

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 461**

51 Int. Cl.:

C11C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2010 E 10744530 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2464715**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de biodiésel mediante transesterificación ácida así como el uso de un ácido sulfónico como catalizador en la preparación de biodiesel**

30 Prioridad:

14.08.2009 DE 102009037579

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.12.2014

73 Titular/es:

**INACHEM GMBH (100.0%)
Engstenberger Höhe 10
51519 Odenthal , DE**

72 Inventor/es:

**BÖGER, UWE;
BECHER, UWE y
INGENDOH, AXEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 524 461 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 para la preparación de biodiésel mediante transesterificación ácida así como el uso de un ácido sulfónico como catalizador en la preparación de biodiesel.

5 La presente invención se refiere a la preparación de biodiésel usando un ácido sulfónico orgánico alifático como catalizador para una reacción de transesterificación de aceites vegetales para dar biodiésel, en el que no se producen reacciones secundarias.

El biodiésel o éster alquílico de ácido graso, en particular éster metílico de ácido graso se usa en medida creciente como una alternativa al combustible diésel convencional. Se ha establecido como combustible renovable y neutro con CO₂ de la primera generación.

10 La preparación se realiza casi exclusivamente mediante transesterificación de aceites vegetales tales como por ejemplo aceites de palma, aceite de colza, aceite de soja o aceite de girasol (glicéridos de ácido graso) con metanol para dar ésteres metílicos o etílicos de ácido graso mediante catálisis de bases tales como NaOH, KOH; metilato de sodio o de potasio.

15 Ciertos inconvenientes de la transesterificación alcalina son sin embargo por un lado la alta acumulación de sales, dado que las cantidades catalíticas de base (el 1-5 % en peso) deben neutralizarse con ácidos inorgánicos antes de la eliminación de residuos. La fase de glicerina está cargada con estas sales como producto secundario y debe purificarse por ejemplo mediante destilación. El agua y/o ácido graso libre deben eliminarse antes de la transesterificación de manera costosa, dado que esto conduce a la formación de jabones que interfiere en el procedimiento. El catalizador se ha perdido mediante la neutralización y no puede reciclarse. También resulta
20 claramente peor la preparación de los ésteres etílicos (por ejemplo con bioetanol) según la transesterificación alcalina.

25 En baja extensión se prepara biodiésel también mediante transesterificación ácida, usándose hasta ahora en la práctica únicamente ácidos fuertes inorgánicos tales como ácidos minerales. Debido a ello pueden evitarse parcialmente los problemas de la transesterificación alcalina, sin embargo simultáneamente tiene la transesterificación con ácidos minerales inorgánicos los siguientes inconvenientes de procedimiento: el ácido sulfúrico actúa no sólo de manera catalítica ácida sino que a las temperaturas más altas necesarias también de manera sulfonante y deshidratante, de modo que los ácidos grasos se sulfonan parcialmente y a temperaturas más altas se carbonizan mediante deshidratación.

30 El ácido clorhídrico requiere materiales costosos en la instalación de procesamiento debido a la tendencia a la corrosión y además es considerable la reacción secundaria de la formación de clorometano a partir del metanol.

Otros ácidos tales como ácido fosfórico, ácido nítrico se prohíben por seguridad y motivos medioambientales.

35 El documento WO 2008/092207 da a conocer ácidos grasos vegetales de éster del salvado de arroz, que pueden prepararse mediante transesterificación de salvado de arroz con alcoholes alquílicos de bajo peso molecular tales como por ejemplo metanol o etanol con la acción de ácidos sulfónicos tales como por ejemplo ácido metanosulfónico. Estos ésteres pueden usarse en biodiésel.

El documento DE 199 08 978 se refiere a un procedimiento continuo, con cuya ayuda se realiza al mismo tiempo la esterificación de ácidos grasos libres y la transesterificación de triglicéridos con metanol para dar ésteres metílicos a presión normal y temperaturas de 50 °C a 89 °C. Como catalizadores se han dado a conocer allí distintos ácidos alquil-, aril- o alquilarilsulfónicos. También estos ésteres pueden usarse como biodiésel.

40 El documento AN 2008-619256 (CR 2007-0104040) da a conocer un procedimiento para la preparación de biodiésel, en el que se hacen reaccionar aceites con alcoholes en presencia de ácidos alquilsulfónicos con 5 a 25 átomos de carbono.

45 El documento AN 2009-M81923 (CN 101 503 628) da a conocer un procedimiento para la preparación de biodiésel mediante reacción de transesterificación de un aceite vegetal con metanol con la acción de una sal de tierras raras del ácido trifluorometanosulfónico a una temperatura de 40 °C a 100 °C.

Por tanto el objetivo de la presente invención era encontrar un nuevo procedimiento para la preparación de biodiésel, que ya no presentara los inconvenientes mencionados del estado de la técnica previo y en particular estuviera esencialmente libre de reacciones secundarias.

