Alto Oleico	Palma
Mirístico <i>C14:0</i>	0,3	0,1	0,0	2,5
Palmítico <i>C16:0</i>	10,9	5,1	3,5	40,8
Palmitoleico <i>C16:1</i>	0,0	0,0	0,1	0,0
Esteárico <i>C18:0</i>	3,2	2,1	3,1	3,6
Oleico <i>C18:1</i>	24,0	57,9	82,7	45,2
Linoleico <i>C18:2</i>	54,5	24,7	9,0	7,9
Linolénico <i>C18:3</i>	6,8	7,9	0,1	0,0
Aráquico <i>C20:0</i>	0,1	0,2	0,3	0,0
Gadoleico <i>C20:1</i>	0,0	1,0	0,3	0,0
Behénico <i>C22:0</i>	0,0	0,0	0,8	0,0
Erúcido <i>C22:1</i>	0,0	0,2	0,0	0,0
Lignocérico <i>C24:0</i>	0,0	0,0	0,2	0,0
Saturados	14,5	7,5	7,9	46,9
Monoinsaturados	24,0	59,1	83,1	45,2
Polininsaturados (2,3)	61,3	32,6	9,1	7,9

En los ejemplos 1 y 2, como comparación se muestran la influencia del agente usado en el lavado (agua y disolución cítrica) en las propiedades del biodiesel.

#### Ejemplo 1

En este ejemplo se muestra la preparación de ésteres alcohólicos de ácido graso a partir de triglicéridos del aceite de colza refinado, usando el agua como agente el lavado.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 2000 ml equipado con un sistema de agitación, con un control de temperatura y un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el metanol con una relación molar 1:6 y una concentración inicial de catalizador del 1% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 60°C y la velocidad de agitación es de 600 r.p.m. El tiempo

total de la reacción es de 60 minutos con una decantación intermedia y otra al final de la reacción para la eliminación de la fase glicerol. A continuación, se procede al lavado de la fase metiléster para la eliminación de las impurezas con agua como agente de lavado en una columna en contracorriente. El volumen de agua necesario para la purificación del biodiesel es de 1,5 veces el volumen inicial. La conversión de los triglicéridos en esteres alquílicos, determinada mediante cromatografía de gases, es superior al 98,5%.

### Ejemplo 2

10

En este ejemplo se muestra la preparación de ésteres de ácido grasos a partir de triglicéridos del aceite de colza refinado, usando una disolución cítrica de como agente el lavado.

15

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 2000 ml equipado con un sistema de agitación, con un control de temperatura y un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el metanol en una relación molar 1:6 y una concentración inicial de catalizador del 1% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 60°C y la velocidad de agitación es de 600 r.p.m. El tiempo total de la reacción es de 60 minutos con una decantación intermedia y otra al final de la reacción para la eliminación de la fase glicerol. A continuación, se procede al lavado de la fase metiléster para la eliminación de las impurezas con una disolución c al 2% como agente de lavado en una columna en contracorriente. El volumen de la disolución cítrica necesario para la purificación del biodiesel es de 0,75 veces el volumen inicial. La conversión de los triglicéridos en esteres alquílicos, determinada mediante cromatografía de gases, es superior al 98,5%.

20

25

30

El biodiesel obtenido en el ejemplo 1 y 2 se caracteriza para determinar sus propiedades más relevantes y evaluar las diferencias producidas en función del agente de lavado. En la tabla 2 se recogen los resultados de los análisis para el biodiesel procedente del aceite de colza.

