

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 182**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/02** (2006.01)

**B01J 23/02** (2006.01)

**C04B 28/04** (2006.01)

**C07C 67/03** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.10.2008 PCT/US2008/012309**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2017 WO09058324**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.10.2008 E 08844882 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2017 EP 2205354**

54 Título: **Método para la producción de biodiésel**

30 Prioridad:

**30.10.2007 US 983875 P**  
**16.05.2008 US 121918**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.10.2017**

73 Titular/es:

**IOWA STATE UNIVERSITY RESEARCH  
FOUNDATION, INC. (50.0%)  
1805 Collaboration Place, Suite 2100  
Ames, IA 50010, US y  
Pinnavaia, Thomas (50.0%)**

72 Inventor/es:

**LIN, VICTOR SHANG-YI;  
CAI, YANG;  
KERN, CARLA;  
DULEBOHN, JOEL I. y  
NIEWEG, JENNIFER A.**

74 Agente/Representante:

**ZUAZO ARALUZE, Alexander**

ES 2 638 182 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).

**MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL****DESCRIPCIÓN****5 Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la preparación de ésteres alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos usando un sistema de catalizador sólido, por ejemplo para la producción de biodiésel.

**10 Antecedentes de la invención**

El biodiésel está convirtiéndose en un combustible diésel no tóxico, biodegradable cada vez más útil (Ma y Hanna, Bioresource Technology 1999, 70, 1-15). Los ejemplos de biodiésel incluyen diésel de soja (sojato de metilo), éster metílico de colza y diversos ésteres metílicos de grasa animal y vegetal. Se han aceptado recientemente ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) de biodiésel como alternativa viable a disolventes derivados de petróleo tradicionales que son una preocupación ambiental y se encuentran a presión legislativa para que se reemplacen por sustitutos biodegradables que dan como resultado un impacto ambiental reducido. Aunque el interés en el biodiésel está aumentando rápidamente, el procedimiento mediante el cual se sintetiza no ha cambiado sustancialmente en los últimos años.

El diésel de soja se prepara actualmente de manera comercial mediante un procedimiento que requiere mucha mano de obra y de alto consumo energético en el que el aceite de soja se hace reaccionar con metanol a temperatura elevada (a menudo 140-150°F), y a menudo a presión elevada, en presencia de metóxido de sodio como catalizador homogéneo. Este procedimiento se denomina "transesterificación". El aislamiento del sojato de metilo deseado del catalizador altamente cáustico (tóxico) y otros productos, tales como glicerol, implica un procedimiento de neutralización preciso con ácidos fuertes, tales como ácido clorhídrico (HCl), y lavados minuciosos con agua para retirar la sal de cloruro de sodio (NaCl) resultante. Además, el glicerol debe separarse de la sal de cloruro de sodio mediante destilación a vacío. Debido a que el glicerol tiene un punto de ebullición significativamente alto, la destilación se convierte en una operación costosa y de alto consumo energético (véanse Bender, M., Bioresource Technology 1999, 70, 81; Diasakou *et al.*, Fuel 1998, 77, 1297; Ogoshi y Miyawaki, J. Am. Oil Chem. Soc. 1985, 62, 331; Suppes *et al.*, J. Am. Oil Chem. Soc. 2001, 78, 139).

Los procedimientos de preparación de biodiésel actuales no permiten que se recicle el catalizador, debido a la alta solubilidad de metóxido de sodio en metanol. Adicionalmente, los materiales y la mano de obra requeridos para la neutralización, separación y retirada del catalizador generan preocupaciones económicas y ambientales. Para solventar estos problemas, algunos investigadores a nivel mundial han desarrollado catalizadores sólidos para la transesterificación de aceites en biodiésel. Por ejemplo, se ha demostrado que diversos óxidos de metal básicos, tales como metóxido de magnesio, óxido de calcio, alcóxido de calcio e hidróxido de bario, son catalizadores activos para transesterificación (Gryglewicz, S., Applied Catalysis, A: General 2000, 192 (1), 23-28). Sin embargo, estos catalizadores de base sólidos tienen escasa o ninguna capacidad de recirculación debido al menos en parte a la solubilidad de los óxidos e hidróxidos de metal sólidos en metanol (Gryglewicz, S., Bioresource Technology 1999, 70 (3), 249-253).

El documento EP-A-1380637 (Masahide *et al.*, *Revo International*) se refiere a la transesterificación de grasas o aceites caracterizada por el uso de un catalizador que comprende un óxido de metal compuesto que tiene una estructura de tipo perovskita. Los ejemplos describieron la transesterificación de una mezcla de aceite de colza y aceite de soja comestible con metanol. Un ejemplo que usaba trozos de pastillas de CaTiO<sub>3</sub> fijados en un reactor en el que se alimentaron aceite y metanol generó el 92,1% de éster metílico, mientras que un ejemplo comparativo que usaba Cao generó el 10,0% de éster metílico.

Por consiguiente, existe la necesidad de catalizadores eficaces, económicos y respetuosos con el medio ambiente para la producción de biodiésel que no presenten los problemas de solubilidad, separación y capacidad de recirculación asociados con los catalizadores conocidos actualmente. También existe la necesidad de nuevos métodos para la producción de biodiésel eficaz, económica y respetuosa con el medio ambiente que no presenten los problemas que se asocian con los métodos conocidos actualmente.

**Sumario**

Se ha hallado que el polvo de horno de cemento (CKD, *cement kiln dust*) es un catalizador eficaz, económico y respetuoso con el medio ambiente para la producción de biodiésel. Puede usarse polvo de horno de cal (LKD, *lime kiln dust*) en lugar de, o en combinación con CKD, para proporcionar composiciones de catalizador.

La invención proporciona un método para preparar un éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos, que comprende:

proporcionar polvo de horno de cemento de tamaño de partícula de 0,1-100 μm y peso específico de 2,6-2,8 o polvo de horno de cal de 50 nm a 3 mm de diámetro o longitud o dimensión más grande (dependiendo de la forma) de

100 nm a 2 mm, que tiene un área de superficie de 0,2-10 m<sup>2</sup> por gramo y que contiene hasta el 65 por ciento en masa de átomos de calcio, al menos el 15% en peso de óxido de calcio y que presenta picos de difracción de rayos X de polvo (2θ) a 32, 38 y 53° asignados a CaO;

5 poner en contacto el polvo de horno de cemento o polvo de horno de cal con un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) a una temperatura a o por encima de 20°C y hasta la temperatura de reflujo del alcohol durante un periodo de tiempo suficiente para activar el polvo de horno; y

10 poner en contacto posteriormente un aceite animal o vegetal que contiene glicéridos o grasa de aves de corral con una cantidad eficaz del polvo de horno de cemento o polvo de horno de cal activado y el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) para proporcionar una mezcla de reacción en condiciones tales que el polvo de horno activado cataliza la formación de un éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos derivado de grasa o derivado de aceite animal o derivado de aceite vegetal correspondiente y glicerol.

15 Se halló que la simple combinación de polvo de horno de cemento, metanol y aceite de soja no daba como resultado eficazmente la conversión del aceite de soja en sojato de metilo. Incluso tras calentar esta mezcla durante periodos de tiempo prolongados, el polvo de horno de cemento no catalizó suficientemente la reacción de transesterificación deseada. Sin embargo, se descubrió sorprendentemente que dispersando el polvo de horno en un disolvente alcohólico, tal como metanol, y calentando la mezcla durante un periodo de tiempo suficiente para activar el polvo de  
20 horno proporcionaba un sistema de catalizador de transesterificación robusto y recirculable.

Un sistema de catalizador de esterificación o transesterificación recirculable para su uso en el método anterior incluye polvo de horno y un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), en el que el área de superficie del polvo de horno es de  
25 aproximadamente 0,2 m<sup>2</sup> por gramo a aproximadamente 10 m<sup>2</sup> por gramo, y en el que el polvo de horno se ha activado mediante contacto con el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>). La activación del catalizador puede llevarse a cabo a una temperatura de activación adecuada, tal como por encima de aproximadamente 20°C, por encima de aproximadamente 25°C o por encima de aproximadamente 30°C. Dependiendo del alcohol usado, la temperatura de activación puede ser a aproximadamente la temperatura de reflujo de este alcohol. En algunas realizaciones, la  
30 temperatura puede ser de aproximadamente 65°C, aproximadamente 78°C, aproximadamente 82°C, aproximadamente 97°C o aproximadamente 100°C.

El área de superficie del polvo de horno puede variar dependiendo del tipo seleccionado para el procedimiento de producción. En diversas realizaciones, el área de superficie también puede ser de aproximadamente 0,2 m<sup>2</sup> por  
35 gramo a aproximadamente 10 m<sup>2</sup> por gramo, de aproximadamente 0,3 m<sup>2</sup> por gramo a aproximadamente 10 m<sup>2</sup> por gramo, de aproximadamente 0,5 m<sup>2</sup> por gramo a aproximadamente 5 m<sup>2</sup> por gramo, de aproximadamente 1 m<sup>2</sup> por gramo a aproximadamente 4 m<sup>2</sup> por gramo o de aproximadamente 1 m<sup>2</sup> por gramo a aproximadamente 2 m<sup>2</sup> por gramo. El polvo de horno puede incluir uno o más de óxido de calcio (CaO), calcita (CaCO<sub>3</sub>), anhidrita (CaSO<sub>4</sub>), sodio, potasio, magnesio o cuarzo (SiO<sub>2</sub>). En algunas realizaciones, el polvo de horno contendrá más óxido de calcio que cualquier otro componente de metal alcalinotérreo individual.

40 El polvo de horno puede contener de aproximadamente el 10% en masa a aproximadamente el 65% en masa de átomos de calcio, de aproximadamente el 15% en masa a aproximadamente el 65% en masa de átomos de calcio, de aproximadamente el 20% en masa a aproximadamente el 60% en masa de átomos de calcio o de aproximadamente el 10% en masa a aproximadamente el 50% en masa de átomos de calcio. El polvo de horno  
45 también puede contener aproximadamente el 30-40% en masa de calcio, o aproximadamente el 35% en masa de calcio. El polvo de horno puede contener al menos aproximadamente el 15% en peso, al menos aproximadamente el 30% en peso, al menos aproximadamente el 45% en peso, al menos aproximadamente el 50% en peso o al menos aproximadamente el 55% en peso de óxido de calcio, por ejemplo, o bien antes o bien después de una calcinación, por ejemplo, en su preparación o tras el análisis de la composición. El polvo de horno puede contener hasta  
50 aproximadamente el 95% en peso de óxido de calcio, por ejemplo, o bien antes o bien después de una calcinación, por ejemplo, en su preparación o tras el análisis de la composición. El polvo de horno puede ser un polvo de horno de cemento, un polvo de horno de cal o una combinación de los mismos. Adicionalmente, el polvo de horno puede ser CKD-5, CKD-BP o una combinación de los mismos.

55 El sistema de catalizador puede incluir un ácido sólido, un tamiz molecular o ambos. El ácido pueden ser partículas de óxido mixto de silicato de aluminio mesoporoso ácido. Las partículas de tamiz molecular absorben o adsorben agua. Las partículas de tamiz molecular y ácidos sólidos pueden usarse en cualquier etapa de los métodos, dependiendo de las condiciones del material de partida y las condiciones de procedimiento deseadas.

60 El alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) usado en el sistema de catalizador puede ser metanol o etanol, o un alcohol (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) de cadena lineal o ramificado. El sistema de catalizador puede incluir polvo de horno de cemento, polvo de horno de cal o una combinación de los mismos. El sistema de catalizador puede incluir además un ácido graso o un éster, por ejemplo, uno que se convierta en un biodiésel.

65 Se proporciona un método para preparar un éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos que incluye poner en contacto un aceite con una cantidad eficaz de un polvo de horno y un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) para proporcionar una mezcla de

reacción, en condiciones tales que el polvo de horno cataliza la formación de un éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos correspondiente. El aceite puede ser un aceite vegetal que contiene glicéridos, o un aceite animal que contiene glicéridos, en el que se produce glicerol como subproducto de la transesterificación. El aceite puede ser una materia prima de aceite para cocinar usado, y/o el aceite de materia prima puede incluir además ácidos grasos libres, por ejemplo, de grasas animales, tales como grasa de aves de corral. El método puede llevarse a cabo en un reactor discontinuo, o en un reactor de flujo directo de lecho fijo, por ejemplo, un reactor en columna. El método puede llevarse a cabo en cualquier reactor que pueda proporcionar un contacto suficiente para el aceite, alcohol y catalizador. Los ejemplos incluyen reactores de tanque agitado continuos, bombas de alta cizalladura, tubos de mezcla, reactores de lecho fijo o reactores tubulares. Los recipientes de reacción pueden hacerse funcionar en un procedimiento discontinuo o continuo.

Pueden usarse diversas cantidades de alanol en el método. Dependiendo de la economía y velocidad deseadas de la reacción, pueden emplearse razones molares superiores o inferiores del alanol. La razón molar del alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) con respecto al aceite puede ser de aproximadamente 600:1 a aproximadamente 3:1. Por ejemplo, las razones adecuadas incluyen razones de aproximadamente 560:1, aproximadamente 100:1, aproximadamente 93:1, aproximadamente 50:1, aproximadamente 40:1, aproximadamente 37:1, aproximadamente 20:1, aproximadamente 10:1, aproximadamente 5:1 o aproximadamente 3:1.

El polvo de horno puede recuperarse y reutilizarse en un método posterior para preparar un éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos. Pueden recircularse y reutilizarse diversos tipos de polvo de horno varias veces, por ejemplo, 5, 10, 15, 17 ó 20 o más veces.

La parte de ácido graso del aceite animal o vegetal que contiene glicéridos puede incluir una cadena de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> opcionalmente insaturada, y en la que la cadena de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> incluye opcionalmente uno o más (por ejemplo, 1, 2, 3 ó 4) sitios de insaturación, epoxidación, hidroxilación o una combinación de los mismos.

La formación del éster puede llevarse a cabo disolvente añadido distinto del alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>). La formación de éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) puede llevarse a cabo a temperatura elevada, por ejemplo, por encima de aproximadamente 40°C. Dependiendo de las condiciones de reacción, la formación puede llevarse a cabo a de 50°C a aproximadamente 130°C, por ejemplo, a aproximadamente 65°C, aproximadamente 78°C, aproximadamente 82°C, aproximadamente 97°C o aproximadamente 100°C. La formación del éster también puede llevarse a cabo a una presión mayor de 1 atmósfera. Por ejemplo, la formación del éster puede llevarse a cabo a de aproximadamente 20 psi a aproximadamente 150 psi, tal como a aproximadamente 90 psi o aproximadamente 100 psi.

La mezcla de reacción que incluye el polvo de horno y el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) puede prepararse antes de poner en contacto el polvo de horno de cemento y el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) con el aceite y/o el ácido graso. El polvo de horno y el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) pueden calentarse antes de ponerse en contacto con el aceite y/o el ácido graso.

El aceite animal que contiene glicéridos puede incluir ácidos grasos libres y opcionalmente agua. En tales casos, el método puede incluir, en cualquier orden, secar el aceite animal poniendo en contacto el aceite animal con un tamiz molecular; inmovilizar los ácidos grasos libres sobre un ácido sólido; y separar opcionalmente el tamiz molecular y los ácidos grasos libres inmovilizados del aceite animal que contiene glicéridos antes de poner en contacto el aceite animal que contiene glicéridos con el polvo de horno.