50 Se encontró ahora sorprendentemente que los inconvenientes mencionados de los ácidos minerales en la transesterificación ácida pueden evitarse completamente y al mismo tiempo ya no se producen los inconvenientes

de una transesterificación alcalina cuando se usa como catalizador ácido un ácido sulfónico orgánico.

Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de biodiésel (éster alquílico de ácido graso) mediante transesterificación ácida de un aceite con un alcohol, en el que el alcohol es metanol y/o etanol y en el que se usa ácido metanosulfónico como catalizador, caracterizado por que se calientan el aceite natural, el alcohol y el ácido metanosulfónico en un autoclave cerrado hasta una temperatura entre 100 °C y 130 °C.

Se prefiere especialmente el uso de alcoholes con un contenido en agua de hasta el 5 % en peso de agua en el alcohol (5 % g/g). Sorprendentemente, la presencia de agua en la transesterificación no conduce a un rendimiento más bajo de biodiésel.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se esterifica y se transesterifica un aceite natural en condiciones ácidas. Por aceites naturales se entiende a este respecto aceites vegetales tales como aceite de colza, aceite de soja, aceites de palma u otros aceites vegetales sin embargo también aceites para cocinar usados, por ejemplo de la preparación de alimentos, y grasas animales. Químicamente en caso de estos aceites naturales se trata de glicéridos de ácido graso. Preferentemente se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención aceites vegetales. A este respecto se prefieren especialmente aceites vegetales tales como aceite de colza y aceite de soja. Se prefieren especialmente aceites de grasas usadas, así como aceites animales, que contienen naturalmente una alta proporción de ácidos grasos libres.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa ácido metanosulfónico. Habitualmente se usa a este respecto ácido metanosulfónico con un contenido en ácido metanosulfónico mayor del 98 % en peso. Sin embargo también es posible ácido metanosulfónico como destilado azeotrópico con un contenido de aproximadamente el 70 % en peso de ácido metanosulfónico.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de modo que se disponen el aceite natural, por ejemplo aceite de colza o aceite de soja, y el alcohol, por ejemplo metanol o etanol, y el ácido sulfónico alifático de la fórmula mencionada, se cierra el autoclave y se calienta hasta una temperatura entre 100 y 130 grados Celsius, de manera especialmente preferente entre 110 y 125 grados Celsius. Mediante el calentamiento se ajusta en el autoclave una presión elevada, habitualmente en el intervalo de 1,5 a 4,5 bar. La disolución de reacción se agita entonces a esta temperatura durante un periodo de aproximadamente 80 a 120 minutos. A continuación se separa por destilación el alcohol en exceso, se separan las fases de la disolución de reacción y se lava la fase de biodiésel con agua. De la fase de biodiésel se separa entonces el agua residual, por ejemplo mediante destilación (destilación estabilizadora). Habitualmente se obtiene con el procedimiento de acuerdo con la invención biodiésel con un rendimiento de más del 90 %.

A diferencia de los actuales procedimientos del estado de la técnica no se obtiene según el procedimiento de acuerdo con la invención ninguna acumulación alta indeseada de sales, tal como se produce por ejemplo en la transesterificación alcalina y pueden evitarse también las reacciones secundarias indeseadas, tal como se observan en la transesterificación ácida con ácidos minerales según el estado de la técnica (por ejemplo sulfonación parcial de los ácidos grasos usando ácidos sulfúricos; formación de clorometano en caso de ácido clorhídrico). Además pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención aceites vegetales con contenido en agua más alto y proporciones de ácidos grasos libres. La formación de jabón indeseada se evita debido a la transesterificación ácida. Con las condiciones de procedimiento no se observa la producción de acroleína a partir de la glicerina. Igualmente, el contenido en agua de la mezcla de reacción puede ascender a hasta el 5 %, sin que se produzcan pérdidas de rendimiento, siendo igual si el agua se introduce con el aceite, el ácido catalizador o los alcoholes.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención, sin que se limite ésta sin embargo en su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Preparación de biodiésel (éster metílico de ácido graso) a partir de aceite de colza con ácido metanosulfónico al 99 % como catalizador

En un autoclave Emaile de 1,3 l se dispusieron 600 g de aceite de colza, 130,4 g de metanol y 12,1 g de ácido metanosulfónico (99 %). El autoclave se cerró y se calentó hasta 110 °C. A este respecto se ajustó una presión de 3,6 bar. Se agitó posteriormente durante 100 minutos a 110 °C. Se separó por destilación el metanol en exceso, se separaron las fases y se lavó la fase de biodiésel 2* con 100 ml de agua. El agua residual se separó mediante destilación estabilizadora corta y quedaron 599 g de biodiésel con un grado de conversión del 96,6 % (HPLC; % en peso), lo que corresponde a un rendimiento del 96 % de la teoría.

