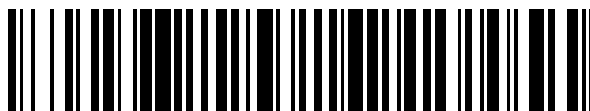


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 798 023**

51 Int. Cl.:

C07C 2/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.08.2006 PCT/US2006/032482**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.01.2008 WO08013551**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2006 E 06813569 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 2043972**

54 Título: **Producción de biodiésel usando catalizadores compuestos**

30 Prioridad:

23.07.2006 US 832849 P

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

04.12.2020

73 Titular/es:

**IOWA STATE UNIVERSITY RESEARCH
FOUNDATION, INC. (100.0%)
1805 Collaboration Place, Suite 2100
Ames, IA 50010, US**

72 Inventor/es:

**LIN, VICTOR SHANG-YI;
NIEWEG, JENNIFER A.;
VERKADE, JOHN G.;
VENKAT REDDY, CHINTA REDDY y
KERN, CARLA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 798 023 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de biodiésel usando catalizadores compuestos

5 Campo de la invención

Esta invención proporciona un método de esterificación de un ácido graso para proporcionar un éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso o transesterificación de un éster para proporcionar un éster de alquilo (C₁-C₄).

10 Antecedentes de la invención

El biodiésel, tal como el diésel de soja (sojato de metilo), se está volviendo cada vez más útil como un "combustible verde". El biodiésel es una alternativa biodegradable y no tóxica al combustible diésel. Está hecho de fuentes biológicas renovables, tales como aceites vegetales y grasas animales (Bioresource Technology 1999, 70, 1-15). Los ésteres metílicos de ácido graso de biodiésel han sido recientemente aceptados como una alternativa viable a los disolventes derivados del petróleo tradicionales, que son de preocupación ambiental y están bajo presión legislativa para ser reemplazados por sustitutos biodegradables. Aunque el interés en el biodiésel está aumentando rápidamente, el procedimiento por el cual se sintetiza el biodiésel no ha cambiado mucho en los últimos años.

En la actualidad, el diésel de soja (sojato de metilo) se produce comercialmente mediante un procedimiento intensivo en energía y mano de obra en el que el aceite de soja se hace reaccionar con metanol a 140-150 °F (aproximadamente 60-65 °C), a menudo bajo presión, en presencia de metóxido de sodio para producir ésteres metílicos de ácidos grasos y glicerol. Este procedimiento se llama "transesterificación". El aislamiento del sojato de metilo deseado del catalizador altamente cáustico (tóxico) y otros productos, tales como el glicerol, implica un procedimiento de neutralización preciso con ácidos fuertes, tales como el ácido clorhídrico (HCl), y lavados extensos con agua para eliminar la sal de cloruro de sodio (NaCl) resultante. Además, el glicerol se debe separar de la sal de cloruro de sodio mediante destilación al vacío en una operación intensiva de energía para este producto de alto punto de ebullición (Bioresource Technology 1999, 70, 81; Fuel 1998, 77, 1297; J. Am. Oil Chem. Soc. 1985, 62, 331; J. Am. Oil Chem. Soc. 2001, 78, 139).

Los investigadores de todo el mundo han estado desarrollando catalizadores sólidos para la transesterificación de aceites a biodiésel. Por ejemplo, diversos óxidos metálicos básicos, tales como el metóxido de magnesio, el óxido de calcio, el alcóxido de calcio y el hidróxido de bario (Applied Catalysis, A: General 2000, 192, (1), 23-28), han demostrado ser catalizadores activos para transesterificación. Sin embargo, la capacidad de reciclaje de estos catalizadores de base sólida es pobre. Esto se debe a la solubilidad moderada de algunos de estos óxidos e hidróxidos metálicos sólidos en metanol (Bioresource Technology 1999, 70, (3), 249-253). Adicionalmente, estos catalizadores básicos no son apropiados para materias primas distintas del aceite de soja, tales como los aceites residuales de restaurantes y las grasas animales procesadas. La gran cantidad (5-15% en peso) de ácidos grasos libres (FFA) contenidos en estas materias primas acorta significativamente la vida útil de los catalizadores básicos debido a la saponificación.

En la actualidad, el ácido sulfúrico, un ácido fuerte homogéneo, se usa como catalizador de pretratamiento para convertir los FFA en biodiésel. Sin embargo, la necesidad de neutralización antes de la reacción de transesterificación nuevamente crea preocupaciones económicas y ambientales. Mientras que varios ácidos sólidos, tales como la zeolita, las resinas de intercambio iónico y la zirconia sulfatada, han sido probados para la esterificación de FFA (Advanced Synthesis & Catalysis 2006, 348, 75-81; Accounts of Chemical Research 2002, 35, (9), 791-797), sería deseable desarrollar un sistema cooperativo integrado ácido-base que pueda catalizar las reacciones de esterificación y transesterificación.

Wei et al., In-Situ coating of SBA-15 with MgO: Direct Synthesis of Mesoporous Solid Bases from Strong Acidic Systems, Adv Mater., 2003, 15, No. 22, 1943-1945 revela que los materiales mesoporosos tienen demanda de catalizadores, separación y nanociencia. SBA-15 es una sílice mesoporosa hexagonal bien ordenada que atrajo especial atención. La síntesis de compuestos de MgO-SBA-15 se informó con una buena dispersión de MgO en cantidades de 10-30% en peso sobre el silicato mesoporoso como se determinó por microscopía electrónica de transmisión y con áreas de superficie BET de 336-629m²/g.

Glacens et al., Selective etherification of glycerol to polyglycerols over impregnated basic MCM-41 type mesoporous catalysts, Applied Catalysis A: General, 227 (2002) 181-190. En estos catalizadores, el magnesio se incorpora en un marco de sílice mesoporoso. Se reportan áreas de superficie específicas de 42.20-184.63m²/g (Tabla 5).

Sarapavan et al., Mesoporous calcium silicate glasses II. Textual Characterization, Journal of Non-Crystalline Solids, 318 (2003), 14-26 describe gafas de gel monolíticas homogéneas sin grietas en el sistema binario CaO-SiO₂ cuya estructura consiste en una red tridimensional de cavidades (poros) conectados por constricciones (gargantas) en el intervalo de mesoporos, incorporando átomos de calcio a la red de sílice. Se esperaba que los vidrios bioactivos

mesoporosos (MPG) tuvieran una excelente biodegradabilidad en el fluido corporal, lo cual era importante para las posibles bioaplicaciones, tales como la reparación de defectos óseos y la ingeniería de tejidos óseos.