35

**Tabla 2**

	Propiedades	Método	Límites		Agua	Disolución cítrica
			Min.	Max.		
5	Contenido en Éster (% peso)	EN14103	96.5		>98,5	>98,5
	Acidez(mg KOH/g)	EN14104		0.5	0.13	0.18
	Índice de Yodo(gI <sub>2</sub> /100g)	EN14111		120 <sup>a</sup>	113	114
	POFF (°C)	EN 116	-10 <sup>b</sup>	0	-13	-13
10	Estabilidad a la oxidación (h)	EN14112	6.0		4.6	8.1
	Viscosidad (cSt)	ENISO 3104	3.5	5.0	4.7	4.6

<sup>a</sup>Modificado por el RD 61/2006, siendo el límite máximo en España 140

<sup>b</sup>En función de clima y país. En España se exige un máximo de 0°C en verano (1 de abril a 30 de septiembre) y de -10 °C en invierno (1 de octubre a 31 de Marzo)

15

20

25

Como puede observarse en la tabla 2, cuando el lavado se realiza con una disolución cítrica, la muestra de biodiesel de aceite de colza aumenta su estabilidad, encontrándose por encima de las 6 horas fijadas por la norma EN14214. Concretamente, el lavado con agua resulta en una estabilidad a la oxidación de 4,6 horas frente a 8,1 horas si el lavado se realizara con una disolución cítrica. El resto de las propiedades del biocombustible permanecen constantes a excepción de la viscosidad y la acidez que sufren ligeras modificaciones resultantes del lavado cítrica, aunque sus valores están dentro de los límites especificados por la norma EN14214.

### Ejemplo 3

30

En el ejemplo 3 la reacción de transesterificación transcurre de forma análoga que en los ejemplos 1 y 2, salvo que la etapa de lavado, tanto con agua como con disolución cítrica, se realiza en tanque agitado en vez de en columna.

35

Ejemplo 4

En este ejemplo se muestra la influencia del agente de lavado sobre la estabilidad a la oxidación del biodiesel en presencia de un metal (Cobre). Las muestras usadas para llevar a cabo el análisis de la estabilidad de oxidación son las mencionadas en los ejemplos 1 y 2 (biodiesel de aceite de colza lavado con agua y con una disolución cítrica, respectivamente). Se añadieron al biodiesel trazas de cobre (67 ppm) para su análisis en el equipo Rancimat. Los resultados de los análisis efectuados en presencia y en ausencia de cobre se recogen en la tabla siguiente:

**Tabla 3**

Biodiesel de aceite de colza	Sin cobre	Con cobre (67 ppm)
Lavado con agua	4.6 horas	2.0 horas
Lavado con disolución cítrica al 2%	8.1 horas	7.9 horas

Como se puede apreciar la tabla 3, el lavado con disolución cítrica comparado con el lavado con agua, resulta en una inhibición del efecto catalítico sobre la oxidación del biodiesel; debido al carácter quelante del ácido cítrico.

La metodología descrita en los ejemplos 1 y 2 para el biodiesel de aceite de colza se repitió empleando como materia prima aceite de soja, aceite de palma y aceite de girasol alto oleico dando lugar a biodiesel con las siguientes propiedades.

Tabla 4

		AGENTE DE LAVADO										
		Agua destilada					Disolución Cítrica					
Propiedad	Método	Límites		Soja	Colza	Girasol	Palma	Soja	Colza	Girasol	Palma	
		Min.	Max.									
5	Contenido en Éster (wt. %)	EN 14103	96.5		> 97	> 97	> 97	> 97	> 97	> 97	> 97	
10	Acidez (mg KOH/g)	EN 14104		0.5	0.16	0.13	0.14	0.15	0.34	0.18	0.21	0.20
	Índice de Yodo (gI <sub>2</sub> /100g)	EN 14111		120 <sup>a</sup>	130	113	87	51	130	114	87	51
	POFF °C	EN 116	-10 <sup>b</sup>	0	-4	-13	-4	14	-4	-13	-4	14
	Estabilidad Oxidación (h)	EN 14112	6.0		2.9	4.6	5.1	8.1	6.0	8.1	14.4	24.5
15	Viscosidad (cSt)	EN ISO 3104	3.5	5.0	4.8	4.7	4.8	4.9	4.8	4.6	4.9	4.9