Ejemplo 2:

Preparación de biodiésel (éster metílico de ácido graso) a partir de aceite de soja con ácido metanosulfónico al 99 % como catalizador

5 En un autoclave Emaile de 1,3 l se dispusieron 600 g de aceite de soja, 130,4 g de metanol y 12,1 g de ácido metanosulfónico (99 %). El autoclave se cerró y se calentó hasta 120 °C. A este respecto se ajustó una presión de 4,2 bar. Se agitó posteriormente durante 120 minutos a 120 °C. Se separó por destilación el metanol en exceso, se separaron las fases y se lavó la fase de biodiésel 2* con 100 ml de agua. El agua residual se separó mediante destilación estabilizadora corta y quedaron 595 g de biodiésel con un grado de conversión del 93,6 % (HPLC; % en peso), lo que corresponde a un rendimiento del 92 % de la teoría.

10 **Ejemplo 3:**

Preparación de biodiésel (éster metílico de ácido graso) a partir de aceite de soja con ácido metanosulfónico al 70 % (azeótropo) como catalizador

15 En un autoclave Emaile de 1,3 l se dispusieron 600 g de aceite de soja, 130,4 g de metanol y 17,1 g de ácido metanosulfónico (70 %). El autoclave se cerró y se calentó hasta 120 °C. A este respecto se ajustó una presión de 4,2 bar. Se agitó posteriormente durante 240 minutos a 120 °C. Se separó por destilación el metanol en exceso, se separaron las fases y se lavó la fase de biodiésel 2* con 100 ml de agua. El agua residual se separó mediante destilación estabilizadora corta y quedaron 590 g de biodiésel con un grado de conversión del 96,9 % (HPLC; % en peso), lo que corresponde a un rendimiento del 94 % de la teoría.

Ejemplo 4:20 **Preparación de biodiésel (éster etílico de ácido graso) a partir de aceite de colza con ácido metanosulfónico al 99 % como catalizador y etanol**

25 En un autoclave Emaile de 1,3 l se dispusieron 600 g de aceite de colza, 187,5 g de etanol y 12,1 g de ácido metanosulfónico (99 %). El autoclave se cerró y se calentó hasta 110 °C. A este respecto se ajustó una presión de 1,6 bar. Se agitó posteriormente durante 100 minutos a 110 °C. Se separó por destilación el etanol en exceso, se separaron las fases y se lavó la fase de biodiésel 2* con 100 ml de agua. El agua residual se separó mediante destilación estabilizadora corta y quedaron 615 g de biodiésel con un grado de conversión del 97,6 % (HPLC; % en peso), lo que corresponde a un rendimiento del 95 % de la teoría.

Ejemplo 5:

30 Preparación de biodiésel (éster metílico de ácido graso) a partir de aceite de colza con el 10 % de ácido graso libre con ácido metanosulfónico al 99 % como catalizador

35 En un autoclave Emaile de 1,3 l se dispusieron 540 g de aceite de colza, 60 g de ácido oleico, 141,9 g de metanol y 10,9 g de ácido metanosulfónico (99 %). El autoclave se cerró y se calentó hasta 120 °C. A este respecto se ajustó una presión de 3,8 bar. Se agitó posteriormente durante 100 minutos a 120 °C. Se separó por destilación el metanol en exceso, se separaron las fases y se lavó la fase de biodiésel 2* con 100 ml de agua. El agua residual se separó mediante destilación estabilizadora corta y quedaron 600,7 g de biodiésel con un grado de conversión del 96,8 % (HPLC; % en peso), lo que corresponde a un rendimiento del 97 % de la teoría.

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo):

Preparación de biodiésel (éster metílico de ácido graso) a partir de aceite de soja con ácido perfluorobutansulfónico como catalizador

40 En un autoclave Emaile de 1,3 l se dispusieron 140 g de aceite de soja, 30,5 g de metanol y 2,8 g de ácido perfluorobutansulfónico. El autoclave se cerró y se calentó hasta 120 °C. A este respecto se ajustó una presión de 4,0 bar. Se agita posteriormente durante 360 minutos a 120 °C. Se separó por destilación el metanol en exceso, se separaron las fases, se lavó la fase de biodiésel 2* con 30 ml de agua. El agua residual se separó mediante destilación estabilizadora corta y quedaron 94,5 g de biodiésel con un grado de conversión del 93,6 % (HPLC; % en peso), lo que corresponde a un rendimiento del 88,5 % de la teoría.

45

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de biodiésel (éster alquílico de ácido graso) mediante transesterificación ácida de un aceite natural con un alcohol, en el que el alcohol es metanol y/o etanol, en el que se usa ácido metanosulfónico como catalizador, **caracterizado por que** se calientan el aceite natural, el alcohol y el ácido metanosulfónico en un autoclave cerrado hasta una temperatura entre 100 y 130 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el ácido metanosulfónico presenta un contenido mayor del 98 % en peso o es un destilado azeotrópico de ácido metanosulfónico con un contenido superior al 70 % en peso.
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el aceite natural es un aceite vegetal.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** el aceite vegetal es aceite de soja o aceite de colza.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** el aceite natural es una grasa animal o una grasa usada.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el metanol y el etanol contienen hasta el 5 % en peso de agua.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el contenido en agua de la mezcla de reacción puede ascender a hasta el 5 %, siendo igual si el agua se introduce con el aceite, el ácido catalizador o los alcoholes.