La Patente de los Estados Unidos 6,946,109 (Pinavalla) describe composiciones de sílice laminar mesoporosa que tienen elementos funcionales tales como calcio incorporado en un marco de sílice, materiales ejemplificados que tienen áreas de superficie BET de 380-650 m²/g.

Barraut et al., Selective glycerol transesterification over mesoporous basic catalysts, C.R. Chimie, 7 (2004), 593-599 describe el uso de catalizadores que contienen magnesio MCM-41 que tienen un área de superficie específica de aproximadamente 800 m²/g para la transformación del glicerol en monoésteres que tienen aplicaciones en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética y en la química de detergentes. Se informa sobre la reactividad del glicerol con los ésteres metílicos láurico (C12), mirístico (C14) y esteárico (C18) sobre estos catalizadores.

Yan et al., Mesoporous bioactive glasses I. Synthesis and Structural Characterization, Journal of Non-Crystalline Solids, describe una serie de MPG ternarios (CaO-P₂O₅-SiO₂) cuyas áreas de superficie de BAT (aparte de una muestra) variaron desde 79 a 351 m²/g. Nuevamente, se dice que los MPG son biodegradables en el fluido corporal y potencialmente aplicables a la reparación de defectos óseos y a la bioingeniería del tejido óseo.

Lo que se necesita es un procedimiento para la producción de biodiésel que no requiera etapas de lavados acuosos y de neutralización, y un catalizador para ese procedimiento que se pueda separar fácilmente de los productos de biodiésel. También se necesita un catalizador económico y reciclable para la conversión de aceites en biodiésel. Se desea además un catalizador que pueda catalizar económicamente tanto la esterificación de ácidos grasos libres como la transesterificación de aceites en biodiésel.

Resumen

La invención proporciona un método de esterificación de un ácido graso para proporcionar un éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso o transesterificación de un éster para proporcionar un éster de alquilo (C₁-C₄), el método comprende: combinar el ácido graso o éster, un alcohol (C₁-C₄) y un catalizador de esterificación o transesterificación de silicato óxido de calcio en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación del éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso o el éster de alquilo (C₁-C₄), el catalizador comprende una o más partículas porosas que tienen una matriz compuesta de unidades estructurales de silicato y óxido de calcio en las que una parte de los átomos de silicio en la matriz de silicato se reemplaza por átomos de calcio; en el que el catalizador tiene una relación molar de silicio a calcio de 1:1 a 6:1; el catalizador contiene tanto sitios ácidos como básicos y tiene un área de superficie BET de más de 200 m² por gramo; y los poros de las partículas del catalizador tienen tamaños de poro en el intervalo de 1 nm de diámetro a 10 nm de diámetro, según se determina usando el modelo BJH.

El catalizador de esterificación o transesterificación de silicato óxido de calcio puede comprender dichas partículas porosas y partículas de óxido de calcio separadas. Puede ser el resultado de (a) combinar un haluro de alquilo (C₁₀-C₂₄)-trialquilo (C₁-C₃)amonio, un disolvente y una base, para formar una primera mezcla; (b) calentar la primera mezcla; (c) combinar la primera mezcla con un tetraalquilo (C₁-C₄)ortosilicato y óxido o hidróxido de calcio, para proporcionar el catalizador en una segunda mezcla como partículas; (d) recuperar el catalizador de la segunda mezcla; y (e) calentar el catalizador a una temperatura de 450 °C a 650 °C.

El catalizador a base de compuesto de sílice-óxido de calcio usado en el método anterior ofrece varias ventajas sobre los catalizadores conocidos. Los catalizadores resultantes son sólidos que funcionan como catalizadores heterogéneos que se pueden separar fácilmente de una mezcla de reacción. Los catalizadores se reciclan fácilmente para su uso en reacciones catalíticas posteriores. Los catalizadores también pueden incorporar óxido de calcio en soportes de sílice porosos. La síntesis de los catalizadores es significativamente económica y se emplean recursos disponibles comercialmente.

Los catalizadores son estables, incluso después de un uso repetido. Tienen áreas de superficie muy altas debido a su porosidad. Además, los poros son lo suficientemente grandes como para permitir el paso de aceites y alcoholes vegetales y animales usados en el procedimiento de transesterificación. Adicionalmente, los poros se pueden modificar químicamente para permitir un paso más rápido de ciertas moléculas grandes. Los catalizadores rápidamente y en condiciones suaves convierten los aceites vegetales y animales en alquilo (C₁₀-C₃₀) metil ésteres y glicerina, que son fácilmente separables mecánicamente. La glicerina tiene una variedad de usos cosméticos y alimenticios, y también está bajo investigación como una alternativa biodegradable al etilenglicol y propilenglicol a base de petróleo en las formulaciones de deshielo de aviación.

En el método de esterificación anterior, el éster puede ser un éster de glicerol de ácido graso, y el éster de alquilo (C₁-C₄) puede ser un éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso. El éster puede ser un aceite vegetal o animal que contiene glicéridos, el éster de alquilo (C₁-C₄) puede ser un éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso y el catalizador puede catalizar la producción de glicerol. El éster puede ser aceite de soja, el alcohol (C₁-C₄) puede ser metanol, el

éster de alquilo (C_1-C_4) puede ser sojato de metilo y el catalizador puede catalizar la producción de glicerol. La formación del éster se puede llevar a cabo sin agregar disolvente.

De este modo, los ésteres de alquilo (C_1-C_4) del ácido graso se pueden preparar a partir de una materia prima que comprende uno o más ésteres de glicerol de ácido graso y uno o más ácidos grasos combinando la materia prima, un alcohol (C_1-C_4) y el catalizador mencionado anteriormente en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación de los correspondientes ésteres de alquilo (C_1-C_4) del ácido graso. La invención proporciona además un método de producción de un éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso que comprende: combinar un aceite vegetal o animal que contiene glicéridos, un alcohol (C_1-C_4) y el catalizador mencionado anteriormente en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación del correspondiente éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso y glicerol. La invención también proporciona un método de preparación de un éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso a partir de un ácido graso que comprende: combinar un ácido graso, un alcohol (C_1-C_4) y el catalizador mencionado anteriormente en condiciones en las que el silicato mesoporoso cataliza la formación del correspondiente éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso. Además, la invención proporciona un método de producción de sojato de metilo que comprende: combinar aceite de soja, metanol y el catalizador mencionado anteriormente en condiciones en las que el silicato mesoporoso cataliza la formación de glicerol y sojato de metilo.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra la conversión catalítica del aceite de soja (A) y la grasa de ave de corral (B) en biodiésel por catalizadores MCS. MCS-1 muestra la conversión completa dentro de las 24 horas para el aceite de soja y 30 horas para la grasa de ave de corral. MCS-2 y MCS-3 convierten tanto el aceite de soja como la grasa de ave de corral en biodiésel en 48 horas.