<sup>a</sup>Modificado por el RD 61/2006, siendo el límite máximo en España 140

<sup>b</sup>En función de clima y país. En España se exige un máximo de 0°C en verano (1 de abril a 30 de septiembre) y de -10 °C en invierno (1 de octubre a 31 de Marzo)

De forma análoga al caso descrito en los ejemplos 1 y 2 la estabilidad a la oxidación de los metilésteres obtenidos a partir de aceite de soja, colza, palma y girasol alto oleico se incrementa como resultado del uso de la disolución cítrica en el proceso de lavado del biodiesel. Además, el resto de propiedades especificadas por la normativa UNE EN 14214 no se ven alteradas de forma significativa.

25

30

35

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos obtenidos por transesterificación catalítica de aceites vegetales y/o grasas animales con alcoholes de bajo peso molecular para uso como combustible según la norma EN14214/2003, caracterizado porque el lavado se realiza con disolución acidulada con ácido cítrico de concentración comprendida entre 0,5-3% y no es necesario
- 10 añadir antioxidantes.
2. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicación 1, donde la concentración de ácido cítrico es del 2%.
- 15 3. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicación 1, donde el lavado se realiza a una temperatura entre 25 y 50°C.
4. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según
- 20 reivindicación 1, donde el lavado se puede realizar en tanque agitado o en columna.
5. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicación 3, donde el lavado se realiza en columna en contracorriente o en
- 25 paralelo.
6. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicaciones 1 a 3, donde el lavado se realiza en columna utilizando un volumen de disolución cítrica de lavado de 0,75 veces el volumen inicial.