La invención también proporciona métodos para preparar biodiésel a partir de grasas animales. Por consiguiente, la invención proporciona un método para preparar ésteres alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos a partir de una materia prima que comprende uno o más ácidos grasos y opcionalmente uno o más ésteres de glicerol de ácidos grasos. El método puede incluir combinar la materia prima, un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), polvo de horno de cemento o polvo de horno de cal; opcionalmente un ácido, y opcionalmente partículas de tamiz molecular, en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación de ésteres alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos, y de glicerol cuando está presente un éster de glicerol de ácidos grasos.

La invención proporciona además un método para preparar ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de una materia prima que incluye uno o más ácidos grasos y opcionalmente uno o más ésteres de glicerol de ácidos grasos preparando una mezcla que incluye polvo de horno, un alanol, por ejemplo, metanol, y opcionalmente partículas de tamiz molecular; calentando la suspensión hasta por encima de aproximadamente 30°C, por ejemplo, aproximadamente 40°C, aproximadamente 50°C, aproximadamente 60°C, aproximadamente 67°C o aproximadamente 70-100°C; poniendo en contacto el polvo de horno con la materia prima para proporcionar una mezcla de reacción; calentando la mezcla de reacción para proporcionar los ésteres alquílicos de ácidos grasos; y separando los ésteres alquílicos de ácidos grasos de la mezcla de reacción. En diversas realizaciones de la invención, el polvo de horno puede ser polvo de horno de cemento o polvo de horno de cal.

La invención proporciona también un método para preparar ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de una materia prima que incluye grasa de aves de corral. El método puede incluir poner en contacto grasa de aves de corral que incluye ácidos grasos libres con un ácido sólido con el fin de inmovilizar los ácidos grasos libres sobre el ácido sólido; poner en contacto la grasa de aves de corral con partículas de tamiz molecular para proporcionar grasa

de aves de corral secada; filtrar opcionalmente el ácido sólido y los ácidos grasos libres inmovilizados de la grasa de aves de corral, y filtrar opcionalmente las partículas de tamiz molecular de la grasa de aves de corral secada; poner en contacto la grasa de aves de corral con polvo de horno y metanol para proporcionar una mezcla de reacción; calentar la mezcla de reacción hasta temperatura elevada, por ejemplo, por encima de aproximadamente 40°C, para proporcionar los ésteres alquílicos de ácidos grasos; y separar los ésteres alquílicos de ácidos grasos de la mezcla de reacción.

En una realización, el alcohol puede ser metanol y la temperatura elevada puede ser la temperatura de reflujo del alcohol. Puede emplearse cualquier cantidad eficaz de polvo de horno. El % en peso de polvo de horno puede ser de aproximadamente el 0,1% en peso a aproximadamente el 50% en peso, de aproximadamente el 2% en peso a aproximadamente el 30% en peso, de aproximadamente el 3% en peso a aproximadamente el 25% en peso, de aproximadamente el 4% en peso a aproximadamente el 15% en peso o de aproximadamente el 3% en peso a aproximadamente el 10% en peso, con respecto al peso de un material de materia prima, tal como un aceite animal o vegetal que contiene glicéridos, o una grasa de aves de corral secada. En determinadas realizaciones, del 3% en peso a aproximadamente el 5% en peso, o aproximadamente el 4% en peso de polvo de horno proporciona una cantidad adecuada de catalizador. En algunas realizaciones, aproximadamente el 0,5% en peso, aproximadamente el 1% en peso, aproximadamente el 3% en peso, aproximadamente el 4% en peso, aproximadamente el 5% en peso, aproximadamente el 10% en peso o aproximadamente el 15% en peso de polvo de horno proporciona una cantidad adecuada de catalizador. Las condiciones de reacción también pueden incluir el uso de una presión mayor de una atmósfera (por ejemplo, de aproximadamente 50-150 psi), el uso de sonicación, cavitación, ultrasonidos o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, los productos de biodiésel pueden contener cantidades residuales de calcio detectable. El calcio residual puede detectarse mediante técnicas convencionales que conocen bien los expertos en la técnica, tales como espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP) o ICP-espectroscopía de masas. El producto puede contener, por ejemplo, de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1000 ppm de átomos de calcio, normalmente de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 500 ppm o de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 500 ppm, dependiendo las condiciones de reacción y la técnica usada para separar los productos de la mezcla de reacción. El calcio puede ser, por ejemplo, átomos de calcio, iones de calcio o compuestos de calcio, tales como óxido de calcio o carbonato de calcio.

La invención proporciona además un método para producir sojato de metilo que incluye poner en contacto aceite de soja, metanol y polvo de horno, en condiciones en las que el polvo de horno cataliza la formación de glicerol y el sojato de metilo. Las condiciones pueden incluir temperatura elevada y/o presión mayor de una atmósfera. Las condiciones pueden incluir también el uso de sonicación, cavitación, ultrasonidos o una combinación de los mismos.

### Breve descripción de los dibujos

Los siguientes dibujos forman parte de la presente memoria descriptiva y se incluyen para demostrar adicionalmente determinadas realizaciones o diversos aspectos de la invención. En algunos ejemplos, las realizaciones de la invención pueden entenderse de la mejor manera haciendo referencia a los dibujos adjuntos en combinación con la descripción detallada presentada en el presente documento. La descripción y los dibujos adjuntos pueden destacar un determinado ejemplo específico, o un determinado aspecto de la invención, sin embargo, un experto en la técnica entenderá que pueden usarse partes del ejemplo o aspecto en combinación con otros ejemplos o aspectos de la invención.

La figura 1 ilustra la conversión catalítica de aceite de soja en biodiésel mediante catalizadores CKD, según una realización de la invención. CKD-5 (el 4,3% en peso de catalizador sólido con respecto al peso de aceite) muestra una conversión completa en el plazo de 30 minutos. Usando el 1,7% en peso de CKD-BP, se completó la reacción en 15 minutos. Condiciones de reacción: 7,5 ml de aceite de soja en 180 ml de MeOH; la razón molar de MeOH con respecto a aceite fue de 561; la razón en volumen de MeOH con respecto a aceite fue de 24.

La figura 2 ilustra el efecto de diversas cantidades de metanol sobre la conversión de aceite de soja en biodiésel, según una realización.

La figura 3 ilustra un estudio de capacidad de recirculación de CKD-5 y CKD-BP, según una realización. Condiciones de reacción: 1,2 g de un catalizador CKD en 48 ml de MeOH y 30 ml de aceite de soja a 64,7°C; la razón molar de MeOH con respecto a aceite fue de 37; la razón en volumen de MeOH con respecto a aceite fue de 1,6.

La figura 4 muestra micrografías electrónicas de barrido (SEM) de los catalizadores CKD, según una realización. Se observa una estructura desordenada, amorfa con la muestra de CKD-5, y se demuestran morfologías más esféricas con partículas finas para la muestra de CKD-BP. (a) CKD-5 (5.000×); (b) CKD-BP (5.000×); (c) CKD-BP (50.000×); (d) CKD-BP tras 17 reacciones cíclicas (5.000×).

La figura 5 muestra representaciones gráficas de XRD de polvo de diversos catalizadores CKD, según una realización. (a) Cuatro materiales que contienen calcio (CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> y CaSO<sub>4</sub>) y tres materiales CKD

(CKD-BP, CKD-ESP y CKD-5) que se evaluaron como catalizadores para la producción de biodiésel. (b) CKD-5 antes y después de ocho ciclos de reacciones.

5 La figura 6 muestra representaciones gráficas de XRD de polvo de CKD-ESP, CKD-BP, CKD-5 y cenizas volantes. Puede observarse que CKD-ESP y las cenizas volantes carecen de los picos de CaO intensos que pueden hallarse en las representaciones gráficas de XRD de CKD-BP y CKD-5.

10 La figura 7 ilustra un estudio de capacidad de recirculación de LKD, según una realización. Condiciones de reacción: el 8,7% en peso de catalizador LKD en metanol; la razón de volumen de metanol ( $V_{\text{MeOH}}$ ) con respecto a volumen de aceite de soja ( $V_{\text{SBO}}$ ) = 0,5; la razón molar de metanol ( $n_{\text{MeOH}}$ ) con respecto a aceite de soja ( $n_{\text{SBO}}$ ) = 12; se ejecutaron las reacciones a 160°F (aproximadamente 71°C). Se midieron los rendimientos de reacción a las 2 horas.

15 La figura 8 muestra representaciones gráficas de XRD de polvo de diversas muestras de LKD de diferentes fuentes, en comparación con CaO y CaCO<sub>3</sub>. Las muestras de LKD proporcionaron espectros de XRD similares, mostrando cada uno los picos de CaO y CaCO<sub>3</sub> característicos.

20 La figura 9 ilustra micrografías electrónicas de barrido (SEM) de una muestra de LKD (LKD-2) a dos resoluciones diferentes: (a) la barra de tamaño en la parte inferior derecha es igual a 500 nm, y (b) barra de tamaño en la parte inferior derecha es igual a 20 μm.

## Descripción detallada

### Definiciones

25 El polvo de horno de cemento ("CKD") es un subproducto de la fabricación de cementos, tales como cemento Portland. CKD es un sólido de grano fino y es un material de desecho altamente alcalino que se retira del gas de salida de horno de cemento. Este material se compone de partículas finas acumuladas por los sistemas de recogida de polvo durante el procedimiento de fabricación de cemento. Las partículas de CKD tienen normalmente un tamaño de partícula de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 micrómetros, y un peso específico normalmente en el intervalo de aproximadamente 2,6 a aproximadamente 2,8. Consisten en mezclas particuladas de alimentación en bruto parcialmente calcinada y sin tratar, polvo de clínker y cenizas de combustible, enriquecidas con sulfatos, haluros y otros componentes volátiles. CKD se desechan normalmente en unidades de desechos terrestres, es decir, vertederos, pilas de desechos o embalses superficiales.

35 Se desechan aproximadamente 6 millones de toneladas métricas de polvo de horno cada año por los hornos de cemento. Aproximadamente 5,1 millones de toneladas se entierran *in situ* y 900.000 toneladas se envían al exterior para su uso en la estabilización de otros desechos (tal como lodos de depuración) o como aditivo para el suelo en granjas ("Report to Congress on Cement Kiln Dust", Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, Oficina de Desechos Sólidos, diciembre de 1993"). El potencial de contaminación del aire cerca de los hornos de cemento ha desencadenado actividades de investigación destinadas a hallar nuevas aplicaciones para CKD durante la última década (véase Daugherty and Wist, Bull. Am. Ceram. Soc, 54 (1975) 189).

45 Los términos "CKD-BP", "CKD-ESP" y "CKD-5" se refieren a tipos de lotes de CKD recuperados de la producción de cemento Portland. Basándose en el análisis elemental y análisis mediante difracción de rayos X de polvo, normalmente CKD-BP tiene aproximadamente el 38% en peso de calcio en el que más de aproximadamente el 80% del calcio está en forma de óxido de calcio. Normalmente CKD-ESP tiene aproximadamente el 31% en peso calcio con más de aproximadamente el 80% del calcio en forma de carbonato de calcio. Normalmente CKD-5 tiene aproximadamente el 40% en peso de calcio en el que aproximadamente el 50% del calcio está en forma de óxido de calcio, y el calcio restante está principalmente en forma de carbonato de calcio y/o silicatos de calcio.

50 Los términos "CKD de derivación" y "CKD-BP" se refieren a un polvo de horno que se recupera de la derivación de álcali de hornos de precalcinación, que se ha observado que es normalmente más grueso, se calcina más y se concentra con componentes volátiles de álcali que CKD que no se recupera de unidades de derivación de álcali, tales como lotes de CKD designados como, por ejemplo, CKD-5 o CKD-ESP. CKD-BP se recupera de un sistema de derivación de álcali, que se emplea para reducir la cantidad de los componentes volátiles en un sistema de precalentador de horno.

60 Un sistema de derivación de álcali retira los gases de salida de horno que contienen componentes volátiles altamente concentrados del sistema de horno. Se extraen los gases de salida de horno, a aproximadamente 1100°C, de un horno a través de un conducto de extracción. Los gases de salida de horno se hacen pasar entonces a una cámara de enfriamiento y se mezclan en la misma con aire de enfriamiento de un ventilador de modo que se reduzca la temperatura de los gases hasta de aproximadamente 400°C a aproximadamente 450°C. Entonces se condensan los componentes volátiles en los gases de salida de horno sobre la superficie del polvo mediante la temperatura de gas decreciente. La temperatura de los gases se reduce entonces hasta aproximadamente 150°C pulverizando una nebulización de agua en una torre de acondicionamiento. El polvo en los gases se recoge entonces mediante un precipitador electrostático y se deja que los gases restantes salgan a la atmósfera a través de

un ventilador. El polvo recogido por la torre de acondicionamiento y el precipitador electrostático se elimina como desecho debido a que el polvo contiene componentes volátiles sobre la superficie de las partículas. El término “ESP” se refiere a precipitación electrostática, que es uno de los métodos usados para la captura de polvo de horno, y es un término usado para referirse a polvo de horno recuperado de esta manera.

El polvo de horno de cal (“LKD”) es un subproducto de la fabricación de cemento de cal. LKD es una mezcla de polvo de piedra caliza molido finamente alimentada a los hornos y cenizas volantes del combustible (por ejemplo, carbón, fueloil, gas natural) usado para calentar los hornos. En los hornos, la piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) se convierte en cal viva ( $\text{CaO}$ ). El polvo de horno de cal (LKD) es físicamente similar al polvo de horno de cemento pero bastante diferente químicamente. LKD puede variar químicamente dependiendo de si se está fabricando cal con alto contenido en calcio (cal química, cal hidratada, cal viva) o cal dolomítica. El tamaño de partícula de LKD puede ser de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 3 mm de diámetro o longitud (dependiendo de la forma), normalmente de aproximadamente 100 nanómetros a aproximadamente 2 mm para la dimensión más grande. El área de superficie puede ser de aproximadamente 0,05  $\text{m}^2/\text{g}$  a aproximadamente 5  $\text{m}^2/\text{g}$ , normalmente de aproximadamente 0,1  $\text{m}^2/\text{g}$  a aproximadamente 2  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las partículas pueden configurarse de forma esferoidal o de manera irregular.

En la terminología de cemento y hormigón (Comité ACI 116), las cenizas volantes se definen como “el residuo finamente dividido que resulta de la combustión de carbón molido o en polvo, que se transporta desde el hogar a través de la caldera por los gases de combustión”. Las cenizas volantes son un subproducto de centrales eléctricas de carbón. Se producen dos clasificaciones de cenizas volantes, según el tipo de carbón usado. El carbón de tipo antracita y bituminoso producen cenizas volantes clasificadas como clase F. La cenizas volantes de clase C se producen quemando carbón de tipo lignito o subbituminoso. Las cenizas volantes de clase C se prefieren para las aplicaciones presentadas en la Guía de Construcción Verde y es el principal tipo ofrecido para aplicaciones residenciales de suministradores de productos premezclados. Un análisis elemental de cenizas volantes proporciona los siguientes datos para su composición:

	Cenizas volantes (% en peso)
$\text{SiO}_2$	46,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	23,9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	15,8
$\text{CaO}$	4,7
$\text{Na}_2\text{O}$	0,8
$\text{K}_2\text{O}$	1,6
$\text{MgO}$	0,9
$\text{SO}_3$	1,2
PPC	2,4

Los términos “transesterificar”, “que transesterifica” y “transesterificación” se refieren a la alcoholisis de los ésteres de glicerilo de una grasa o un aceite con un alcohol, tal como un alcohol ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) o alcohol ( $\text{C}_1\text{-C}_5$ ), para formar glicerol y ésteres recién formados. El alcohol del éster recién formado se deriva del alcohol usado en la reacción de transesterificación. Con respecto a la transesterificación de un mono, di o triglicérido para proporcionar un éster alquílico ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) correspondiente y glicerol, la parte de glicerol del glicérido se reemplaza por un alcohol ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), liberando así glicerol del mono, di o triglicérido. En la producción de biodiésel, puede separarse glicerol del biodiésel mediante sedimentación gravitacional, centrifugación, destilación o combinaciones de las mismas.