Figura 2. Pruebas de capacidad de reciclaje para el catalizador MCS-1. Los experimentos muestran que el catalizador MCS-1 puede facilitar la conversión de aceite de soja a biodiésel 20 veces con una pérdida de rendimiento insignificante, como se ve en (A). La conversión de grasa de ave de corral en biodiésel se puede véase en 8 reacciones sucesivas con una pérdida de rendimiento mínima, como se muestra en (B).

Figura 3. Análisis de sorción de nitrógeno: se muestra que el área de superficie disminuye al aumentar la carga de óxido de calcio.

Figura 4. Patrones de difracción de rayos X en polvo de los catalizadores MCS. Las muestras con menor carga de óxido de calcio muestran un orden más alto, como se evidencia en (A). El catalizador MCS-1 muestra picos en ángulos altos, como se ve en (B).

Figura 5. Espectros TEM de MCS-1, MCS-2 y MCS-3. Se observa una estructura desordenada, amorfa con la muestra de MCS-1 con mayor carga de óxido de calcio, y se demuestran más morfologías esféricas con poros de agujero de gusano para las muestras con menor carga de óxido de calcio.

Figura 6. Las micrografías electrónicas de barrido muestran el aumento de la monodispersidad a medida que disminuye el contenido de óxido de calcio. La estructura de MCS-1 parece esponjosa y amorfa, mientras que los catalizadores MCS-2 y MCS-3 son morfologías semiesféricas de tamaño bastante uniforme.

Figura 7. Espectros ^{29}Si DPMAS (columna izquierda) y ^1H - ^{29}Si CPMAS (columna derecha) de MCM-41, MCS-1, 2 y 3 calcinado, como cemento Portland, Hidrocal y MCS-1 sintetizado.

Figura 8. Capa única de tobermorita de 1.4 nm vista a lo largo de (a) [210] que ilustra la capa principal de Ca-O (gris claro) con dreierketten adjunto (gris oscuro). (b) Capas de tobermorita en las que una hoja central de Ca-O está flanqueada en ambos lados por hileras de dreierketten individuales, junto con átomos de Ca entre capas y moléculas de agua. Se omiten las moléculas de agua y los átomos de Ca presentes en los espacios entre capas. Representación esquemática de la diferencia en el espaciado entre capas de tobermorita entre geles de hidrato de silicato de calcio comunes (c) y un catalizador de óxido mixto ácido-base de la invención (d).

Figura 9. Una gráfica de rendimiento frente al tiempo de reacción para un catalizador de mezcla sólida de CaO/MCS-1 (primer ciclo) para la conversión de aceite de soja en biodiésel.

Figura 10. Una gráfica del rendimiento frente al tiempo de reacción para un catalizador de mezcla sólida de CaO/MCS-2 (primer ciclo) para la conversión de aceite de soja en biodiésel.

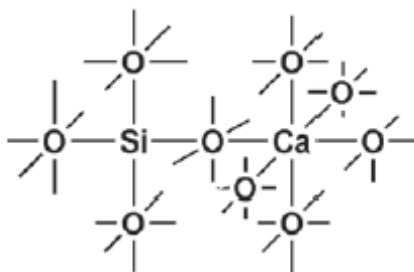
Descripción detallada

La invención proporciona un método de condensación conjunta, que genera una serie de material mesoporoso de óxido metálico mixto que puede catalizar eficazmente tanto la esterificación de FFA como la transesterificación de un aceite en biodiésel. El rendimiento catalítico de tres catalizadores de silicato de calcio mesoporoso (MCS) de contenido variable de óxido de calcio, un silicato de magnesio mesoporoso (MMS) (referencia) y un silicato de bario

mesoporoso (MBS) (referencia) se han evaluado y descrito en este documento. Al formar un óxido mixto a partir de un óxido de metal alcalinotérreo fuertemente básico y una sílice débilmente ácida, se ha demostrado que la acidez de la sílice se puede mejorar significativamente, creando así un catalizador cooperativo de óxido mixto ácido-base. Por ejemplo, en el caso del óxido mixto de silicato de calcio, la sustitución de átomos de Ca con átomos de Si en el entorno de alta coordinación (octaédrica) de los sitios de óxido de calcio (base fuerte) crea una diferencia de carga 'positiva' en comparación con el material de CaO puro. Por lo tanto, los sitios de sílice de este tipo de materiales de óxido mixto son ácidos de Lewis, mientras que los sitios de calcio son básicos. Los grupos hidroxilo en la superficie de los materiales también son ácidos y se pueden clasificar como ácidos de Bronsted. De este modo, estos catalizadores pueden facilitar de manera eficiente la conversión tanto de aceites vegetales como de grasas animales que contienen FFA superior en productos de éster de alquilo de biodiésel.

El término "partícula mesoporosa" se refiere a una partícula que tiene aproximadamente 1 nm a aproximadamente 50 nm de diámetro, por ejemplo, aproximadamente 1 nm a aproximadamente 20 nm de diámetro.

El término "matriz compuesta" se refiere a una matriz de átomos de silicio y oxígeno, en la que una parte de átomos de silicio ha sido reemplazada por átomos de óxido metálico, y el entorno de coordinación es una combinación de al menos tetraédrica y octaédrica. Una matriz compuesta se puede ilustrar como:



o como se muestra en la figura 8.

El término "silicatos" se refiere a una matriz de átomos de silicio y oxígeno, en la que el entorno de coordinación es por lo general tetraédrico.

El término "metal alcalinotérreo" se refiere a berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba) y radio (Ra).

El término "óxido de metal alcalinotérreo" se refiere a un óxido de un metal alcalinotérreo, que incluye BeO, MgO, CaO, SrO y BaO.

El término "hidróxido de metal alcalinotérreo" se refiere a un hidróxido de un metal alcalinotérreo, que incluye Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ y Ba(OH)₂, y sus diversas formas hidratadas.

El término "puente de silicato tetraédrico" se refiere a capas de tobermorita como se ilustra en la figura 8(d).

El término "geometría de silicio de tipo Q3" se refiere a un átomo de silicio con un entorno de enlace químico de Si(OSi)₃(OX), donde X = H, Ca u otros metales alcalinotérreos. Tal geometría de silicio es descrita adicionalmente por Brunet et al. in J. Physical Chemistry B 2004, 108, (40), 15,494-15,502, que se incorpora en este documento como referencia.