30

35

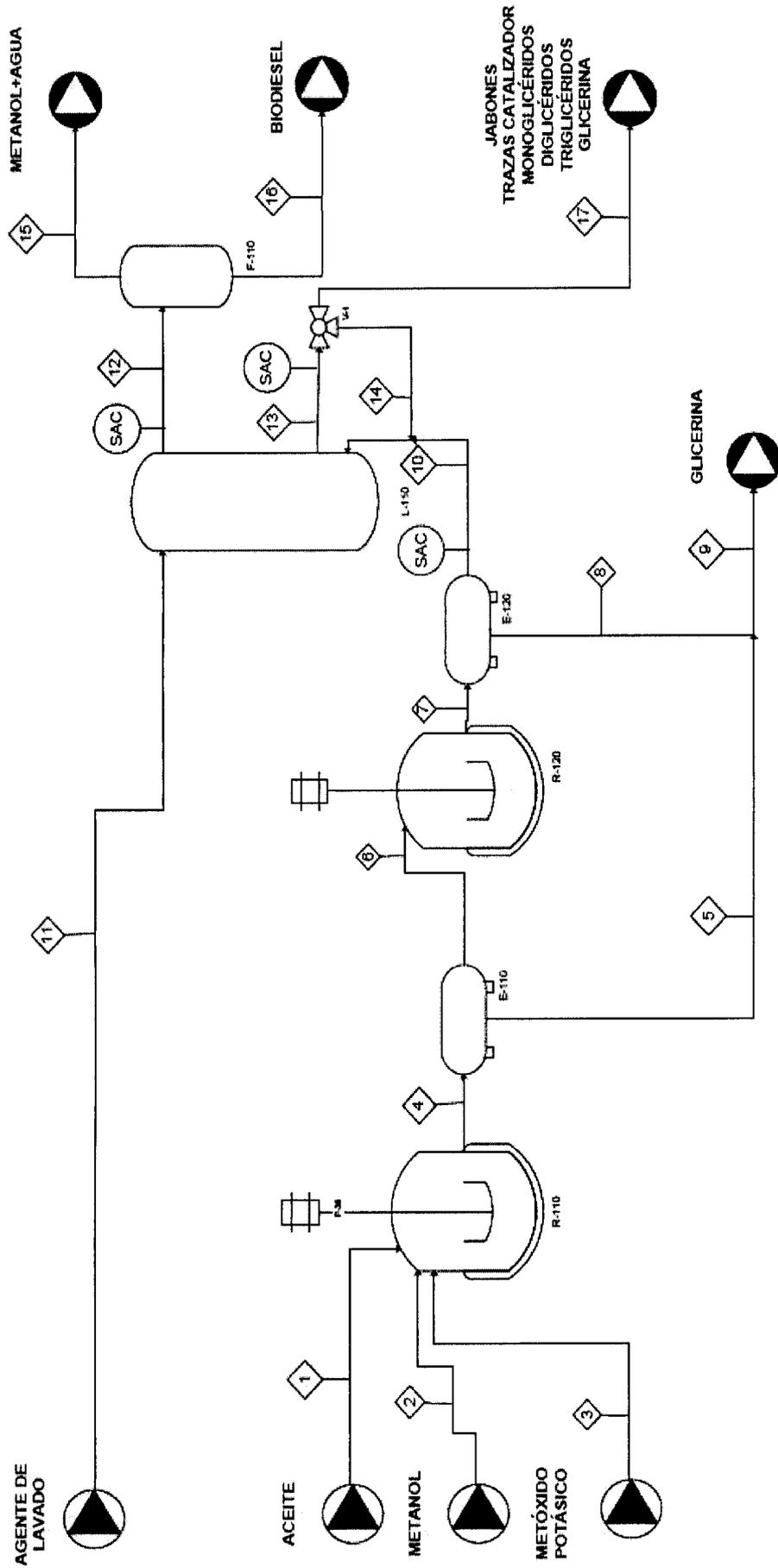


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso con lavado en columna en contracorriente