Los términos “éster”, “éster alquílico ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )” y “éster alquílico ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) de ácidos grasos” deben leerse en el contexto en el que se presenten. Un experto en la técnica reconocerá fácilmente que el término “éster” se referirá normalmente al éster de material de partida, tal como de un glicérido, aceite vegetal, un aceite animal, u otro aceite de materia prima, y el “éster alquílico ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ )” correspondiente se refiere al producto de una transesterificación del aceite. Del mismo modo, el término “éster alquílico ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) de ácidos grasos” se refiere a un éster alquílico ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) de un ácido graso de material de partida o éster de glicerilo de ácidos grasos de material de partida.

Los ácidos grasos pueden variar en la longitud de la cadena carbonada y en el número de enlaces insaturados. Los aceites vegetales están compuestos normalmente por una combinación de ácidos grasos. Los aceites vegetales comunes incluyen aceites de nabina, coco, maíz, semillas de algodón, *Crambe*, palma, cacahuete, colza, soja y girasol. Estos aceites contienen cantidades variables de ácidos grasos, incluyendo combinaciones de ácidos grasos  $\text{C}_{10}\text{-C}_{30}$ , o ácidos grasos  $\text{C}_{16}\text{-C}_{24}$ , normalmente con 0, 1, 2 ó 3 sitios de insaturación en cada cadena carbonada. Algunos ejemplos de estos ácidos grasos incluyen ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico. Las grasas y los aceites animales también están compuestos normalmente por combinaciones de ácidos grasos. Los aceites animales pueden proporcionarse en diversas formas, incluyendo manteca y sebo.

El término “materia prima” se refiere a una cantidad de uno o más ésteres de glicerol de ácidos grasos, uno o más ácidos grasos, opcionalmente otras sustancias, y combinaciones de los mismos. Las materias primas incluyen aceites vegetales y aceites animales, tales como grasas animales y aceites de desecho de restaurantes. Una

materia prima puede referirse a una gran cantidad de los ácidos y ésteres, por ejemplo, aproximadamente de uno a cien kilogramos.

5 El término “éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) de ácidos grasos” se refiere a un ácido graso que se ha esterificado con un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). En toda esta descripción, un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) puede reemplazarse por un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>), y viceversa, dependiendo del contexto de su uso.

10 El término “aceite vegetal o animal que contiene glicéridos” se refiere a un aceite vegetal o animal que contiene mono, di o triésteres de glicerol.

15 El término “éster de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>” se refiere al éster de un ácido graso C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> en el que la parte de ácido graso de la molécula puede ser saturada o puede tener uno o más sitios de insaturación, epoxidación, hidroxilación o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el éster de ácidos grasos puede tener 1, 2, 3, 4 o más sitios de insaturación, epoxidación, hidroxilación o una combinación de los mismos. En determinadas realizaciones, ejemplos  
20 específicos incluyen palmitato de metilo (un éster metílico del ácido hexadecanoico), oleato de metilo (un ácido (9Z)-octadec-9-enoico), estearato de metilo (un éster metílico del ácido octadecanoico), linoleato de metilo (un éster metílico del ácido *cis,cis*-9,12-octadecadienoico), linolenato de metilo, diversas versiones hidrogenadas de los mismos, otros éteres alquílicos de los mismos, y cualquier combinación de los mismos. Estos ésteres pueden prepararse mediante condensación de los ácidos y un alcohol, tal como metanol. Las cadenas carbonadas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> puede ser ramificadas o no ramificadas, y pueden ser de diversas longitudes intermedias, tales como C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> o C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>. Los ácidos grasos de cualquier longitud de cadena de desde aproximadamente cuatro carbonos hasta aproximadamente treinta carbonos pueden usarse en el contexto de esta invención.

25 Los términos “mono, di o triéster de glicerol” se refieren a una molécula de glicerol en la que uno, dos o tres grupos hidroxilo del glicerol han perdido un átomo de hidrógeno y han formado una unión éster con un número apropiado de ácidos orgánicos.

30 El término “sojato de metilo” se refiere a ésteres metílicos de los ácidos grasos o restos de ácidos grasos en aceite de soja.

El término “parte de ácido de un éster” se refiere al resto carboxilo ( $\text{—C(=O)—O—}$ ) del éster.

35 El término “alcohol libre de un/el éster” se refiere al resto de alcohol de un éster después de que la parte de alcohol se haya hidrolizado, alcoholizado o liberado de otro modo del resto carboxilo del éster.

40 Los términos “alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)” y “alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)” se refieren a un carbono o grupo de átomos de carbono que contiene un grupo hidroxilo. Los ejemplos incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol, pentanol, sec-pentanol y pivalilol. Un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) puede ser uno cualquiera de estos grupos o una combinación de los mismos. Un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) es una categoría similar con un máximo de cuatro átomos de carbono en la molécula.

45 Un “catalizador de ácido sólido” es un material que contiene sitios ácidos que pueden catalizar la esterificación del ácido graso libre. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, Al-MCM, zeolitas, materiales MCM o SBA funcionalizados con grupos sulfónico y similares.

50 El término “óxido mixto de silicato de aluminio mesoporoso ácido (Al-MCM)” se refiere a una partícula, normalmente de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 100 nm de diámetro, a menudo de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 nm de diámetro, que es un material compuesto poroso de óxidos de aluminio y óxidos de silicio, y que tiene sitios ácidos sobre la superficie de partícula. Al-MCM puede usarse como ácido sólido, por ejemplo, para secuestrar materiales alcalinos en una mezcla de reacción.

55 Un “tamiz molecular” es un material que contiene pequeños poros de un tamaño preciso y uniforme que se usa como adsorbente para gases y/o líquidos. A menudo, los tamices moleculares funcionan como desecante. Un tamiz molecular típico, tal como tamiz molecular 4A, puede adsorber agua hasta el 22% de su propio peso. A menudo, están compuestos por minerales de aluminosilicato, arcillas, vidrios porosos, carbones vegetales microporosos, zeolitas, carbonos activos o compuestos sintéticos que tienen estructuras abiertas a través de las que pueden difundir moléculas pequeñas, tales como nitrógeno y agua. El tamiz molecular 3A (tamaño de poro de 3 Å) adsorbe NH<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O, pero no C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, y es adecuado para secar líquidos polares y una variedad de líquidos apolares. El tamiz molecular 4A (tamaño de poro de 4 Å) adsorbe H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y EtOH. El tamiz molecular 4A no adsorberá C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e hidrocarburos superiores, y es un tamiz adecuado para secar gases y líquidos apolares.

#### Métodos de preparación/activación del sistema de catalizador

65 El catalizador es un catalizador de esterificación o transesterificación que incluye polvo de horno que tiene un área de superficie de, por ejemplo, aproximadamente 0,05 m<sup>2</sup> por gramo a aproximadamente 10 m<sup>2</sup> por gramo, de aproximadamente 0,1 m<sup>2</sup> por gramo a aproximadamente 5 m<sup>2</sup> por gramo, aproximadamente de 0,3 m<sup>2</sup> por gramo a



- aproximadamente 3 m<sup>2</sup> por gramo. El polvo de horno puede ser polvo de horno de cemento o polvo de horno de cal. Un sistema de catalizador de esterificación o transesterificación recirculable puede prepararse combinando el polvo de horno de cemento y metanol. La reactividad del polvo de horno puede aumentarse poniéndolo en contacto con metanol a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo, de aproximadamente 25-80°C, de
- 5 aproximadamente 35-70°C o de aproximadamente 50-65°C, o una temperatura hasta y/o incluyendo la temperatura de reflujo de un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). La duración del periodo de activación alcohólica puede ser relativamente breve, por ejemplo, de uno, cinco o diez, hasta aproximadamente 30 minutos en ciertas condiciones, o puede extenderse durante varias horas, por ejemplo 1-3 horas, o más.
- 10 El éster puede ser un éster de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>. En otra realización, el éster puede ser un éster de ácidos grasos C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>. La cadena de alquilo del éster de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> o éster de ácidos grasos C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> puede ser saturada o puede tener uno o más sitios de insaturación o epoxidación. En otra realización, el éster de ácidos grasos tiene 1, 2, 3 ó 4 sitios de insaturación, epoxidación o una combinación de los mismos.
- 15 Pueden transesterificarse cualquier variedad de ésteres con el catalizador de la invención. El catalizador actúa bien en la transesterificación de ésteres de glicéridos. El éster de glicéridos puede ser un mono, di o triéster de glicerol. En una realización específica, el éster es un triglicérido.
- Puede usarse cualquier variedad de alcoholes para reemplazar la parte de alcohol del éster que se transesterifica. El alcohol es normalmente un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). El alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) puede ser metanol o etanol. En otras realizaciones, el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) puede ser propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, sec-butanol o una combinación de los mismos.
- 20 Una ventaja del catalizador descrito en el presente documento es que aparte del alcohol usado para esterificar o transesterificar un compuesto, no se requiere otro disolvente. Por tanto, la formación del éster producto (por ejemplo, biodiésel) puede llevarse a cabo sin disolvente añadido. En otras realizaciones, puede añadirse un disolvente orgánico para alterar la solubilidad, viscosidad u otras propiedades del aceite de partida. Tales disolventes incluyen disolventes etéreos tales como etil éter, tetrahidrofurano o dioxano; disolventes hidrocarbonados tales como pentano o hexano; cetonas tales como acetona o t-butil metil cetona; o una combinación de los mismos.
- 25 Tras prepararse el catalizador, las partículas pueden recuperarse de la mezcla de reacción mediante una variedad de técnicas, incluyendo decantación o filtración, tal como a través de un embudo de vidrio sinterizado. El catalizador puede mantener la actividad catalítica después de más de cinco veces de uso y recuperación del catalizador. En determinadas realizaciones, el catalizador puede mantener la actividad catalítica después de más de diez veces, más de dieciséis veces o más de veinte veces de uso y recuperación del catalizador.
- 30 El polvo de horno actúa como catalizador eficaz no sólo con aceites vegetales, sino también con aceites con alto contenido en ácidos grasos libres, lo que es un problema significativo de los catalizadores de esterificación y transesterificación más conocidos actualmente. Los aceites con alto contenido en ácidos grasos libres incluyen grasas de pollo y aceite para cocinar usados.
- 35 Las ventajas de usar polvo de horno como catalizador incluyen que es un catalizador heterogéneo insoluble que puede separarse fácilmente de una mezcla de reacción sin lavado o neutralización. El material de catalizador se recircula fácilmente para su uso en reacciones catalíticas posteriores. El material para el sistema de catalizador se deriva del desecho que se genera de la producción de cemento, por tanto el catalizador está disponible ampliamente y disponible normalmente sin coste. El procedimiento de activación tiene un coste relativamente bajo. El material de catalizador es estable, incluso tras el uso repetido como catalizador en reacciones. Finalmente, el catalizador es altamente activo, produciendo biodiésel a partir de aceites rápidamente (a menudo en menos de una hora) y en condiciones suaves.
- 40 Los ejemplos del procedimiento de activación del catalizador incluyen los siguientes métodos. Un método para activar el catalizador para una reacción discontinua incluye suspender el catalizador en un alcohol (por ejemplo, metanol) antes de añadir el aceite de materia prima. El removido de la suspensión puede mejorar la activación. El removido puede llevarse a cabo durante aproximadamente 20 minutos, aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 1 hora, o durante la noche (aproximadamente 8-12 horas). Normalmente, al menos
- 45 aproximadamente 20 minutos de removido proporciona una activación adecuada del catalizador. Otro método incluye impregnar el catalizador en metanol sin remover pero con cierta agitación, tal como mediante sacudidas, periódicamente durante el periodo de activación. Este procedimiento de activación puede llevarse a cabo, por ejemplo, durante al menos aproximadamente 20 minutos. Ambos métodos han proporcionado sistemas de catalizador activados adecuadamente. La activación para un procedimiento continuo podría llevarse a cabo lavando el catalizador con alcohol recién preparado durante un periodo de tiempo antes de la puesta en contacto con una
- 50 cantidad posterior de materia prima, opcionalmente con agitación y/o calentamiento.
- Incluso tras disminuir la actividad del catalizador, por ejemplo, tras aproximadamente 15-20 ciclos de reacción, todavía puede regenerarse el catalizador. Puede llevarse a cabo un procedimiento de regeneración de catalizador tal como sigue. La prueba de capacidad de recirculación mostró que el catalizador podía reutilizarse numerosas veces. Tras un determinado número de ciclos (por ejemplo, mayor de 15-20), el catalizador puede proporcionar menos
- 55
- 60
- 65

reactividad. En algún momento, el catalizador puede volverse sustancialmente inactivo. Se halló que el catalizador con actividad reducida podía regenerarse para recuperar su actividad completa mediante calcinación a temperaturas adecuadas.

5 El biodiésel que puede producirse mediante los métodos descritos en el presente documento está convirtiéndose cada vez más en una alternativa biodegradable viable a los combustibles a base de petróleo. El subproducto de la reacción, el glicerol, tiene una variedad de usos cosméticos y en alimentación, y también se encuentra en investigación como alternativa biodegradable al etilenglicol y propilenglicol a base de petróleo para diversas aplicaciones, tales como en formulaciones de descongelación en aviación. Adicionalmente, el sistema de catalizador de polvo de horno se separa más fácilmente de las mezclas de reacción de biodiésel que el óxido de calcio comúnmente usado, permitiendo una recirculación significativamente mayor del catalizador y costes de producción más económicos para el biodiésel.

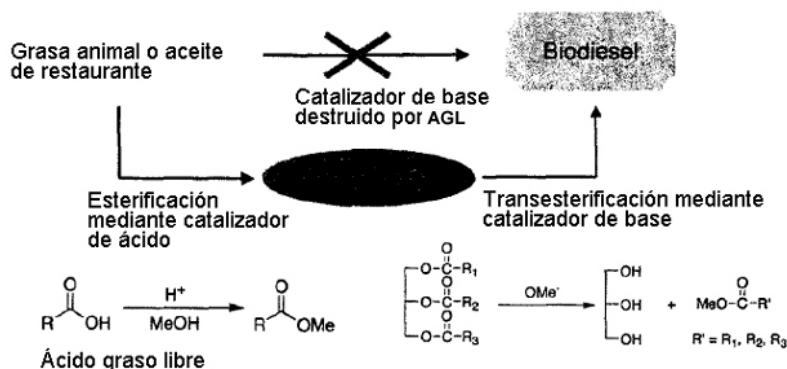
15 Métodos de catálisis

La utilización de polvo de horno como catalizador para la producción de biodiésel no sólo proporciona un catalizador heterogéneo reutilizable, muy activo, sino que también proporciona una aplicación para este sólido que se desecharía si no en vertederos, dando lugar a problemas ambientales y cargas económicas para empresas cementeras.