Los términos "para transesterificar", "que transesterifica" y "transesterificación" se refieren a la alcoholisis de los ésteres de glicerilo de una grasa o aceite con un alcohol, tal como un alcohol (C₁-C₄), para formar ésteres recién formados y glicerol. 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 el correspondiente éster de alquilo (C₁-C₄) y glicerol, la parte de glicerol del glicérido es reemplazada por un alcohol (C₁-C₄), liberando de este modo glicerol del mono, di o triglicérido. En la producción de biodiésel, el glicerol se puede separar del biodiésel mediante sedimentación gravitacional, centrifugación, destilación o combinaciones de los mismos.

Los términos "éster", "éster de alquilo (C₁-C₄)" y "éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso" se deben leer en el contexto en el que se presentan. Un experto en el arte reconocerá fácilmente que el término "éster" se referirá por lo general al éster del material de partida, tal como de un aceite vegetal, un aceite animal u otro aceite de materia prima, y el correspondiente "éster de alquilo" (C₁-C₄) "se refiere al producto de una transesterificación del aceite. Del mismo modo, el término "éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso" se refiere a un éster de alquilo (C₁-C₄) de un ácido graso de material de partida o un éster de glicerilo de ácido graso de material de partida.

- Los ácidos grasos pueden variar en la longitud de la cadena de carbono y en el número de enlaces insaturados. Los aceites vegetales generalmente están hechos de una combinación de ácidos grasos. Los aceites vegetales comunes incluyen los aceites de canola, coco, maíz, algodón, crambe, palma, maní, colza, soja y girasol. Estos aceites contienen cantidades variables de ácidos grasos, incluidas combinaciones de ácidos grasos C_{16} - C_{24} , por lo general con 0 a 3 sitios de insaturación en la cadena de carbono. Algunos ejemplos de estos ácidos grasos incluyen los ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico y linolénico. Las grasas y aceites animales también están compuestos por lo general de una combinación de ácidos grasos. Los aceites animales se pueden proporcionar en diversas formas, incluyendo manteca y sebo.
- El término "parte ácida del éster" se refiere a la unidad estructural carboxilo ($-C(=O)-O-$) del éster.
- El término "alcohol libre de un/el éster" se refiere a la unidad estructural alcohol de un éster después de que la parte alcohol se haya hidrolizado, alcoholizado o liberado de otro modo de la unidad estructural carboxilo del éster.
- El término "alcohol (C_1 - C_4)" o "alcohol (C_1 - C_4)" se refiere a metanol, etanol, propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, sec-butanol o una combinación de los mismos.
- El término "sojato de metilo" se refiere a los ésteres metílicos de los ácidos grasos o unidades estructurales de ácidos grasos en el aceite de soja.
- El término "materia prima" se refiere a una gran cantidad, por lo general escala de kilogramo, de uno o más ésteres de glicerol de ácido graso, uno o más ácidos grasos y opcionalmente otras sustancias. Las materias primas incluyen aceites vegetales y aceites animales, tales como grasas animales y aceites residuales de restaurantes.
- El término "éster de alquilo (C_1 - C_4) de ácido graso" se refiere a un ácido graso que se ha esterificado con un alcohol (C_1 - C_4).
- 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.
- El término "éster de ácido graso C_{10} - C_{24} " se refiere al éster de un ácido graso C_{10} - C_{24} en el que la parte de ácido graso de la molécula puede estar saturada o puede tener uno o más sitios de insaturación, epoxidación, hidroxilación o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el éster de ácido graso tiene 1, 2, 3, 4 o más sitios de insaturación, epoxidación, hidroxilación o una combinación de los mismos.
- Los términos "mono, di o tri-éster 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 un enlace éster con un número apropiado de ácidos orgánicos.
- El catalizador:
- El catalizador es un catalizador de esterificación o transesterificación que comprende una o más partículas porosas que tienen una matriz compuesta de silicatos mesoporosos y metaóxidos alcalinotérreos. El catalizador contiene sitios tanto ácidos como básicos y tiene un área de superficie de más de 200 m^2 por gramo. El catalizador se puede reciclar. El metal alcalinotérreo es el calcio.
- El catalizador puede tener un área de superficie mayor de aproximadamente 400 m^2 por gramo, o mayor de aproximadamente 800 m^2 por gramo. En ciertas realizaciones, el catalizador puede tener un área de superficie de aproximadamente 200 a aproximadamente 1,000 m^2 por gramo. En otras realizaciones, el catalizador puede tener un área de superficie de aproximadamente 250 a aproximadamente 900 m^2 por gramo. En ciertas realizaciones específicas, el catalizador tiene un área de superficie de aproximadamente 250 a aproximadamente 300 m^2 por gramo, de más de 200 a aproximadamente 500 m^2 por gramo, o de 800 a aproximadamente 950 m^2 por gramo.
- Los poros de la partícula del catalizador son de 1 nm de diámetro a 10 nm de diámetro. En ciertas realizaciones específicas, los poros de la partícula tienen un diámetro de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 2 nm, de aproximadamente 2 nm a aproximadamente 3 nm o de aproximadamente 8 nm a aproximadamente 10 nm.
- El catalizador de óxido de metal de silicato puede estar hecho de una variedad de proporciones de materiales de partida que contienen silicio y materiales de partida que contienen óxido de metal. El catalizador tiene una proporción de silicio a metal alcalinotérreo de aproximadamente 1 a 1, a aproximadamente 6 a 1. El metal alcalinotérreo es calcio.
- En realizaciones de referencia, el metal alcalinotérreo es bario o magnesio.
- Según la invención, el metal alcalinotérreo de la partícula es calcio, los tetraedros de silicato en puente se conectan para formar una geometría de átomo de silicio de tipo Q3, y el catalizador presenta una morfología de partículas

esféricas o de lámina con mesoporos en forma de gusano o en forma de canal. Las partículas esféricas pueden tener mesoporos en forma de gusano, mesoporos en forma de canal, o ambos. Las partículas en forma de lámina también pueden tener mesoporos en forma de gusano, mesoporos en forma de canal, o ambos.

El catalizador compuesto de óxido de metal de silicio se puede usar para catalizar una variedad de reacciones de esterificación y transesterificación. El catalizador se puede usar en un método de transesterificación de un éster para proporcionar un éster de alquilo (C_1-C_4) que comprende: combinar el éster, un alcohol (C_1-C_4) y el catalizador en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación del éster de alquilo (C_1-C_4) de la parte ácida del éster y el correspondiente alcohol libre del éster.