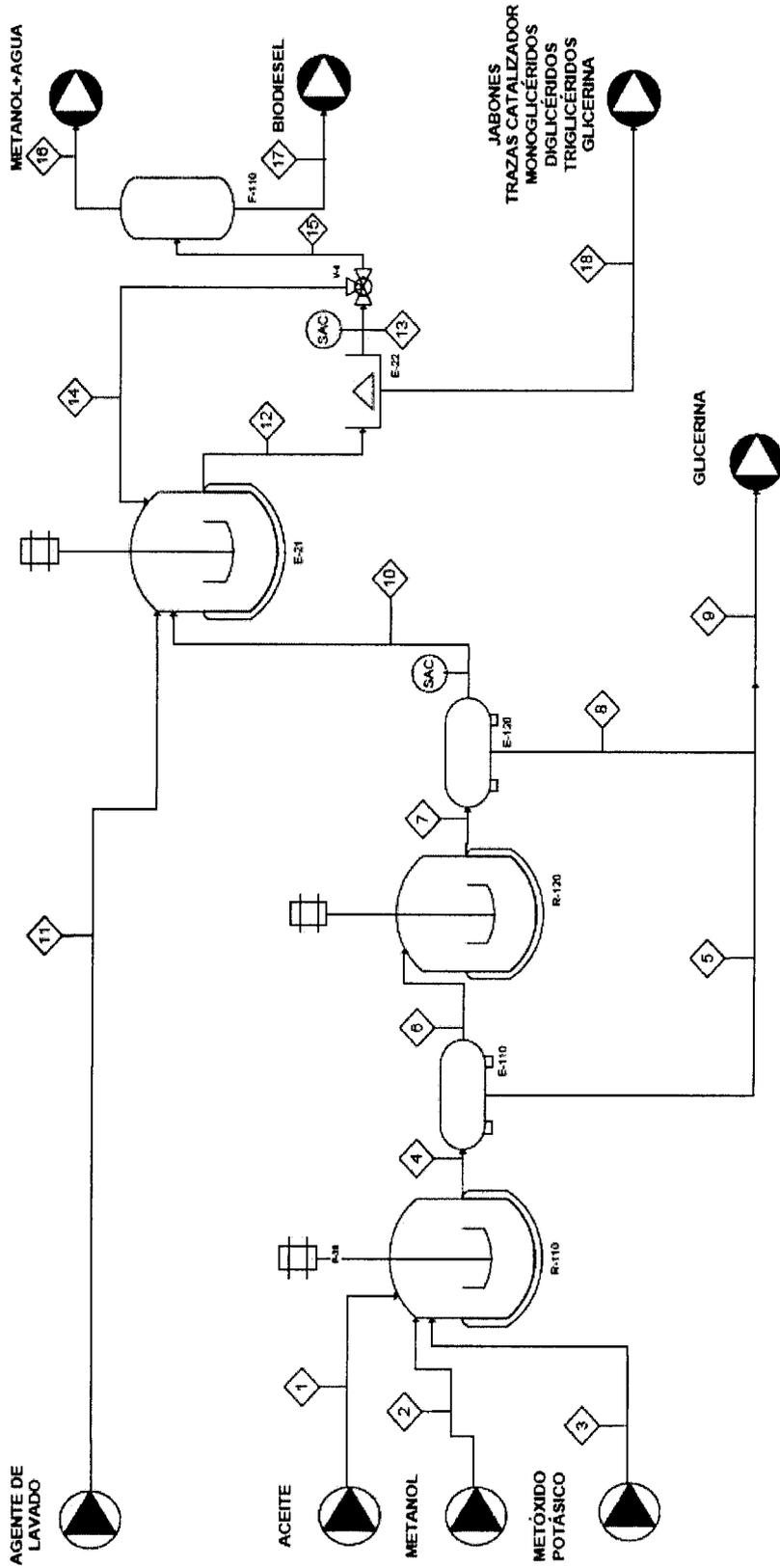


Figura 2: Diagrama de flujo del proceso con lavado en tanque



- ②1 N.º solicitud: 201201085  
②2 Fecha de presentación de la solicitud: 30.10.2012  
③2 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	L. CANOIRA, et al. 11.06.2009, "Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties", Renewable Energy 35 (2010) 208-217, resumen y punto 2.3.	1,2,5-9
Y		3-4
X	P. CASTRO, et al. 2007, "Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú", Soluciones Prácticas – ITDG, ISBN N° 978-9972-47-139-0, [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/Biocomustibles/Otros/Proceso%20de%20Produccion%20de%20Biodiesel%20(Modelo%20de%20Peru).pdf">http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/Biocomustibles/Otros/Proceso%20de%20Produccion%20de%20Biodiesel%20(Modelo%20de%20Peru).pdf</a> >, punto 5.1.3.	1,2,5-9
Y		3-4
X	A. RIBEIRO, et al. "Influence of Free Fatty Acid Content in Biodiesel Production on Non-Edible Oils", [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/14980/1/INFLUENCE%20OF%20FREE%20FATTY%20ACID%20CONTENT%20IN%20BIODIESEL%20PRODUCTION%20ON%20NON-EDIBLE%20OILS.pdf">http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/14980/1/INFLUENCE%20OF%20FREE%20FATTY%20ACID%20CONTENT%20IN%20BIODIESEL%20PRODUCTION%20ON%20NON-EDIBLE%20OILS.pdf</a> >, punto "Experimental Procedure" y fig. 2.	1,2,5-9
Y		3-4
X	J.R. RODRÍGUEZ "Producción y evaluación de biodiésel a partir de aceite de girasol (Heliantus annuus) de desecho del comedor estudiantil de Zamorano.", [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/779/1/T2307.pdf">http://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/779/1/T2307.pdf</a> >, apartado 3.4.4.	1,2,5-9
Y		3-4
X	E. A. BARRIGA "Diseño del Módulo de Transesterificación de una Planta Piloto para Producción de Biodiésel a partir de Aceites Usados de Cocina", [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/123456789/1021/BARRIGA_MORENO_EDUARDO_TRANSESTERIFICACION_BIODIESEL_ACEITES.pdf?sequence=1">http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/123456789/1021/BARRIGA_MORENO_EDUARDO_TRANSESTERIFICACION_BIODIESEL_ACEITES.pdf?sequence=1</a> >, apartado 2.1.3.	1,2,5-9
Y		3-4