20 Se ha demostrado que CKD, un producto de desecho de la producción de cemento, puede servir como catalizador heterogéneo altamente activo para las reacciones de transesterificación de diversos glicéridos y aceites, incluyendo aceite de soja. Adicionalmente, CKD puede servir como catalizador heterogéneo altamente activo para las reacciones de esterificación de diversos ácidos grasos, glicéridos, grasas y aceites, incluyendo composiciones de grasa animal y ácidos grasos libres. Se han investigado la reactividad y capacidad de recirculación de este sistema heterogéneo de catalizador sólido. Por ejemplo, CKD puede catalizar la reacción de transesterificación de aceite de soja para dar sojato de metilo (biodiésel) a aproximadamente 65°C en metanol a reflujo con un rendimiento del 100% en aproximadamente 2 horas. El catalizador puede recircularse y reutilizarse más de 16 veces sin ninguna purificación. Además, se ha descubierto que, combinado con catalizadores de ácido sólidos y/o tamices moleculares, CKD puede convertir eficazmente grasa de aves de corral en biodiésel en condiciones de reacción suaves. El polvo de horno de cal (LKD) puede proporcionar una actividad catalítica similar, y algunas veces superior a, la de CKD.

El procedimiento de producción de biodiésel puede ilustrarse tal como se indica a continuación en el esquema 1. Mientras que muchos catalizadores de base conocidos actualmente se destruyen por ácidos grasos libres, el sistema de catalizador de polvo de horno puede convertir convenientemente incluso grasas animales y diversos aceites de restaurante directamente en biodiésel cuando están en presencia de un alcohol, simplemente añadiendo un ácido, tal como una partícula ácida sólida, por ejemplo, un óxido mixto de silicato de aluminio mesoporoso ácido. El uso de agentes de secado tales como tamices moleculares también puede ayudar a facilitar las reacciones esterificación o transesterificación, además de ayudar a conservar la capacidad de recirculación de los catalizadores.

40 Esquema 1. Producción de esquemática biodiésel



45 Para la transesterificación de aceites animales y vegetales con alto contenido en ácidos grasos libres, ilustrada esquemáticamente en el esquema 1, el uso de catalizadores alcalinos tales como hidróxido de sodio no es deseable debido a la formación de cantidades relativamente grandes de jabones, lo que conduce a la pérdida de producto y a dificultades en la separación y purificación del biodiésel producido. El uso de polvo de horno evita este problema debido a que la actividad catalítica del polvo de horno no se ve afectada negativamente por los ácidos grasos libres y, de hecho, puede usarse para esterificar tales ácidos grasos libres antes de la transesterificación de los aceites animales o vegetales, tal como se describe en los ejemplos a continuación.

Se pretende que los siguientes ejemplos ilustren la invención anterior y no deben interpretarse como que limitan su

alcance. Un experto en la técnica reconocerá fácilmente que los ejemplos sugieren muchos otros modos en los que puede ponerse en práctica la presente invención. Debe entenderse que pueden realizarse muchas variaciones y modificaciones mientras permanezcan dentro del alcance de la invención definido en las presentes reivindicaciones.

## 5 Ejemplos

### Descripción general de materiales:

Se obtuvieron las materias primas de polvo de horno de cemento de varios suministradores de cemento comerciales, incluyendo Lehigh Cement Company, Lafarge Corporation, Holcim InC y St. Mary's Cement InC, entre otros. Se adquirió el metanol de Fisher y se usó tal como se recibió, a menos que se establezca de otro modo. Se obtuvo metanol anhidro a partir de un sistema de purificación de disolventes que incluía una columna de alúmina (Pure Solv MD-5). Se adquirió el tamiz molecular 4A de Fisher y se usó para la deshidratación de líquidos. Se reactivaron los tamices moleculares a 150°C a vacío durante 4-5 horas tras el uso inicial. Se obtuvo el aceite de soja desgomado de West Central Co-op (Iowa). Se investigaron dos tipos de grasa de pollo, una de West Central Co-op (Iowa), indicada como PF(I) y la otra donada por una granja en Iowa, denominada PF(II). Se obtuvo agua Nanopure (18,1 MHz) haciendo pasar agua destilada de laboratorio a través de un sistema de agua de purificación E-pure de Barnstead.

### Ejemplo 1. Transesterificación de aceite de soja mediante polvo de horno de cemento (CKD)

Un procedimiento típico para la reacción de transesterificación fue tal como sigue. Se añadió metanol (180 ml, 4,44 mol) a 0,3 g de catalizador de polvo de horno de cemento, y se agitó la suspensión resultante durante 30-40 minutos en condiciones de reflujo para activar el catalizador. Entonces se añadió aceite de soja (6,9 g, 7,9 mmol) a la mezcla de composición de catalizador, y se removió la reacción en condiciones de reflujo (~64,7°C) durante 30 minutos. El porcentaje en peso de catalizador sólido con respecto a aceite fue de 4,3 y la razón en volumen de metanol con respecto a aceite fue de 24. Se retiraron alícuotas de muestra de la mezcla de reacción en diversos intervalos de tiempo. Se analizaron las alícuotas mediante <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub>. Tras completarse la reacción, se filtró la mezcla de reacción a través de una placa porosa de vidrio y se enjuagó con una cantidad mínima de metanol. El análisis ICP-EM mostró que la mezcla de producto en bruto (biodiésel, glicerina y metanol) contenía aproximadamente 20-140 ppb de iones de calcio. Se aisló el producto final de biodiésel y glicerina del filtrado eliminando cualquier cantidad de metanol restante a presión reducida.

### Determinación del rendimiento:

Se determinó el porcentaje de conversión de esterificación mediante análisis mediante <sup>1</sup>H-RMN. Se obtuvieron los espectros de RMN en CDCl<sub>3</sub>. Se calculó la conversión determinando la razón de hidrógenos de metileno, situados a ~2,3 ppm, con respecto a protones de metilo, situados a ~3,6 ppm. A medida que avanza la conversión, desaparecen los picos característicos (~3,7-4,2 ppm) de la estructura principal de triglicérido.

Para conseguir una conversión esencialmente completa del aceite de soja en biodiésel y glicerol, los catalizadores CKD-5 y CKD-BP requirieron tiempos de reacción de sólo 30 minutos y 15 minutos, respectivamente (véase la figura 1). Sin embargo, CKD-ESP casi no mostró reactividad en estas condiciones de reacción.

### Eficacia de activación:

Se removieron los catalizadores CKD en metanol antes de añadir las materias primas. Los resultados mostraron que se obtuvieron rendimientos menores del 10% cuando se añadieron simultáneamente materias primas con catalizador CKD, mientras que se obtuvo un rendimiento del 100% cuando se activaron los catalizadores removiendo en metanol a 64,7°C durante 30 minutos. Esta diferencia observada en la reactividad puede atribuirse al beneficio de tener el catalizador sólido suspendido homogéneamente en metanol, para proporcionar potencialmente una alta área de contacto. La superficie de los CKD también puede beneficiarse de la activación mediante la asociación en primer lugar con metanol.

### Ejemplo 2. Efectos de la cantidad relativa de metanol

Se usó CKD-5 como catalizador en este ejemplo. La figura 2 ilustra el efecto de la cantidad de metanol en la reacción de producción de biodiésel. Tal como se muestra en la figura 2, el uso de mayores cantidades de metanol dio como resultado una reacción más rápida. Se completó la reacción global en 30 minutos cuando se fijó en 561 la razón molar de MeOH con respecto a aceite de soja ("SBO"). Sin embargo, se requirieron 1,25 horas y 3 horas para obtener una conversión del 100% cuando la razón molar  $n_{\text{MeOH}}:n_{\text{SBO}}$  fue de 93 y 37, respectivamente. A pesar de una reacción más lenta con menores razones de metanol, se usó la razón molar  $n_{\text{MeOH}}:n_{\text{SBO}}=37$  como procedimiento convencional para evaluar el potencial de esta reacción en condiciones altamente económicas (por ejemplo, menor carga de metanol).

#### 2.1. Producción de biodiésel catalizado por CKD de aceite de soja: 561 eq. de MeOH.

Se añadió polvo de horno de cemento (CKD-5) (0,3 g) a 180 ml de metanol, y se removió la mezcla a 65°C para dispersar uniformemente el catalizador. Tras remover durante aproximadamente 30 minutos, se introdujeron 7,5 ml de aceite de soja y se removió la mezcla de reacción a 65°C. Se completó la conversión de aceite de soja en ésteres metílicos (biodiésel) en 30 minutos. Se filtró la mezcla de producto en bruto a través de un embudo filtrante con placa porosa de vidrio y se evaporó a vacío el filtrado que contenía producto para eliminar el metanol. Se analizó el rendimiento de ésteres metílicos (biodiésel) mediante <sup>1</sup>H-RMN.

#### 2.2. CKD cataliza la producción de biodiésel de aceite de soja: 93 eq. de MeOH.

De manera similar al procedimiento anterior, se añadió polvo de horno de cemento (CKD-5) (0,4 g) a 40 ml de metanol, y se removió la mezcla a 65°C. Tras aproximadamente 40 minutos, se introdujeron 10 ml de aceite de soja y se removió la reacción a 65°C. La reacción alcanzó un rendimiento del 100% en 1,25 horas.

#### 2.3. CKD cataliza la producción de biodiésel de aceite de soja: 37 eq. de MeOH.

Se removió polvo de horno de cemento (CKD-5) (0,8 g) en 32 ml de metanol a 65°C durante aproximadamente 40 minutos. Se introdujo aceite de soja (20 ml) y se removió la mezcla de reacción a 65°C. Se halló que la reacción de transesterificación se completaba en 3 horas.

#### Ejemplo 3. Pruebas de capacidad de recirculación del catalizador de polvo de horno de cemento (CKD)

Una ventaja importante de usar materiales heterogéneos como catalizadores es la capacidad para recircular y reutilizar el catalizador sólido. Se consiguió la recirculación del catalizador mediante simple filtración de la mezcla al final de la reacción. Se usó de nuevo el catalizador recuperado en las mismas condiciones de reacción sin ninguna purificación. El catalizador CKD-BP podía reutilizarse hasta 17 veces para la reacción de transesterificación de aceite de soja (figura 3). De manera notable, no había pérdida significativa de actividad en cada reacción sucesiva. Debido a los diferentes componentes químicos y la microestructura, puede reutilizarse CKD-5 hasta 8 veces para reacciones de transesterificación de aceite de soja en las mismas condiciones. En comparación con la capacidad de recirculación de otros catalizadores de óxido de metal sólidos, los catalizadores CKD mostraron una estabilidad y capacidad de recirculación sin precedentes para la síntesis de biodiésel.

Para un ejemplo típico, se añadieron 1,2 g de polvo de horno de cemento (CKD-5) a 48 ml de metanol, y se removió la mezcla a 64,7°C. Tras aproximadamente 40 minutos, se introdujeron 30 ml de aceite de soja y la reacción consiguió un rendimiento del 100% en 2,5 horas a 64,7°C. Se retiraron muestras líquidas de la mezcla de reacción a diferentes intervalos de tiempo para monitorizar la conversión. Se analizaron las alícuotas mediante <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub>. Se filtró el catalizador sólido a través de un embudo filtrante con placa porosa de vidrio fina (tamaño de poro de 4-5,5 nm) y entonces se transfirió de vuelta al matraz de reacción original. Se recargaron otros 48 ml de metanol recién preparado al catalizador y se preactivó la mezcla metanol/catalizador durante 40 minutos a la temperatura de reflujo del metanol antes de añadir 30 ml de aceite de soja. El segundo ciclo de reacción terminó en 2 horas sin ninguna pérdida de reactividad. Se aplicó el mismo procedimiento para cada ciclo de reacción. Tras 9 ciclos, se ralentizó algo la reacción, lo que pudo deberse a la pérdida de cierta cantidad catalizador en las etapas de filtración y transferencia a la pequeña escala de estas reacciones.

#### Ejemplo 4. Rendimientos catalíticos de catalizador CKD en condiciones en seco

En este experimento, se usaron metanol anhidro y aceite de soja secado. Se usó el catalizador sin ninguna purificación. Se obtuvo metanol anhidro a partir de un sistema de purificación de disolventes que incluía una columna de alúmina (Pure Solv MD-5). Se secó aceite de soja mediante contacto con tamiz molecular 4 Å durante 8-12 horas. Se purgó el sistema de reacción de aire haciendo pasar una corriente de gas nitrógeno a través del sistema, y entonces se cerró el sistema durante la reacción para aislarla de la humedad.

Un procedimiento típico fue tal como sigue: se añadieron 0,4 g de polvo de horno de cemento (CKD-BP) a 16 ml de metanol anhidro. Se removió la mezcla a 64,7°C durante 40 minutos. Se introdujo el aceite de soja presecado (10 ml) en la mezcla de catalizador-metanol. La razón molar de MeOH y aceite de soja fue igual a 37, y la razón en volumen fue de 1,6. Tras remover a 64,7°C durante 1 hora, se halló que el aceite de soja se había convertido completamente en ésteres metílicos (biodiésel). Tras la reacción, se filtró la mezcla de producto en bruto a través de un embudo filtrante con placa porosa de vidrio fina (tamaño de poro de 4-5,5 nm) y se evaporó a vacío el filtrado que contenía producto para eliminar el metanol. Se añadieron los productos líquidos a un embudo de decantación para separar el éster metílico y el subproducto de glicerol. Se analizó el rendimiento de ésteres metílicos mediante <sup>1</sup>H-RMN.

Empleando las condiciones en seco se demostró que la reacción podía realizarse con cantidades significativamente menores de metanol. Por ejemplo, puede realizarse la reacción sólo con 12 equivalentes molares de metanol. Se añadieron 0,4 g de polvo de horno de cemento (CKD) a 5 ml de metanol anhidro. Se removió la mezcla a 64,7°C durante 40 minutos. Se introdujo el aceite de soja presecado (10 ml) en la mezcla de catalizador-metanol, en la que

la razón molar de MeOH y aceite de soja fue de 12, y la razón en volumen fue de 0,5. La reacción requería sólo aproximadamente 1,5 horas para conseguir la conversión completa. Se analizó el rendimiento de ésteres metílicos y se confirmó mediante <sup>1</sup>H-RMN. Se resumen los resultados en la tabla 1.

- 5 Tabla 1. Rendimiento catalítico del catalizador de polvo de horno de cemento (CKD-BP) en condiciones en seco con varias cantidades de metanol.

Materia prima	% de catalizador	Razón molar de metanol con respecto a aceite	Razón en volumen de metanol con respecto a aceite	Condiciones de reacción (T/P)	Tiempo para conversión completa (horas)
Aceite de soja	4,3%	37	1,6	64,7°C/1 atm	1
	4,3%	12	0,5	64,7°C/1 atm	1,5
	4,3%	6	0,25	64,7°C/1 atm	3 (~95%)

10 Ejemplo 5. Efectos de la temperatura y presión sobre la producción de biodiésel de aceite de soja usando CKD como catalizador

Se llevaron a cabo reacciones a alta temperatura/presión en un reactor de autoclave de la serie 4560 Mini Bench Top de Parr de 100 ml. Se removió magnéticamente el reactor. La presión elevada fue el resultado de la presión de vapor del metanol a la temperatura de reacción.