El catalizador se puede usar en un método de preparación de ésteres de alquilo (C_1-C_4) del ácido graso a partir de una materia prima que comprende uno o más ésteres de glicerol de ácido graso y uno o más ácidos grasos que comprende: combinar la materia prima, un alcohol (C_1-C_4) y el catalizador en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación de los correspondientes ésteres de alquilo (C_1-C_4) del ácido graso.

El catalizador se puede usar en un método de producción de un éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso que comprende: combinar un aceite vegetal o animal que contiene glicéridos, un alcohol (C_1-C_4) y el catalizador en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación del correspondiente éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso y glicerol.

El catalizador se puede usar en un método de preparación de un éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso a partir de un ácido graso que comprende: combinar un ácido graso, un alcohol (C_1-C_4) y el catalizador en condiciones en las que el silicato mesoporoso cataliza la formación del correspondiente éster de alquilo (C_1-C_4) de ácido graso.

El catalizador se puede usar en un método de producción de sojato de metilo que comprende: combinar aceite de soja, metanol y el catalizador en condiciones en las que el silicato mesoporoso cataliza la formación de glicerol y el sojato de metilo.

El éster puede ser un éster de ácido graso $C_{10}-C_{24}$. En otra realización, el éster puede ser un éster de ácido graso $C_{16}-C_{24}$. La cadena de alquilo del éster de ácido graso $C_{10}-C_{24}$ o el éster de ácido graso $C_{16}-C_{24}$ puede estar saturada o puede tener uno o más sitios de insaturación o epoxidación. En otra realización, el éster de ácido graso tiene 1, 2, 3 o 4 sitios de insaturación, epoxidación o una combinación de los mismos.

Se puede transesterificar cualquier variedad de ésteres con el catalizador de la invención. El catalizador funciona bien para la transesterificación de los ésteres de glicéridos. El éster de glicérido puede ser un mono, di o triéster de glicerol. En una realización específica, el éster es un triglicérido.

Se puede usar cualquier variedad de alcoholes para reemplazar la parte alcohólica del éster que se transesterifica. El alcohol es un alcohol (C_1-C_4). El alcohol (C_1-C_4) puede ser metanol o etanol. En otras realizaciones, el alcohol (C_1-C_4) puede ser propanol, iso-propanol, butanol, iso-butanol, sec-butanol, o una combinación de los mismos.

La esterificación o transesterificación se puede llevar a cabo en condiciones suaves. La formación del éster se puede llevar a cabo a una temperatura de menos de aproximadamente 100 °C. En otra realización, la formación del éster se puede llevar a cabo a una temperatura de menos de aproximadamente 90 °C. En otras realizaciones, la formación del éster se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C. En otra realización más, la formación del éster se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 90 °C, aproximadamente 40 °C a aproximadamente 85 °C, o aproximadamente 50 °C a aproximadamente 80 °C.

Una ventaja del catalizador descrito en este documento es que, además del alcohol usado para esterificar o transesterificar de un compuesto, no se requiere ningún otro disolvente. De este modo, la formación del producto éster se puede llevar a cabo sin agregar disolvente. En otras realizaciones, se puede agregar un disolvente orgánico para alterar la solubilidad, la viscosidad u otras propiedades del aceite de partida. Tales disolventes incluyen disolventes etéreos tales como éter etílico, tetrahidrofurano o dioxano; disolventes hidrocarburo tales como pentano o hexano; cetonas tales como acetona o t-butil metil cetona; o una combinación de los mismos.

En otra realización, el catalizador a base de compuesto de óxido de metal alcalinotérreo de silicato mesoporoso se puede combinar con partículas de óxido de metal antes de llevar a cabo una esterificación, transesterificación u otra reacción de producción de biodiésel. Las partículas de óxido de metal son partículas de óxido de calcio, partículas de óxido de magnesio y partículas de óxido de bario que se mencionan a modo de referencia. El catalizador a base de material compuesto se puede calcinar (por ejemplo, calentar a más de aproximadamente 100 °C, o a aproximadamente 500 °C a aproximadamente 600 °C) antes de combinarlo con partículas de óxido metálico (óxido de calcio), o el catalizador a base de compuesto se puede calcinar juntos con las partículas de óxido de metal.

Métodos de preparación del catalizador:

En este documento se proporciona un método de preparación de catalizadores basados en compuestos de óxido de metal alcalinotérreo de silicato mesoporoso. El método incluye:

a) combinar un haluro de alquilo (C_{10} - C_{24})-trialquilo (C_1 - C_3)amonio, un disolvente y una base, para formar una primera mezcla;

b) calentar la primera mezcla;

c) combinar la primera mezcla con un tetraalquilo (C_1 - C_4)ortosilicato y un óxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino, para proporcionar el catalizador en una segunda mezcla; y

d) recuperar el catalizador de la segunda mezcla.

El método incluye calentar o calcinar el catalizador recuperado de la segunda mezcla. El catalizador recuperado se calienta a 450 °C a 650 °C.

Se puede usar una variedad de compuestos de tetraalquilamonio para preparar los catalizadores. El haluro de alquilo (C_{10} - C_{24})-trialquilo (C_1 - C_3)amonio puede ser un haluro de alquilo (C_{10} - C_{24})-trimetilamonio. Los grupos trialquilo (C_1 - C_3) pueden ser grupos metilo, etilo o propilo. El haluro de alquilo (C_{10} - C_{24})-trialquilo (C_1 - C_3)amonio puede ser un haluro de cetiltrimetilamonio. El haluro puede ser cloruro, bromuro, yoduro o una combinación de los mismos.

El disolvente usado para la preparación de los catalizadores puede ser agua. El disolvente también puede ser un "sistema disolvente" en el que se agregan uno o más disolventes al agua para alterar o modificar las propiedades de las partículas preparadas.

La base usada para preparar los catalizadores puede ser un hidróxido de metal alcalino. Por ejemplo, la base puede ser hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o una combinación de los mismos.

En la preparación de la primera mezcla en la preparación del catalizador, el calentamiento es a menudo ventajoso. La primera mezcla se puede calentar a más de aproximadamente 30 °C, más de aproximadamente 50 °C, más de aproximadamente 60 °C o más de aproximadamente 75 °C. La primera mezcla se puede calentar a aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C, aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, o a aproximadamente 80 °C.

La plantilla de silicato de las partículas del catalizador se puede preparar a partir de una variedad de ortosilicatos. En una realización, el tetraalquilo (C_1 - C_4)ortosilicato es tetraetilortosilicato. En otras realizaciones, se pueden emplear otros ortosilicatos, tales como tetrametiloortosilicato u otros materiales relacionados.

El óxido de metal alcalino usado para preparar la partícula del catalizador es CaO. El hidróxido de metal alcalino usado para preparar la partícula del catalizador es $Ca(OH)_2$.