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  
29.01.2014

Examinador  
I. González Balseyro

Página  
1/5



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201201085

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 30.10.2012

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	WO 2008091944 A2 (BEST EN INC et al.) 31.07.2008, párrafos [0095-0096].	3-4

**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 n.º:

**Fecha de realización del informe**  
29.01.2014

**Examinador**  
I. González Balseyro

**Página**  
2/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J14/00** (2006.01)

**C07C67/02** (2006.01)

**C10L1/02** (2006.01)

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

C07C, C11C, B01J, C10L

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, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.01.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3-4	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1, 2, 5-9	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-9	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	L. CANOIRA, et al.	11.06.2009
D02	P. CASTRO, et al. 2007, "Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú", Soluciones Prácticas – ITDG, ISBN N° 978-9972-47-139-0	2007
D03	A. RIBEIRO, et al. "Influence of Free Fatty Acid Content in Biodiesel Production on Non-Edible Oils".	12.09.2011
D04	J.R. RODRÍGUEZ "Producción y evaluación de biodiesel a partir de aceite de girasol ( <i>Heliantus annuus</i> ) de desecho del comedor estudiantil de Zamorano."	dic 2006
D05	E. A. BARRIGA "Diseño del Módulo de Transesterificación de una Planta Piloto para Producción de Biodiesel a partir de Aceites Usados de Cocina".	sep 2011
D06	WO 2008091944 A2 (BEST EN INC et al.)	31.07.2008

**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 purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con una disolución acidulada.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante transesterificación de aceite de ricino donde dicho éster es purificado mediante un lavado con una solución de ácido cítrico al 1% en peso o bien utilizando un adsorbente. (Ver resumen y punto 2.3).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales o grasas animales donde el biodiesel obtenido es sometido a un lavado con agua acidulada con ácido cítrico o ácido fosfórico. (Ver punto 5.1.3.).

El documento D03 divulga un proceso de obtención de biodiesel a partir de grasa animal o de aceite usado manteniendo agitación y una temperatura de 60°C durante la reacción, donde el biodiesel obtenido se purifica con un lavado con una solución de ácido cítrico al 0,4%. (Ver punto "Experimental Procedure" y fig. 2).

El documento D04 divulga procesos de obtención de biodiesel a partir de aceite de desecho y a partir de aceite nuevo donde el biodiesel producto es lavado con una solución de ácido cítrico al 0,05%. (Ver apartado 3.4.4.).

El documento D05 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel a partir de aceite usado teniendo lugar la reacción de transesterificación a 60°C con una relación aceite / metanol de 1:6, donde el biodiesel obtenido es lavado con agua acidulada, bien con ácido fosfórico, bien con ácido cítrico, para la eliminación de impurezas. (Ver apartado 2.1.3.).

Por tanto, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1-2, 5-9 de la solicitud no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01-D05. (Art. 6.1 LP).

Respecto a las reivindicaciones 3 y 4, aunque los documentos D01-D05 no divulgan explícitamente el equipo en el que se lleva a cabo el lavado del biodiesel, reconociéndose por lo tanto novedad, se considera que carece de actividad inventiva ya que resulta de una selección arbitraria dentro de los posibles equipos para llevar a cabo dicha operación, los cuales son conocidos en el estado de la técnica (ver párrafos [0095-0096] del documento D06 del IET), por lo que sería evidente para un experto en la materia la utilización de una columna o un tanque para llevar a cabo el lavado del biodiesel en cualquiera de los procesos divulgados en los documento D01 a D05 obteniéndose así el objeto de las reivindicaciones 3 y 4 de la invención.

En vista de lo anterior, las reivindicaciones dependientes 3 y 4 carecen de actividad inventiva según lo establecido en el Artículo 8.1 de la Ley de Patentes.