15 Se demostró que la cinética de la reacción se potenciaba significativamente aumentando la temperatura y presión. En una reacción típica, se mezclaron 0,4 g de polvo de horno de cemento (CKD) con 5 ml de metanol anhidro en un reactor de autoclave a 64,7°C durante 40 minutos. Se introdujo aceite de soja seco (10 ml) en la mezcla de catalizador/metanol. Se halló que la conversión completa de aceite de soja en biodiésel se completaba en 30 minutos a 120°C y 90 psi. Tras el enfriamiento del reactor, se filtró la mezcla de producto en bruto a través de un embudo filtrante con placa porosa de vidrio fina (tamaño de poro de 4-5,5 nm) y se evaporó a vacío el filtrado que contenía producto para eliminar el metanol. La conversión cuantitativa de aceite de soja en ésteres metílicos se confirmó mediante <sup>1</sup>H-RMN.

25 Ejemplo 6. Esterificación de grasa de aves de corral usando catalizador CKD en condiciones en seco

Se añadió metanol seco (30 ml, 0,74 mol) al catalizador CKD-BP (0,2 g) y tamiz molecular 4 Å (8 g), y se removió la disolución resultante durante 30 minutos a 50°C antes de añadir grasa de aves de corral seca PF(I) (1 ml). En esta reacción, el porcentaje en peso de catalizador sólido con respecto a aceite fue de 22 y la razón en volumen de metanol con respecto a aceite fue de 30. El tamiz molecular 4 Å adsorbió el H<sub>2</sub>O que se producía en la reacción. Se filtró la mezcla de reacción a través de una placa porosa de vidrio y se enjuagó con una cantidad mínima de metanol. Se aisló el producto final del filtrado evaporando el metanol a vacío. Las mediciones mediante <sup>1</sup>H-RMN mostraron que la reacción se completaba en 10 horas.

35 Ejemplo 7. Producción de biodiésel catalizada por CKD a partir de materias primas de aceite que contienen ácidos grasos libres (AGL) a temperatura y presión elevadas

Se llevaron a cabo todas las reacciones en un reactor de autoclave de la serie 4560 Mini Bench Top de Parr de 100 ml. Se removió magnéticamente el reactor. La presión fue el resultado de la presión de vapor del metanol a la temperatura de reacción. Las materias primas investigadas fueron aceite de soja que contenía el 15% en peso de ácido oleico (aproximadamente el 13% en peso de ácido mediante valoración), grasa de pollo (PF(I) y PF(II)) y aceite para cocinar usado.

45 Se obtuvo el aceite de soja que contenía ácido oleico simplemente disolviendo 15 g de ácido oleico en 85 g de aceite de soja. Entonces se secó la mezcla mediante el tamiz molecular 4 Å durante 8-12 horas. Se añadieron 0,6 g de polvo de horno de cemento (CKD) y 15 ml de metanol anhidro a un reactor de autoclave y se preactivaron a 64,7°C durante 40 minutos. Se introdujo aceite de soja que contenía ácido oleico seco (15 ml) y se llevó a cabo la reacción a 130°C en un sistema cerrado. La presión alcanzó aproximadamente 100 psi. Se halló que la reacción se completaba en 2,5 horas. Tras el enfriamiento del reactor, se filtró la mezcla de producto en bruto a través de un embudo filtrante con placa porosa de vidrio fina (tamaño de poro de 4-5,5 nm) y se evaporó a vacío el filtrado que contenía producto para eliminar el metanol. Se analizó el rendimiento de ésteres metílicos y se confirmó la conversión completa mediante <sup>1</sup>H-RMN.

55 Se usó grasa de pollo (PF(I)) tras secado por medio del tamiz molecular 4A. En primer lugar se filtró la grasa de pollo PF(II) para retirar partículas sólidas y entonces se calentó hasta 90°C a vacío para reducir el contenido de agua. Se

secó adicionalmente la parte líquida mediante el tamiz molecular 4 Å durante la noche. Para un experimento típico, se añadieron 0,6 g de polvo de horno de cemento (CKD-BP) y 15 ml de metanol anhidro a un reactor de autoclave y se preactivaron a 64,7°C durante 40 minutos. Se introdujo grasa de pollo seca (15 ml) y se llevó a cabo la reacción a 130°C en un sistema cerrado. La presión alcanzó aproximadamente 100 psi durante la reacción. Se halló que la reacción se completaba en 2,5 horas. Tras el enfriamiento del reactor, se filtró la mezcla de producto en bruto a través de un embudo filtrante con placa porosa de vidrio fina (tamaño de poro de 4-5,5 nm) y se evaporó a vacío el filtrado que contenía producto para eliminar el metanol en exceso. Se analizó el rendimiento de ésteres metílicos y se confirmó la conversión completa mediante <sup>1</sup>H-RMN.

Se obtuvo aceite para cocinar usado de un restaurante de la zona. El aceite para cocinar incluía aceite de nabina usado en freidora con aproximadamente el 0,2% de ácidos grasos libres (AGL) y aproximadamente el 5% de impurezas de proteínas. Se secó el aceite mediante el tamiz molecular 4 Å durante 8-12 horas. Se añadieron 0,4 g de polvo de horno de cemento (CKD) y 5 ml de metanol anhidro a un reactor de autoclave y se preactivaron a 64,7°C durante 40 minutos. Se introdujo aceite para cocinar usado seco (10 ml) y se llevó a cabo la reacción a 120°C en un sistema cerrado. La presión alcanzó aproximadamente 90 psi durante la reacción. Se halló que la reacción se completaba en 35 minutos. Tras el enfriamiento del reactor, se filtró la mezcla de producto en bruto a través de un embudo filtrante con placa porosa de vidrio fina (tamaño de poro de 4-5,5 nm) y se evaporó a vacío el filtrado que contenía producto para eliminar el metanol. Se analizó el rendimiento de ésteres metílicos y se confirmó la conversión completa mediante <sup>1</sup>H-RMN. Se resumen los resultados en la tabla 2.

Tabla 2. Resumen de resultados de producción de biodiésel a partir de las materias primas investigadas.

Materia prima	% de catalizador	Razón en volumen de metanol con respecto a aceite (razón molar)	Condiciones de reacción (T/P)	Tiempo para conversión completa
Aceite de soja	4,3%	0,5 (12)	120°C/90 psi	30 min
Aceite de soja con el 15% en peso de ácido oleico	4,3%	1 (24)	130°C/100 psi	2,5 h
Grasa de pollo PF(I)	4,3%	1 (24)	130°C/100 psi	2,5 h
Grasa de pollo PF(II)	4,3%	1 (24)	130°C/100 psi	2,5 h
Aceite para cocinar usado	4,3%	0,5 (12)	120°C/90 psi	35 min

Ejemplo 8. Reacciones de transesterificación de grasa de aves de corral por medio de un enfoque en 3 etapas: aditivos de catalizador de ácido y de base combinados

Un problema en el uso de CKD para la conversión de grasa de aves de corral en ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) deriva del carácter altamente básico de CKD. Puede neutralizarse CKD y desactivarse mediante los ácidos grasos libres (AGL) en grasa de aves de corral y otras materias primas que contienen AGL mediante un procedimiento denominado saponificación (formación de jabón). Además, el agua producida por la saponificación puede hidrolizar el catalizador CKD. Para solventar estos problemas, se ha desarrollado un nuevo enfoque para convertir de manera eficaz y económica grasa de aves de corral en ésteres metílicos usando una combinación de catalizadores, que incluyen catalizadores de ácido sólidos y CKD. El uso de Al-MCM se describe en el presente documento como un ejemplo del catalizador de ácido, sin embargo esta aplicación no se limita a Al-MCM. Otros catalizadores de ácido sólidos que pueden emplearse incluyen zeolitas, resinas Nafion ácidas, materiales MCM o SBA funcionalizados con grupos sulfónico y similares.

Se aplicó un material de óxido mixto de silicato de aluminio mesoporoso ácido (Al-MCM) a grasa de aves de corral para retirar los AGL. Se retiró el agua añadiendo el tamiz molecular 4 Å al sistema. Entonces se añadió CKD para catalizar la producción de biodiésel. Sigue a continuación un procedimiento experimental típico: se añadieron Al-MCM (0,1 g) y grasa de aves de corral (1 g) a 10 ml de metanol y se hicieron reaccionar durante 4 horas a 65°C. Entonces se añadió el tamiz molecular 4 Å al filtrado durante la noche para retirar el agua. Luego se vertió la mezcla en 0,1 g de CKD-BP activado previamente en 3 ml de metanol. Se halló que la reacción se completaba en 1 hora a 65°C.

Ejemplo 9. Transesterificación de aceite de soja mediante polvo de horno de cal (LKD)

Se añadió metanol (120 ml, 2,96 mol) a 0,2 g de polvo de horno de cal, y se removió la suspensión resultante durante 30 minutos a 64,7°C para proporcionar la composición de catalizador activada. Entonces se añadió aceite de soja (4,6 g, 5,28 mmol) a la composición de catalizador, y se removió la mezcla de reacción en condiciones de reflujo durante 30 minutos. El porcentaje en peso de catalizador sólido con respecto a aceite fue de 4,3 y la razón en volumen de metanol con respecto a aceite fue de 24. El análisis del producto mostró una conversión del 90% tras sólo 16 minutos. La conversión de aceite de soja en ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) se completó en 30 minutos.

#### 10 Ejemplo 10. Análisis estructural de CKD

##### Análisis mediante adsorción de nitrógeno:

15 Se determinó el área de superficie de los materiales CKD mediante un análisis de superficie de adsorción-desorción de nitrógeno. Los resultados muestran que las muestras de CKD tienen áreas de superficie bajas (de aproximadamente 2-3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>).

##### Microscopía electrónica:

20 Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) en los catalizadores CKD para determinar la morfología y para analizar la estructura porosa de los catalizadores. Los espectros de SEM, la figura 4, establecen que CKD-5 y CKD-BP tienen morfologías diferentes. CKD-5 tiene una estructura amorfa con un mayor tamaño de partícula, mientras que las muestras de CKD-BP presentaban morfologías esféricas, más ordenadas y partículas finas.

#### 25 Ejemplo 11. Datos analíticos de CKD

##### Clasificación de muestras de CKD

30 La composición y mineralogía de CKD depende de las materia primas usadas, el tipo de horno usado en la producción de cemento y las prácticas individuales en la planta, tales como temperaturas de funcionamiento, tipos de combustible, sistemas de recogida de polvo y similares. CKD contiene normalmente calcita, cal, cuarzo, sulfatos y cloruros alcalinos. Se analizaron tres CKD (indicados como CKD-BP, CKD-ESP y CKD-5) tal como sigue.

35 Para analizar la composición química y la composición mineralógica de las muestras de CKD, se emplearon dos métodos espectroscópicos diferentes. Se usó espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF) para determinar la presencia y la cantidad de los elementos individuales en las muestras de CKD. En un experimento típico, se aplicó una técnica de fusión convencional para disolver o descomponer muestras sólidas usando un fundente para producir un vidrio homogéneo. Este procedimiento eliminó la inhomogeneidad de los diferentes tamaños de partículas y efectos mineralógicos. A continuación, se obtuvieron los espectros de difracción de rayos X de polvo (XRD) de estos materiales para identificar su composición de fases.

45 Se han examinado las diferencias en la composición química de 63 muestras de CKD recién producidas diferentes y se han notificado en la bibliografía (Engineering Geology 2006, 85, 165). Los intervalos en porcentaje de diferentes elementos químicos se representan en forma de los óxidos correspondientes y se resumen los resultados en la tabla 3. Entre estos CKD, se obtuvieron 58 muestras de diferentes fábricas de cemento ubicadas en los Estados Unidos. Se generaron los diferentes óxidos resumidos en la tabla 3 a partir de la oxidación de las muestras de CKD recién preparadas.

50 Tabla 3. Composiciones químicas de polvo de horno de cemento

	Media (% en peso)	Max. (% en peso)	Mín. (% en peso)
SiO <sub>2</sub>	15,05	34,30	2,16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,43	10,5	1,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,23	6,00	0,24
CaO	43,99	61,28	19,40
Na <sub>2</sub> O	0,69	6,25	0,00
K <sub>2</sub> O	4,00	15,30	0,11
MgO	1,64	3,50	0,54
SO <sub>3</sub>	6,02	17,4	0,02
PPC	21,57	42,39	4,2
CaO libre	6,75	27,18	0,00
Alcali total	3,32	11,42	0,14
TRO	21,49	56,08	1,86

PPC: pérdida por calcinación

TRO: contenido de óxido reactivo total =  $[\text{CaO} + \text{MgO} - \text{PPC}] - [\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}]$

Álcali total =  $\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$

5

#### Análisis elemental y análisis mediante difracción de rayos X de polvo de muestras de CKD

Los resultados de los análisis químicos de cementos se expresan comúnmente en cuanto a componentes de óxido. La tabla 4 muestra las composiciones químicas de tres catalizadores CKD (CKD-BP, CKD-5 y CKD-ESP) que se investigaron para diversas transesterificaciones de aceites en biodiésel.

10

Tabla 4. Análisis mediante XRF de CKD-BP, CKD-5 y CKD-ESP (% en peso)

	CKD-BP	CKD-5	CKD-ESP
SiO <sub>2</sub>	12,3	11,5	8,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	4,4	3,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	2,0	1,2
CaO	53,4	56,0	44,1
Na <sub>2</sub> O	1,0	1,0	0,2
K <sub>2</sub> O	7,1	5,9	0,4
MgO	1,5	1,3	1,0
SO <sub>3</sub>	15,5	16,7	2,4
PPC	3,4	6,0	38,9

Se presentan los análisis mediante difracción de rayos X de polvo (XRD) de muestras de CKD en la figura 5(a). Las principales fases identificadas en CKD incluyen óxido de calcio (CaO), calcita (CaCO<sub>3</sub>), anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) y cuarzo (SiO<sub>2</sub>), que también están presentes en la figura 5(a). En comparación con CKD-5, CKD-BP presentó sólo tres picos de difracción principales alrededor de 32°, 38° y 53° (2θ), que se asignan a óxido de calcio. Por tanto, CKD-BP tiene mayor cantidad de CaO que CKD-5 y CKD-ESP. A partir del estudio de reactividad, se halló que los CKD con reactividad catalítica favorable incluyen aquellos que contienen mayores cantidades de CaO (cal libre), tal como se determinó mediante análisis mediante XRD. Por ejemplo, los CKD con más de aproximadamente el 45% en peso, o más de aproximadamente el 50% en peso, proporcionan una conversión mayor y más rápida en productos en una reacción de esterificación o transesterificación.

20

Basándose en esta observación, CaO parece ser un componente significativo que es responsable al menos en parte de la alta reactividad catalítica de los sistemas de catalizador CKD. Esta observación se confirma además mediante la baja reactividad catalítica del material de CKD-ESP, que contiene principalmente CaCO<sub>3</sub> (calcita) y escasa o ninguna cantidad de cal libre (CaO).

25

Tal como se muestra en la figura 5(b), los picos de CaO característicos de los CKD desaparecen tras la reacción de transesterificación, lo que sugiere que la principal especie activa es, en efecto, CaO. Los diferentes espectros de XRD también indicaron dos composiciones químicas diferentes de estas muestras de CKD obtenidas de diferentes empresas cementeras. Los resultados muestran que el CKD-BP tiene un perfil cinético más rápido que CKD-5. La tabla 5 muestra los resultados de composición química calcinada de diversos CKD.