Como se describió anteriormente, el catalizador contiene tanto sitios ácidos como básicos. Los sitios ácidos pueden ser ácidos de Lewis o ácidos de Bronsted. Los sitios básicos pueden ser bases de Lewis o bases de Bronsted.

Después de preparar el catalizador, las partículas se pueden recuperar de la mezcla de reacción mediante una variedad de técnicas, que incluyen 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 usar y recuperar el catalizador. En ciertas realizaciones, pueden mantener la actividad catalítica después de más de diez veces, o más de veinte veces de usar y recuperar el catalizador.

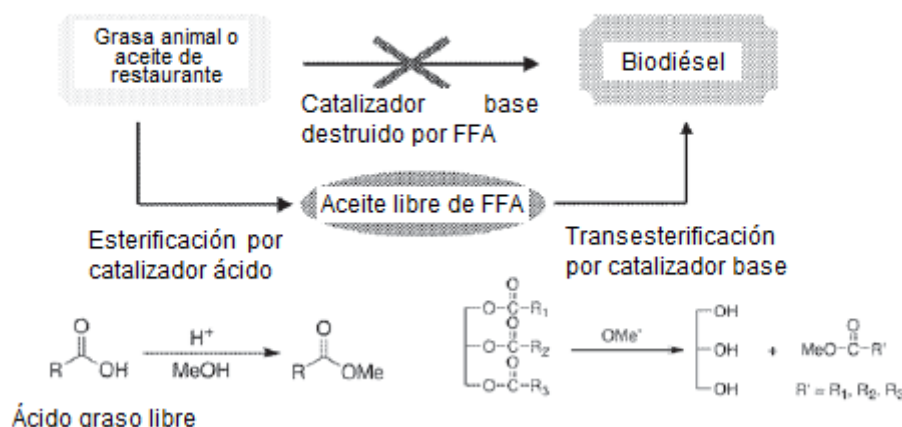
Por ejemplo, la preparación de catalizadores de silicato de óxido metálico mesoporoso se puede preparar mediante una reacción de condensación conjunta para crear un sistema mixto de óxido metálico. Se forma una primera mezcla preparando micelas surfactantes de haluro de alquilo (C_{10} - C_{24})-trialquilo (C_1 - C_3)amonio, que moldean la formación del material de óxido de metal mezclado en una reacción de condensación catalizada por hidróxido de metal alcalino de tetraalquilo (C_1 - C_4) ortosilicatos. Los catalizadores se pueden sintetizar disolviendo primero un haluro de alquilo (C_{10} - C_{24})-trialquilo (C_1 - C_3)amonio (aproximadamente 2-3 mmol) en aproximadamente 400 mL a aproximadamente 600 mL de hidróxido de metal alcalino acuoso aproximadamente 15 mM. Esta solución se puede calentar luego a aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, seguido de una adición gota a gota de un tetraalquilo (C_1 - C_4)ortosilicato (aproximadamente 20-24 mmol). Se pueden observar sólidos de color blanco en la emulsión inicialmente opaca en aproximadamente 1-3 minutos después de dicha adición con mezcla. A continuación, se puede agregar lentamente un óxido o hidróxido de metal alcalinotérreo a la solución de agitación durante el procedimiento de adición de tetraalquilo (C_1 - C_4)ortosilicato. Luego, la reacción se puede agitar vigorosamente a aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, durante aproximadamente una a aproximadamente cuatro horas, seguido de filtración en caliente del producto del catalizador sintetizado. El material sintetizado se puede lavar con grandes cantidades de agua y metanol y liofilizar. Los catalizadores eliminados con

surfactante se pueden obtener por calcinación en aire a aproximadamente 100 °C a aproximadamente 700 °C, durante aproximadamente una hora a aproximadamente doce horas.

Se pueden emplear diversas cantidades de óxidos metálicos, dentro de la relación molar de silicio a calcio de la reivindicación 1, dependiendo de las propiedades deseadas del catalizador final. Se pueden preparar catalizadores de diferentes propiedades, por ejemplo, usando diferentes cantidades de óxidos de (calcio) metales alcalinotérreos en el procedimiento anterior, por ejemplo, aproximadamente 15-20 mmol de óxido de metal alcalinotérreo, aproximadamente 6-10 mmol de óxido de metal alcalinotérreo, o aproximadamente 2-5 mmol de óxido de metal alcalinotérreo.

El procedimiento de producción de biodiésel se puede ilustrar como se muestra a continuación en el esquema 1.

Esquema 1. Esquema de producción de biodiésel



Para la transesterificación de aceites animales y vegetales con alto contenido de ácidos grasos libres, el uso de catalizadores alcalinos tal como el hidróxido de sodio es indeseable debido a la formación de cantidades relativamente grandes de jabones, lo que conduce a la pérdida del producto y a la dificultad en la separación y purificación del biodiésel producido. Los catalizadores descritos en este documento evitan este problema porque los catalizadores no se ven afectados negativamente por los ácidos grasos libres y, de hecho, se pueden usar para esterificar tales ácidos grasos libres antes de la transesterificación de los aceites animales o vegetales.

El catalizador poroso a base de compuesto de sílice-óxido de calcio se separa más fácilmente de una mezcla de reacción de biodiésel que el óxido de calcio en sí mismo, por lo que a su vez la capacidad de reciclaje del catalizador es significativamente mayor.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención anterior.

Ejemplos

Detalles experimentales generales: el óxido de calcio (CaO), el óxido de magnesio (MgO), el óxido de bario (BaO) y el metanol se compraron de Fisher, el tetraetilartosilicato (TEOS) y el bromuro de n-cetiltrimetilamonio (CTAB) se compraron de Aldrich. El aceite de soja desgomado y la grasa de ave de corral se obtuvieron de West Central. El cemento Portland es Holcim, Tipo 1, Tipo GU. Se usaron todos los productos químicos tal como se recibieron sin purificación adicional. Se empleó todo el tiempo agua nanopura (18.1 MHz) preparada a partir de un sistema de purificación de agua pura E Barnstead.

Ejemplo 1. Preparación de catalizadores de biodiésel

Parte I. Preparación de catalizadores de silicato de calcio mesoporoso (MCS):

La preparación de catalizadores de silicato de calcio mesoporoso (MCS) implica una reacción de condensación conjunta para crear un sistema mixto de óxido metálico. Las micelas de surfactante de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) moldean la formación del material de óxido de metal mixto, en una reacción de condensación catalizada por NaOH de tetraetoxisilano (TEOS). Los catalizadores se sintetizaron disolviendo primero bromuro de n-cetiltrimetilamonio (CTAB, 2.74 mmol) en 480 mL de NaOH 15 mM (acuoso). Esta solución se calentó a 80 °C, seguido de una adición gota a gota de tetraetilortosilicato (TEOS, 22.4 mmol). Se observaron sólidos de color blanco en la emulsión inicialmente opaca 90 segundos después de mezclar. Se agregó CaO lentamente a la solución de agitación durante el procedimiento de adición de TEOS. La reacción se agitó vigorosamente a 80 °C,

durante 2 horas, seguido de filtración en caliente del producto MCS sintetizado. El material sintetizado se lavó con grandes cantidades de agua y metanol y se liofilizó. Los catalizadores eliminados con surfactante se obtuvieron por calcinación en aire a 600 °C, durante 6 horas.

- 5 Se sintetizaron tres catalizadores, con carga variable de óxido de calcio. El catalizador MCS-1 se preparó mediante el método de condensación anterior usando 17.8 mmol de CaO, el MCS-2 se preparó con 8.9 mmol de CaO y el MCS-3 se preparó con 4.45 mmol de CaO.

Parte II. Preparación del catalizador de silicato de magnesio mesoporoso (MMS) (referencia):

- 10 Se disolvió CTAB (1.0 g) en agua nanopura (465 mL) a temperatura ambiente. Se agregó una solución acuosa de NaOH (2.0 M, 3.5 mL). La temperatura se aumentó luego a 80 °C. Se agregó TEOS (5.0 mL) gota a gota, bajo agitación, seguido de una suspensión acuosa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ recién preparada mediante la adición de NH_4OH (30%, 7.5 mL) a una solución acuosa de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3.63 g, 5.5 mL). El sistema se mantuvo a reflujo durante 2 horas. El sólido se filtró de la solución y se lavó con abundante cantidad de agua, luego metanol, y se secó durante la noche al vacío. El material sintetizado se calcinó luego a 500 °C (después de un aumento de temperatura de 4°/minuto) durante 10 horas.

Parte III. Preparación del catalizador de silicato de bario mesoporoso (MBS) (referencia):

- 20 Se disolvió CTAB (1.0 g) en agua nanopura (480 mL) a temperatura ambiente. Se agregó una solución acuosa de NaOH (2.0 M, 3.5 mL). La temperatura se aumentó luego a 80 °C. Se agregó TEOS (5.0 mL) gota a gota, bajo agitación, seguido de un BaO sólido (2.741 g). El sistema se mantuvo a reflujo durante 2 horas. El sólido se filtró de la solución y se lavó con una gran cantidad de agua y metanol y se secó durante la noche al vacío. El material sintetizado se calcinó luego a 550 °C (después de un aumento de temperatura de 2°/minuto) durante 6 horas.

Ejemplo 2. Evaluación de catalizadores de Biodiésel

Parte I. Esterificación del aceite de soja:

- 30 Se agregó metanol (0.3 mol) a 100 mg del catalizador MCS calcinado, y la solución resultante se agitó 15-20 minutos a temperatura ambiente para dispersar uniformemente el catalizador. Usando el catalizador MCS-1, se agregó el aceite de soja (0.5 g) a la solución del catalizador, y la mezcla de reacción se agitó a reflujo a 80 °C, durante 26 horas. Después de 26 horas, la mezcla de reacción se filtró en una frita de vidrio y se enjuagó con metanol mínimo para transferir. El filtrado se evaporó al vacío y se analizó por ^1H RMN. Los catalizadores MCS-2 y MCS-3 requirieron tiempos de reacción de 48 horas con el procedimiento anterior para completar la conversión, debido a la menor carga de óxido de calcio.

- 40 Después de una investigación adicional, se determinó que una carga del catalizador más baja también podría dar como resultado una conversión completa en ésteres metílicos. Solo se pueden emplear 25 mg del catalizador MCS-1 calcinado para convertir 0.5 mL de aceite de soja en ésteres metílicos en 12 mL de metanol, en las condiciones anteriores. El uso de 10 mg del catalizador MCS-1 calcinado produjo una conversión del 77% de 0.5 mL de aceite de soja en ésteres metílicos.

- 45 Parte II. Esterificación de grasa de ave de corral:

- Se agregó metanol (0.86 mol) a 350 mg del catalizador MCS calcinado, y como anteriormente, la solución resultante se agitó 15-20 minutos a temperatura ambiente para dispersar uniformemente el catalizador en una suspensión. Para la esterificación usando el catalizador MCS-1, se agregó grasa de ave de corral (0.5 g) a la solución del catalizador, y la mezcla de reacción se agitó a reflujo a 80 °C, durante 26 horas. La mezcla de reacción se separó y analizó como se detalla anteriormente. Nuevamente, los catalizadores MCS-2 y MCS-3 necesitaron tiempos de reacción más largos de 48 horas para completar la conversión.

Parte III. Determinación de rendimiento:

- 55 El porcentaje de conversión de esterificación se determinó mediante análisis de ^1H RMN. Como se mencionó anteriormente, el filtrado se evaporó y se obtuvo un espectro de RMN en CDCl_3 . La conversión se calculó determinando la proporción de hidrógenos de metileno, posicionados a aproximadamente 2.3 ppm, a protones de metilo, posicionados a aproximadamente 3.6 ppm. A medida que avanzaba la conversión, desaparecieron los picos característicos (~3.7-4.2 ppm) del esqueleto de triglicéridos.

Parte IV. Cemento Portland e Hidrocal como catalizadores de esterificación:

- 65 Se usó un procedimiento similar para los experimentos de reactividad del cemento Portland. El matraz de reacción se cargó con 500 mg de cemento Portland y 15 mL de metanol, y esta solución se dejó agitar durante 15-20 minutos para crear una suspensión uniforme. El cemento Portland es más denso que los catalizadores MCS, por lo que la

agitación fue aún más esencial para garantizar la dispersión. Se agregó aceite de soja (0.5 mL) y la reacción se agitó a reflujo a 80 °C, durante 12 horas. Cuando se usó para la esterificación de grasa de ave de corral, se suspendieron 350 mg del catalizador en 35 mL de metanol. Esto también se agitó para crear una suspensión, y se agregaron 0.5 g de grasa de ave de corral. La reacción se agitó a reflujo a 80 °C, durante 26 horas. El catalizador se separó de la mezcla de reacción mediante centrifugación.

El hidrocal requirió el uso de una mayor cantidad del catalizador, 1 g en 15 mL de metanol, para alcanzar la conversión completa. Una vez que se suspendió el hidrocal, se agregaron 0.5 mL de aceite de soja a la solución metanólica. La reacción se agitó a reflujo a 80 °C, durante 30 horas. Al igual que el cemento Portland, el catalizador necesitó centrifugación para eliminarlo de la mezcla de reacción.