30

35

Tabla 5. Comparación de composiciones de CKD calcinadas

	CKD-BP	CKD-5	CKD-ESP
SiO <sub>2</sub>	12,3	11,5	8,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9	4,4	3,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,6	2,0	1,2
CaO	53,4	56,0	44,1
Na <sub>2</sub> O	1,0	1,0	0,2
K <sub>2</sub> O	7,1	5,9	0,4
MgO	1,5	1,3	1,0
SO <sub>3</sub>	15,5	16,7	2,4
PPC	3,4	6,0	38,9

Por tanto, se ha demostrado que los polvos de horno de cemento (CKD) pueden servir como catalizadores eficaces para la conversión de aceites orgánicos en biodiésel. Combinados con otros catalizadores de ácido y tamices moleculares, los CKD pueden usarse como catalizadores para convertir materias primas de aceite que contienen alto contenido de AGL en los ésteres metílicos de biodiésel deseados. Los catalizadores CKD pueden recircularse y reutilizarse fácilmente sin purificación. Además, los CKD se consideran materiales de desecho y se cree que la utilización de estos catalizadores sólidos para la producción de biodiésel es varios órdenes de magnitud más económica que los métodos del estado actual de la técnica.

40

45



Ejemplo 12. Intento de transesterificación de aceite de soja mediante polvo de horno de cemento no activo (CKD-ESP)

5 Se añadió metanol (180 ml, 4,44 mol) a 0,3 g de polvo de horno de cemento (CKD-ESP). Se removió la mezcla durante 30 minutos a 64,7°C para dispersar las partículas sólidas de CKD-ESP. Entonces se añadió aceite de soja (6,9 g, 7,9 mmol) a la disolución metanólica de CKD-ESP. Se removió la mezcla de reacción en metanol a reflujo (64,7°C) durante 30 minutos. El porcentaje en peso de catalizador sólido con respecto a aceite fue de 4,3 y la razón en volumen de metanol con respecto a aceite fue de 24. Se retiraron alícuotas de muestra de la mezcla de reacción en diversos intervalos de tiempo para monitorizar el avance de la reacción. Se analizó la conversión de aceite de soja en EMAG mediante <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub>. A lo largo del periodo de reacción de 6 horas, no se halló EMAG en la reacción de transesterificación usando CKD-ESP como catalizador. La figura 6 muestra que CKD-ESP carece de picos intensos de óxido de calcio tal como se determinó mediante análisis mediante XRD.

Ejemplo 13. Transesterificación de aceite de soja mediante cenizas volantes

Se suspendieron cenizas volantes de clase F (0,3 g) en 180 ml de metanol (4,44 mol) durante 30 minutos a 64,7°C. Entonces se añadió aceite de soja (6,9 g, 7,9 mmol) a la suspensión anterior, y se llevó a cabo la reacción en metanol a reflujo (64,7°C) durante 3 horas. El porcentaje en peso de catalizador sólido con respecto a aceite fue de 4,3 y la razón en volumen de metanol con respecto a aceite fue de 24. Se retiraron alícuotas de muestra de la mezcla de reacción en diversos intervalos de tiempo para monitorizar el avance de la reacción. Se analizó la conversión de aceite de soja en EMAG mediante <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub>. No se detectó producto en el plazo de un tiempo de reacción de tres horas. La figura 6 muestra que las cenizas volantes carecen de picos intensos de óxido de calcio tal como se determinó mediante análisis mediante XRD.

Ejemplo 14. Transesterificación de aceite de soja mediante polvo de horno de cal (LKD)

*Transesterificación de aceite de soja mediante LKD.* Se llevó a cabo una reacción típica para la transesterificación de aceite de soja con metanol usando LKD como catalizador en un reactor discontinuo PPI de 8 litros equipado con un controlador de temperatura y un agitador. Se cargó en primer lugar el reactor con aceite de soja (2 l) y se calentó hasta 160°F (aproximadamente 71°C.) con removido. Mientras tanto, se activaron 80 g de polvo de horno de cal en 0,5 l de metanol durante 30 minutos a temperatura ambiente. La razón molar de metanol con respecto a aceite fue de 6 y la carga de catalizador fue del 4,3% en peso con respecto al peso de aceite. Tras la activación, se añadió la mezcla de catalizador y metanol al reactor y se llevó a cabo la reacción a 160°F con la misma velocidad de removido. Se retiraron alícuotas de muestra del reactor en diversos intervalos de tiempo y se analizaron mediante <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub>. La reacción alcanzó una conversión del 98% en 90 minutos.

*Transesterificación de aceite de soja mediante LKD a menores temperaturas.* Se llevó a cabo la reacción a 140, 150 y 160°F para evaluar la influencia de la temperatura de reacción. En estos experimentos, se fijó en 6 la razón molar de metanol con respecto a aceite y el porcentaje en peso de catalizador con respecto a aceite fue de 4,3. Tal como se esperaba, la cinética de reacción aumentó con la temperatura. Por ejemplo, las conversiones a 140 y 150°F fueron del 96% en 2 horas y del 98% en 1,5 horas, respectivamente.

*Transesterificación de aceite de soja mediante LKD con mayor carga de catalizador.* En este ejemplo, se activaron 160 g de polvo de horno de cal (el 8,7% en peso de carga de catalizador con respecto a aceite) en 0,5 l de metanol durante 30 minutos a temperatura ambiente (aproximadamente 23°C). Se calentaron dos litros de aceite de soja hasta 150°F (aproximadamente 65°C) en el reactor durante la activación del catalizador. Se cargó entonces la mezcla de catalizador y metanol en el reactor y se realizó la reacción a aproximadamente 150°F con removido. Los resultados mostraron que la reacción alcanzaba una conversión del 94% en 1 hora y del 96% en 1,5 horas.

*Transesterificación de aceite de soja mediante LKD con razón molar de metanol con respecto a aceite aumentada.* En este ejemplo, se activaron 160 g de polvo de horno de cal en 1 l de metanol durante 30 minutos a temperatura ambiente. Se calentaron dos litros de aceite de soja hasta 160°F en el reactor durante la activación del catalizador. Se estableció en 12 la razón molar de metanol con respecto a aceite. Tras la activación del catalizador, se cargó la mezcla de catalizador y metanol en el reactor y se realizó la reacción a 160°F con removido. La reacción alcanzó una conversión del 95% en 90 minutos.

*Transesterificación de aceite de soja mediante diferentes muestras de LKD que contienen cantidades variables de Ca.* Dos muestras, LKD-18 y LKD-65, contenían aproximadamente el 18% de Ca y el 65% de Ca a partir de su análisis químico, respectivamente. Se llevaron a cabo las reacciones en las siguientes condiciones: se activaron 80 g de catalizador (el 4,3% en peso) en 0,5 l de metanol (la razón molar de metanol con respecto a aceite fue de 0,25) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Tras la activación, se añadió la mezcla de catalizador y metanol al reactor y se llevó a cabo la reacción a 140°F (aproximadamente 60°C) durante 2 horas. Se halló que ambas reacciones proporcionaban conversiones mayores del 96% en 2 horas.

*Estudio de ciclo de vida de LKD para la transesterificación de aceite de soja.* Se consiguió la recirculación del

5 catalizador mediante simple filtración de la mezcla de producto al final de la reacción. Se usó de nuevo el catalizador recuperado en las mismas condiciones de reacción sin ninguna purificación. El catalizador LKD podía reutilizarse durante al menos 15 veces sin observar una pérdida significativa de reactividad (figura 7). Se llevó a cabo el estudio de ciclo de vida del catalizador tal como sigue. Se cargó en primer lugar el reactor con aceite de soja (2 l) y se calentó hasta 160°F con removido. Al mismo tiempo, se activaron 160 g de polvo de horno de cal en 1 l de metanol durante 30 minutos a temperatura ambiente. Tras la activación, se añadió la mezcla de catalizador y metanol al reactor y se llevó a cabo la reacción a 160°F con la misma velocidad de removido. Con el fin de monitorizar la cinética, se tomaron alícuotas de muestra del reactor en diversos intervalos de tiempo y se analizaron mediante <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub>. Tras completarse cada reacción, se descargaron los productos del reactor y se aisló el catalizador a través de filtración y se reutilizó para el siguiente ciclo sin purificación.

15 *Composición química de LKD.* De manera similar a las partículas de CKD, las partículas de LKD pueden tener variaciones en su composición química, dependiendo de la muestra. Se proporciona la composición química para dos muestras en la tabla 6 a continuación.

Tabla 6. Composición química de dos muestras de polvo de horno de cal.

	LKD-1 (% en peso)	LKD-2 (% en peso)
Cal libre (libre de CaO)	12,1	29,8
CaCO <sub>3</sub>	38,3	39,8
MgO	18,9	1,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	4,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	25
SiO <sub>2</sub>	1,7	7,3
SO <sub>3</sub>	2,3	2,8
PPC	22,2	18,1

PPC: pérdida por calcinación

20 se ilustran representaciones gráficas de XRD de polvo de muestras de LKD en la figura 8, que compara las representaciones gráficas de XRD de polvo de LKD-1, LKD-2 y LKD-3 con CaO y CaCO<sub>3</sub>. Las muestras de LKD proporcionaron espectros de XRD similares, mostrando cada uno picos característicos de CaO y CaCO<sub>3</sub>, lo que indica que los componentes principales de LKD son CaO y CaCO<sub>3</sub>. La figura 9 ilustra micrografías electrónicas de barrido (SEM) de una muestra de LKD (LKD-2) a dos resoluciones diferentes.

## REIVINDICACIONES

1. Método para preparar un éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos, que comprende:
  - 5 proporcionar polvo de horno de cemento de tamaño de partícula de 0,1-100 μm y peso específico de 2,6-2,8 o polvo de horno de cal de 50 nm a 3 mm de diámetro o longitud o dimensión más grande (dependiendo de la forma) de 100 nm a 2 mm, que tiene un área de superficie de 0,2-10 m<sup>2</sup> por gramo y que contiene hasta el 65 por ciento en masa de átomos de calcio, al menos el 15% en peso de óxido de calcio y que presenta picos de difracción de rayos X de polvo (2θ) a 32, 38 y 53° asignados a CaO;
  - 10 poner en contacto el polvo de horno de cemento o polvo de horno de cal con un alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) a una temperatura a o por encima de 20°C y hasta la temperatura de reflujo del alcohol durante un periodo de tiempo suficiente para activar el polvo de horno; y
  - 15 poner en contacto posteriormente un aceite animal o vegetal que contiene glicéridos o grasa de aves de corral con una cantidad eficaz del polvo de horno de cemento o polvo de horno de cal activado y el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) para proporcionar una mezcla de reacción en condiciones tales que el polvo de horno activado cataliza la formación de un éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos, derivado de grasa o derivado de aceite animal o derivado de aceite vegetal correspondiente y glicerol.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el polvo de horno se dispersa en el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) y se calienta.
3. Método según la reivindicación 1 ó 2, en el que el polvo de horno y el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) se calientan a una temperatura de activación de 30 - 100°C.
4. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) es metanol o etanol.
5. Método según la reivindicación 4, en el que el polvo de horno se dispersa en el alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) y se calienta a la temperatura de reflujo.
6. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la razón molar del alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) con respecto al aceite animal o vegetal que contiene glicéridos es de aproximadamente 600:1 a aproximadamente 3:1.
7. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la parte de ácido graso del aceite animal o vegetal que contiene glicéridos comprende una cadena de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> opcionalmente insaturada, y en el que la cadena de alquilo C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> comprende opcionalmente 1, 2, 3, ó 4 sitios de insaturación, epoxidación, hidroxilación o una combinación de los mismos.
8. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el aceite vegetal es aceite de nabina, coco, maíz, semillas de algodón, *Crambe*, palma, cacahuete, colza, soja o girasol.
9. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la formación del éster se lleva a cabo sin disolvente añadido distinto del alcohol (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>).
10. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que la formación del éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos, derivado de aceite animal o derivado de aceite vegetal se lleva a cabo a por encima de aproximadamente 40°C, y opcionalmente a una presión mayor de 1 atmósfera.
11. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el polvo de horno está presente en al menos aproximadamente el 0,5% en peso con respecto al peso del aceite animal o vegetal que contiene glicéridos.
12. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el aceite animal que contiene glicéridos comprende ácidos grasos libres y opcionalmente agua, y el método comprende además:
  - 55 inmovilizar los ácidos grasos libres sobre un ácido sólido;
  - secar opcionalmente el aceite animal poniendo en contacto el aceite animal con un tamiz molecular; y
  - 60 separar opcionalmente el tamiz molecular y los ácidos grasos libres inmovilizados del aceite animal que contiene glicéridos antes de poner en contacto el aceite animal que contiene glicéridos con el polvo de horno.
13. Método según cualquier reivindicación anterior, en el que el polvo de horno se recupera y se reutiliza en un método posterior para preparar éster alquílico (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) de ácidos grasos.

14. Método según cualquier reivindicación anterior, cuando se usa para producir biodiésel a partir de aceite, y en el que se separa glicerol del biodiésel mediante sedimentación gravitacional, centrifugación, destilación o una combinación de las mismas.

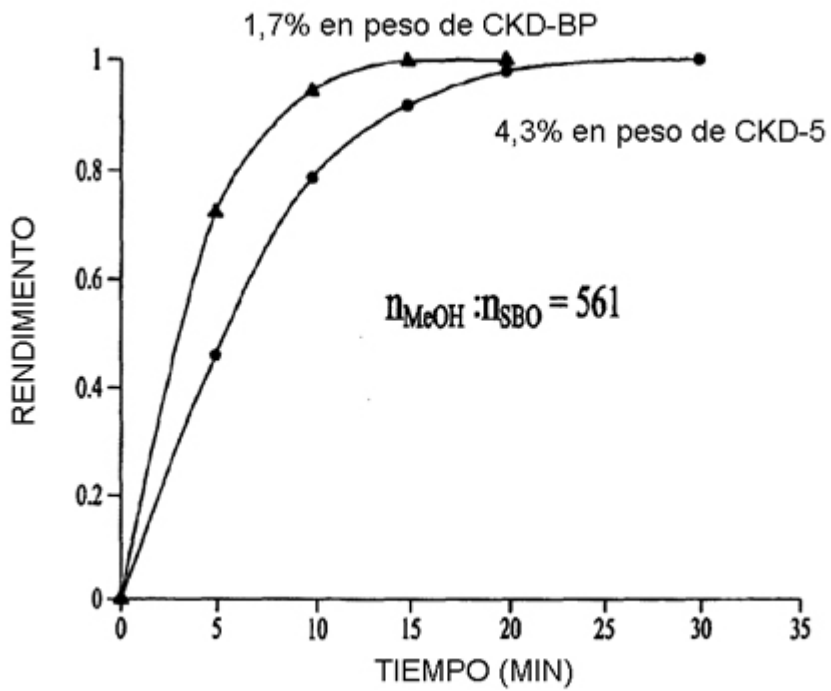


FIG. 1

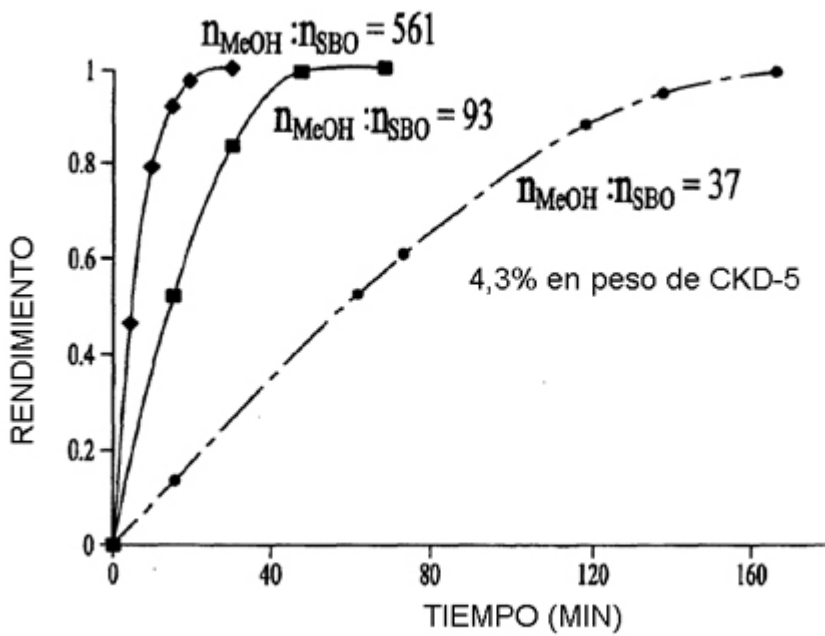
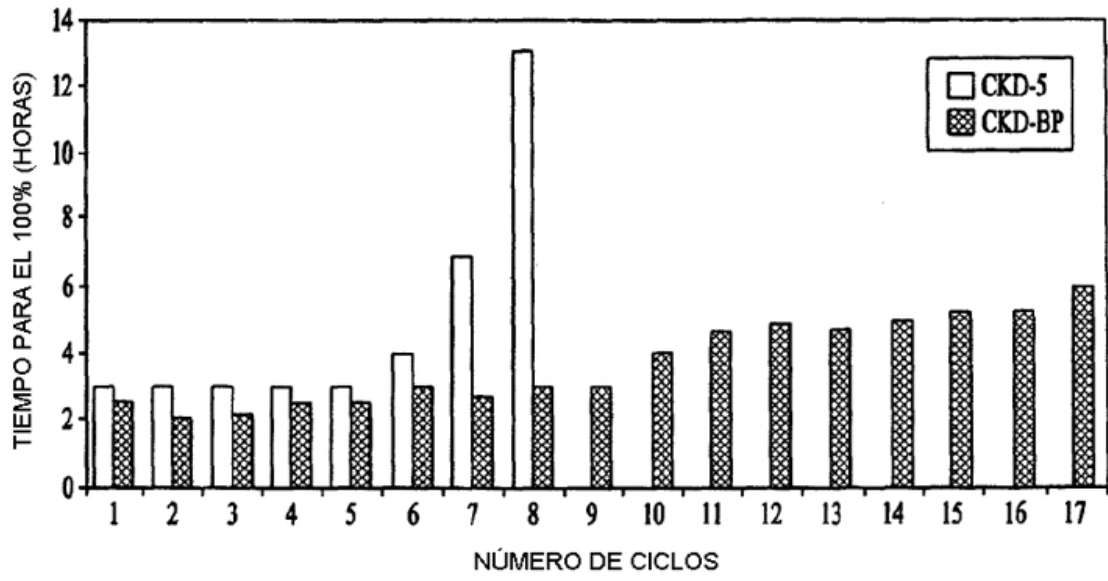
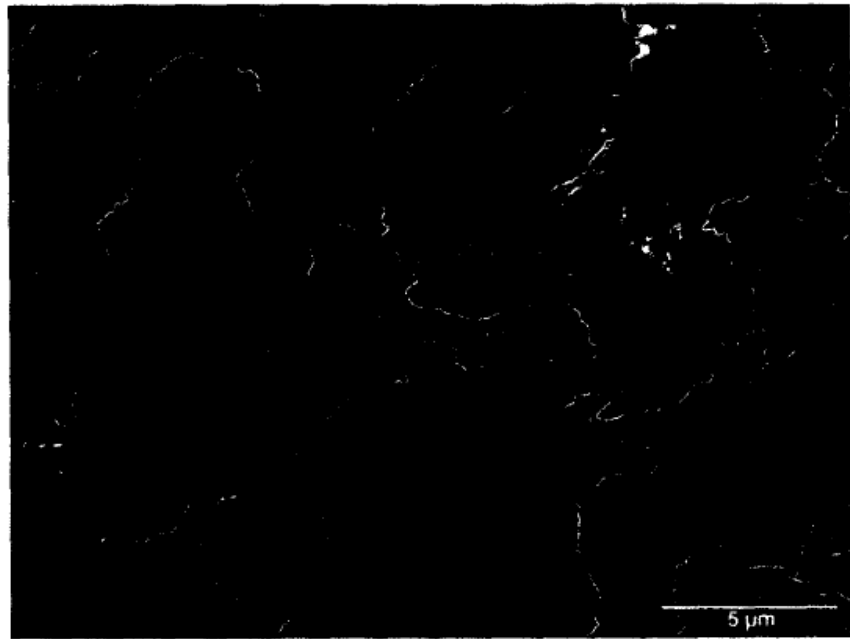


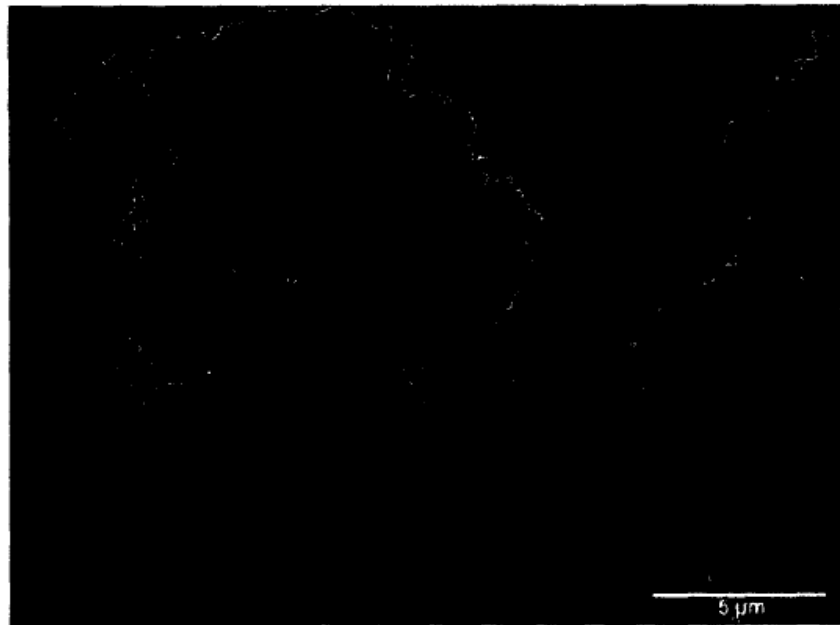
FIG. 2



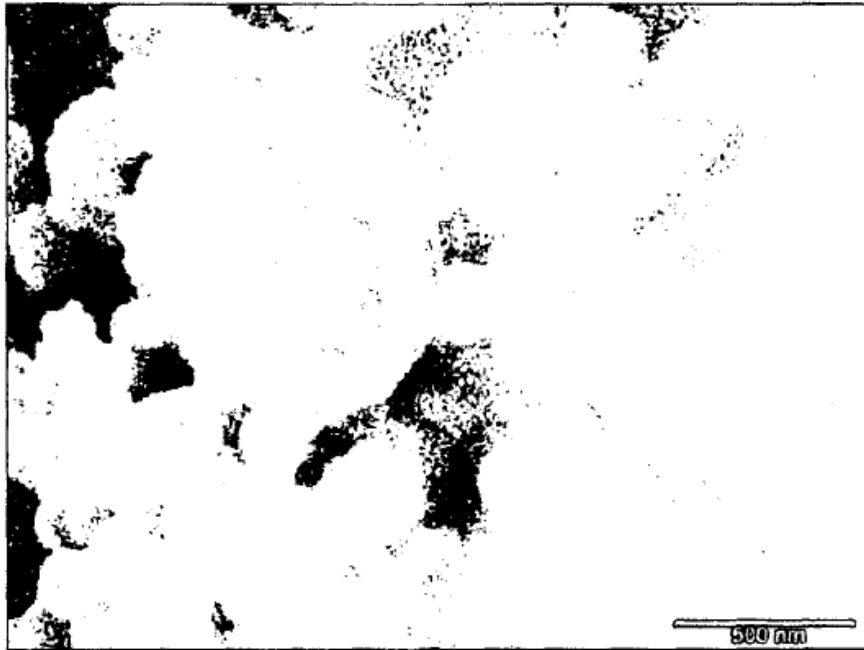
**FIG. 3**



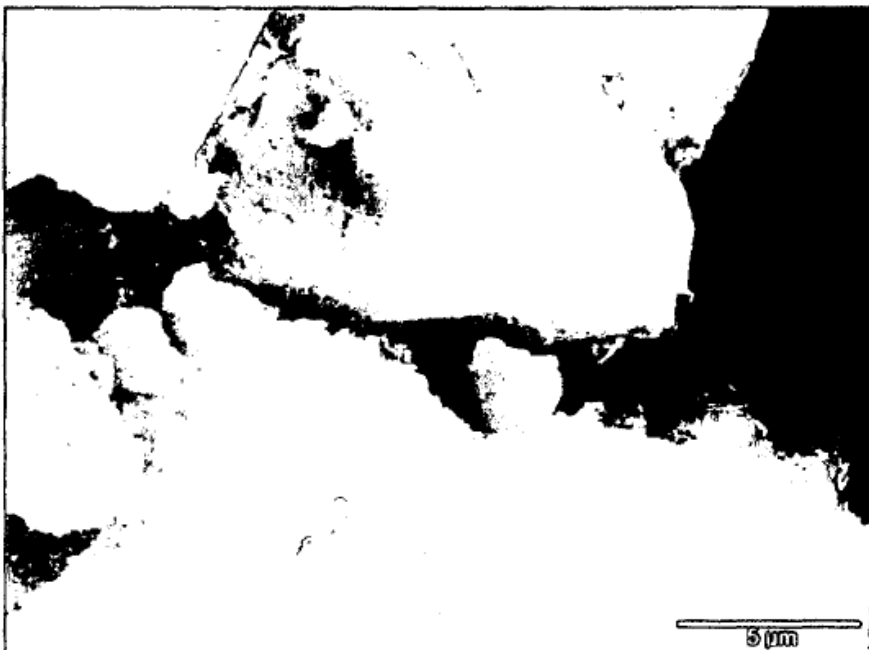
***FIG. 4A***



***FIG. 4B***

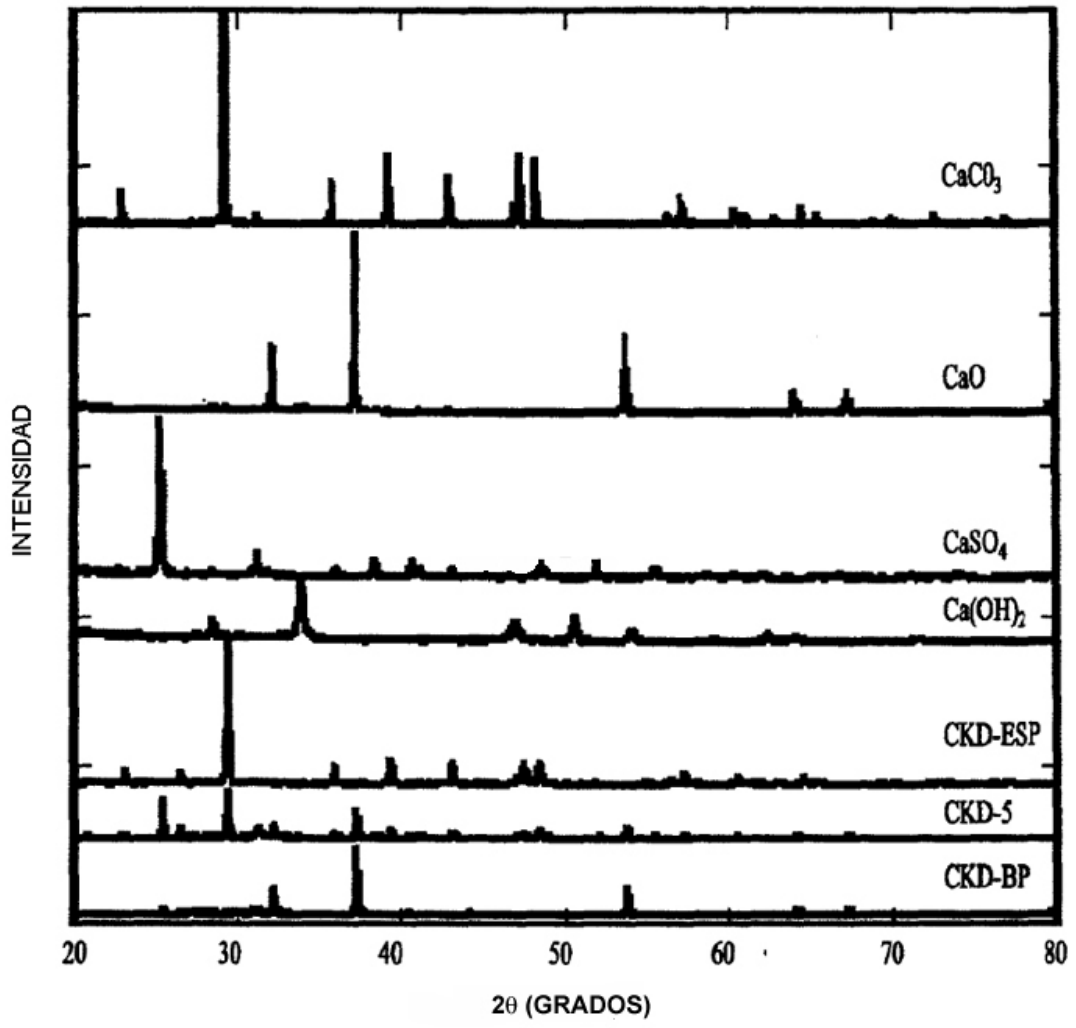


*FIG. 4C*

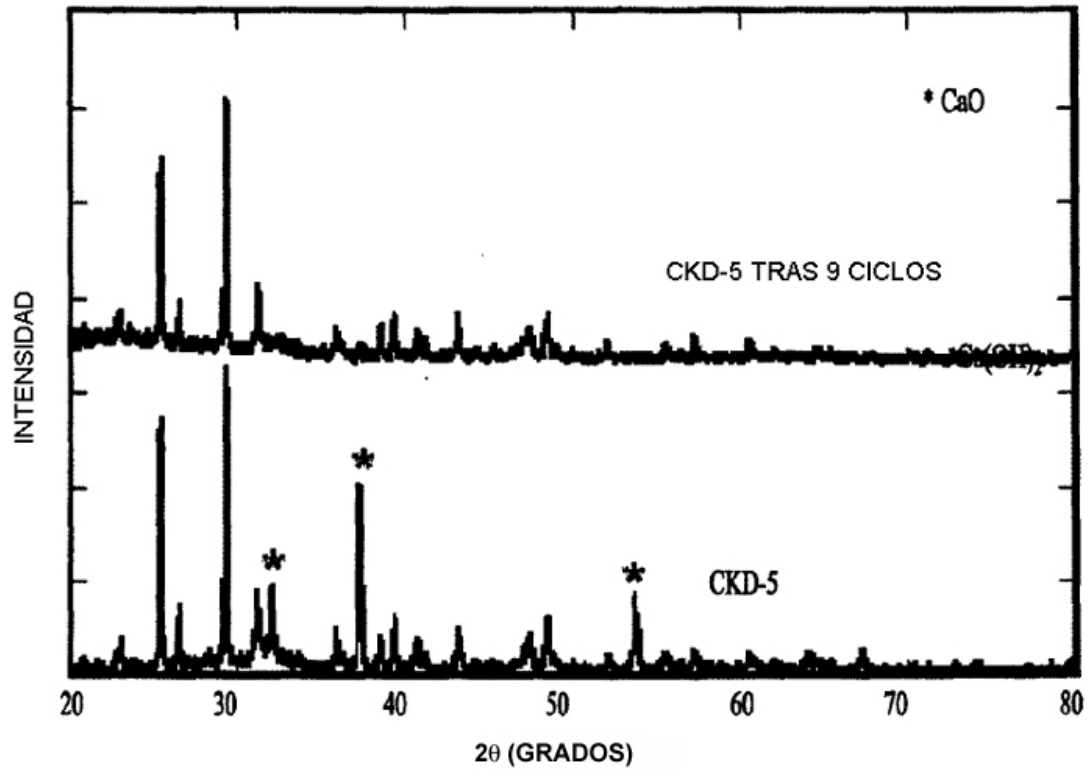


*FIG. 4D*

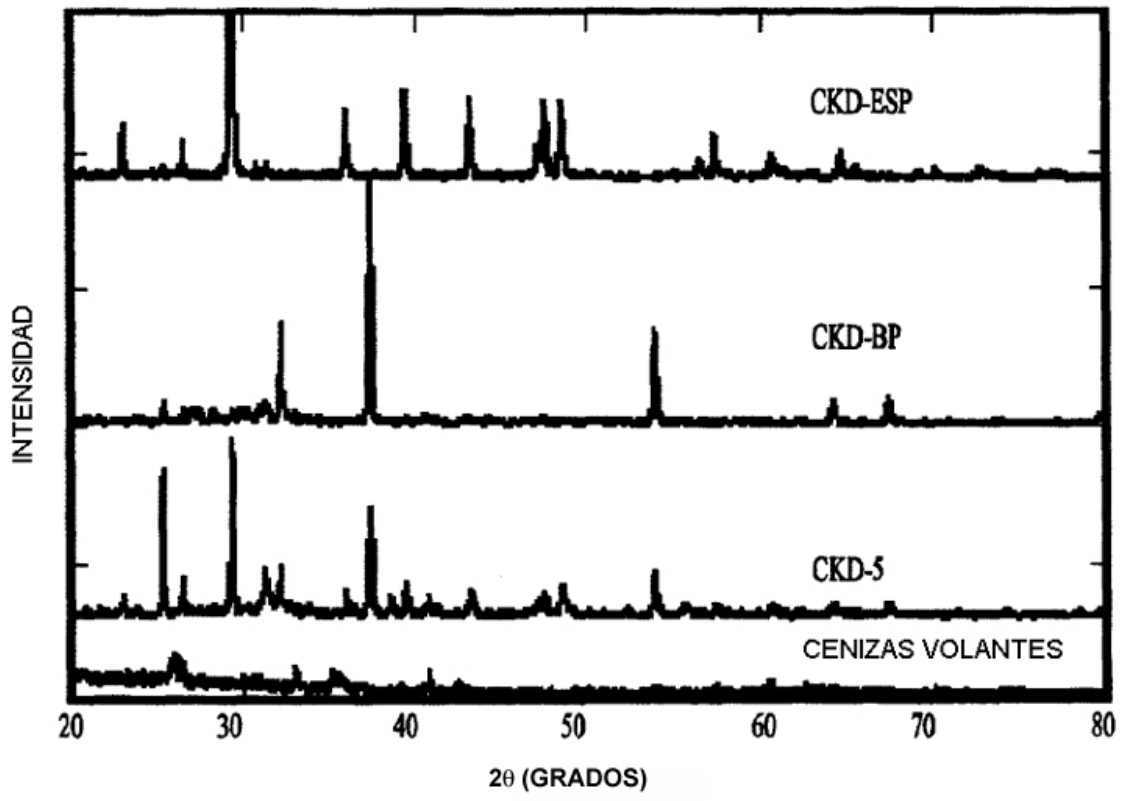




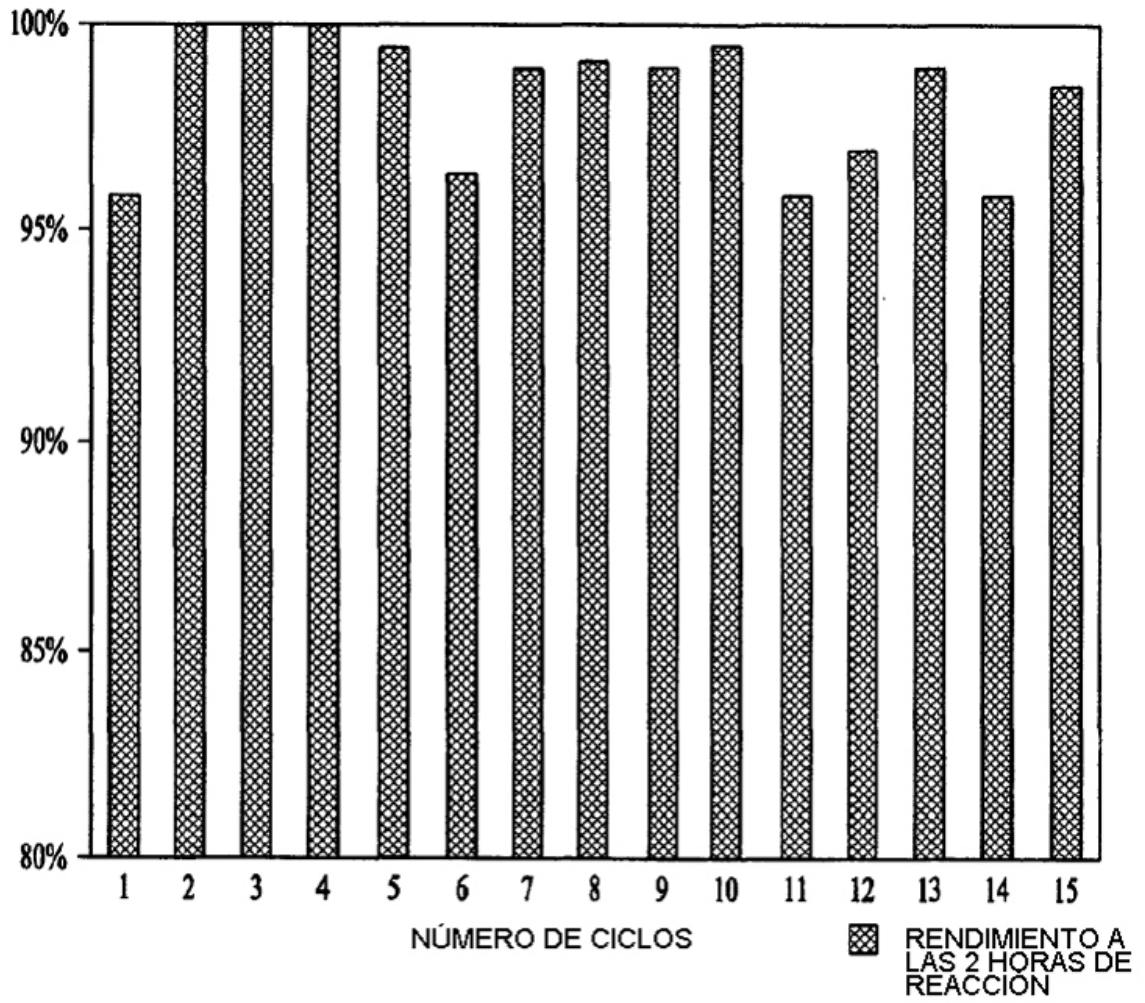
*FIG. 5A*



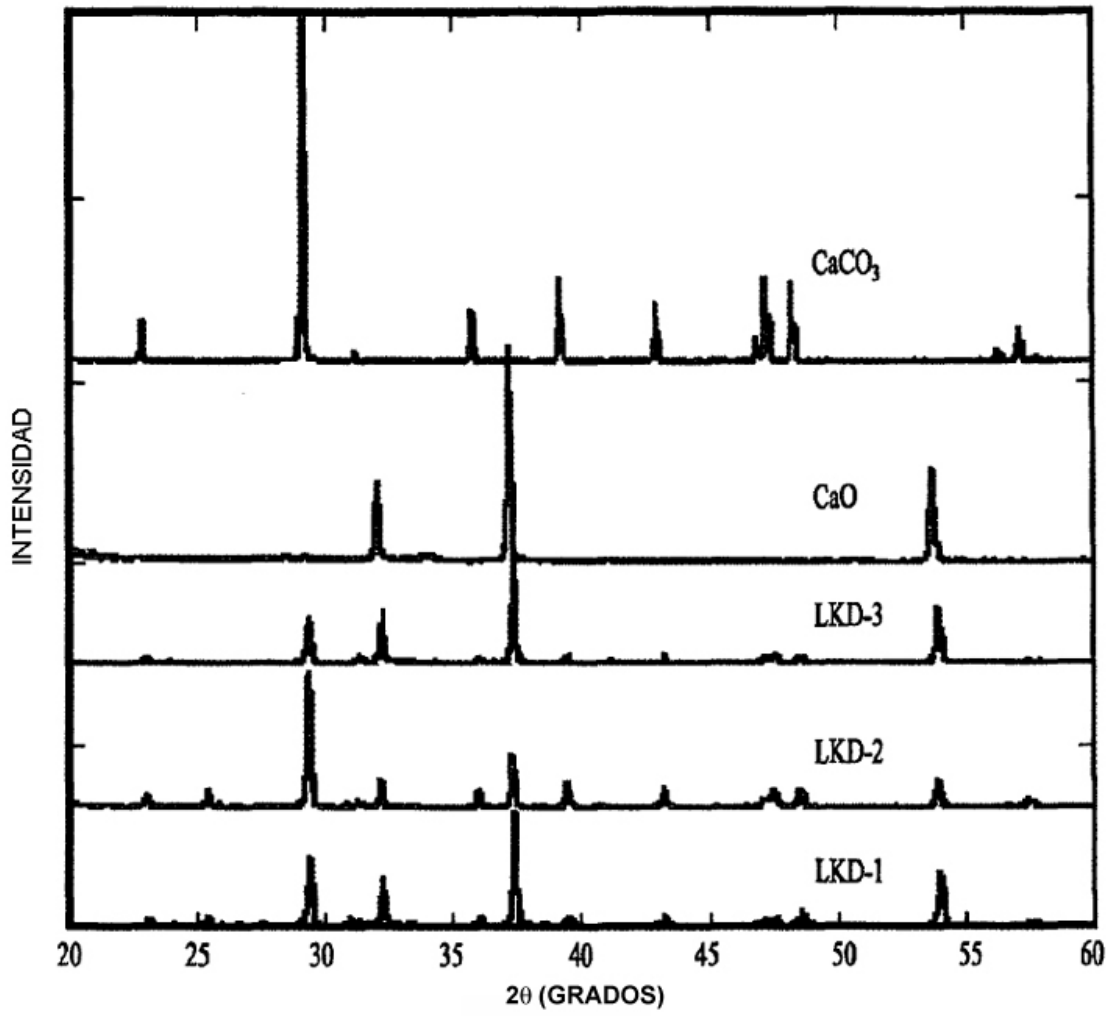
*FIG. 5B*



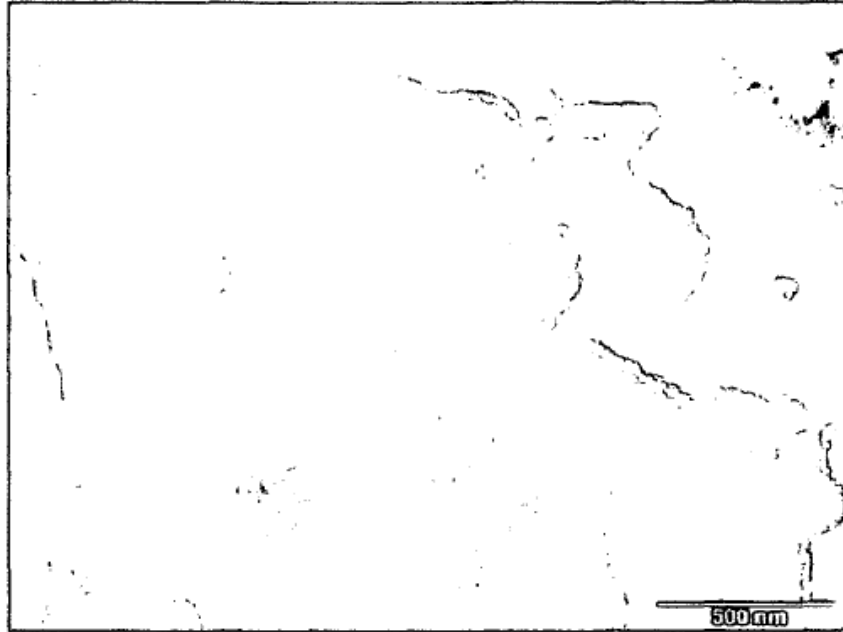
**FIG. 6**



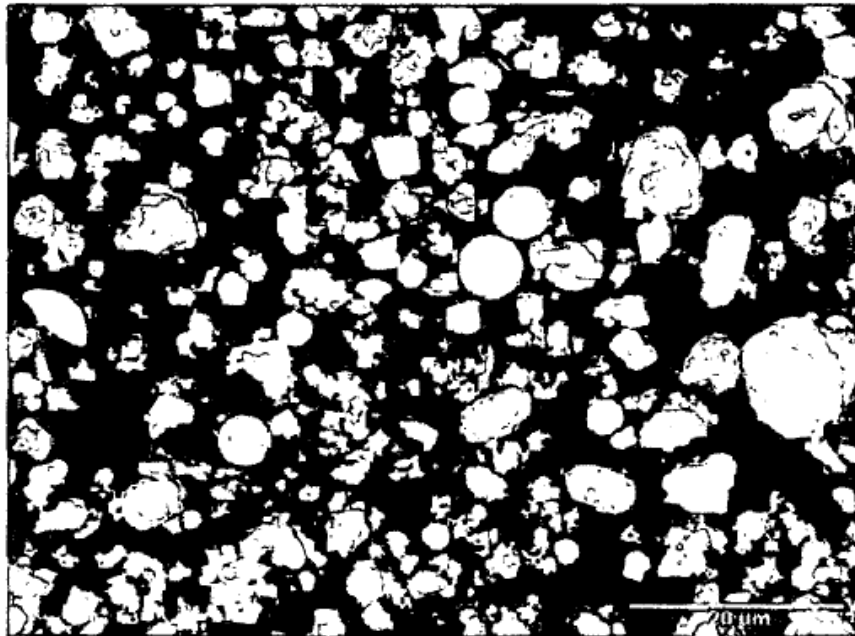
**FIG. 7**



*FIG. 8*



*FIG. 9A*



*FIG. 9B*