Parte V. Resultados y discusión:

El uso de un catalizador ácido-base sólido heterogéneo para la síntesis de biodiésel puede sortear el problema de separación del catalizador y convertir los ácidos grasos libres en materias primas que contienen FFA en biodiésel, de modo que se evita la saponificación durante la reacción de transesterificación. Para probar la viabilidad de usar estos sólidos de óxido mixto como catalizadores sinérgicos, se examinaron las propiedades catalíticas de los materiales de silicatos de calcio mesoporosos (MCS) para determinar las conversiones de aceite de soja desgomado y grasa de ave de corral en biodiésel.

Actividad catalítica: los catalizadores MCS demostraron ser efectivos en la esterificación de materias primas de biomasa a ésteres metílicos de biodiésel. Como se mencionó anteriormente, las tecnologías actuales requieren el uso de métodos de pretratamiento para eliminar los FFA de las materias primas antes de la catálisis. Las características cooperativas ácido-base de los catalizadores MCS de óxido mixto eliminan la necesidad de medidas de pretratamiento. Tanto el aceite de soja como las fuentes de grasa de ave de corral se pueden usar en reacciones de esterificación sin procedimientos adicionales para eliminar los FFA. En la figura 1a se muestra la actividad catalítica de MCS-1, MCS-2 y MCS-3 para la esterificación del aceite de soja en metanol. La finalización de reacción se logró en 24 horas para el catalizador MCS-1 (catalizador con la mayor carga de óxido de calcio) a 80 °C. Los catalizadores MCS-2 y MCS-3 cargados con óxido de calcio inferiores requirieron 48 horas para la conversión cuantitativa. La figura 1b muestra la actividad catalítica de los tres catalizadores para la esterificación de la grasa de ave de corral en metanol. La finalización de la reacción se alcanza dentro de las 30 horas a 80 °C para el catalizador MCS-1. Nuevamente, debido a la menor carga de óxido de calcio, los catalizadores MCS-2 y MCS-3 necesitaron un tiempo de reacción más largo de 48 horas para completarse.

Capacidad de reciclaje: una ventaja importante de usar materiales heterogéneos como catalizadores es la posibilidad de reciclar estos sólidos. En este trabajo, el reciclaje del catalizador se logró mediante simple filtración de la mezcla al final de la reacción. El catalizador recuperado se usó nuevamente en las mismas condiciones de reacción. El catalizador MCS-1 se reutilizó hasta 20 veces para la reacción de transesterificación de aceite de soja (Figura 2a) y hasta 8 veces para la reacción de transesterificación de grasa de ave de corral como se muestra en la figura 2b. Sorprendentemente, no hubo pérdida significativa de actividad en cada caso. Los resultados iniciales muestran también que los catalizadores MCS-2 y MCS-3 se pueden volver a usar hasta 5 veces para reacciones de transesterificación de grasa de ave de corral y aceite de soja con una pérdida insignificante de actividad. La excelente capacidad de reciclaje de estos catalizadores indica que son estables y no hay lixiviación de calcio. Esto se debe probablemente a la estructura única obtenida mediante la reacción de condensación conjunta, que produce un material de óxido mixto de silicato de calcio estructuralmente homogéneo y muy estable.

Como se resume en la tabla 1, los rendimientos catalíticos y la capacidad de reciclaje de los materiales MCS descritos en este documento son mejores en comparación con los de muchos otros catalizadores de óxido de metal sólido. Por ejemplo, el óxido de calcio (CaO) y el hidróxido de calcio (Ca(OH)₂) son catalizadores eficientes para la reacción de transesterificación del aceite de soja. Sin embargo, las trazas de ácidos grasos libres en la materia prima permitirían la saponificación del biodiésel al emplear estas bases fuertes. Además, CaO y Ca(OH)₂ son bastante solubles en metanol (Bioresource Technology 1999, 70, (3), 249-253). Este comportamiento evita que estos dos compuestos se reutilicen y también requeriría la neutralización de los productos con ácido clorhídrico y lavados extensos con agua.

Tabla 1. Resultados de reactividad y capacidad de reciclaje de catalizadores MCS y comparaciones con cemento Portland.

Catalizador	Aceite de soja		Grasa de aves de corral	
	Conversión de esterificación (%)	Capacidad de reciclaje (Ciclos)	Conversión de esterificación (%)	Capacidad de reciclaje (Ciclos)
MCS-1	100 ^a	20	100 ^e	8
MCS-2	95 ^b	5	93 ^f	5

(continuación)

Catalizador	Aceite de soja		Grasa de aves de corral	
	Conversión de esterificación (%)	Capacidad de reciclaje (Ciclos)	Conversión de esterificación (%)	Capacidad de reciclaje (Ciclos)
MCS-3	94 ^b	5	94 ^f	5
Hidrocal	100 ^c	1	N/A	N/A
Cemento Portland	97 ^d	1	7 ^e	1

^a100 mg del catalizador convirtieron 0.5 mL de aceite de soja en 26 horas a 80 °C en 12 mL de MeOH; ^b100 mg del catalizador convirtieron 0.5 mL de aceite de soja en 48 horas a 80 °C en 12 mL de MeOH; ^c1 g del catalizador convirtieron 0.5 mL de aceite de soja en 30 horas a 80 °C en 15 mL de MeOH; ^d500 mg del catalizador convirtieron 0.5 mL de aceite de soja en 12 horas a 80 °C en 15 mL de MeOH; ^e350 mg del catalizador convirtieron 0.5 g de grasa de ave de corral en 26 horas a 80 °C en 35 mL de MeOH; ^f350 mg del catalizador convirtieron 0.5 g de grasa de ave de corral en 48 horas a 80 °C en 35 mL de MeOH.

Se ha evaluado el rendimiento catalítico del óxido de magnesio (MgO) y es capaz de convertir el aceite de soja en biodiésel. A diferencia del óxido de calcio, la velocidad de reacción es mucho más lenta, y se requieren 125 horas para alcanzar un rendimiento del 98.3%. El óxido de magnesio, como el óxido de calcio, es bastante soluble en metanol. Por lo tanto, no se puede reciclar y también requeriría la purificación del biodiésel por neutralización con ácido y lavados con agua.

Además, los resultados en este documento indican que la sílice ahumada con CaO es un catalizador eficaz para convertir el aceite de soja en biodiésel. La conversión cuantitativa se observó en 6 horas. Sin embargo, el intento de reciclar y reutilizar este catalizador resultó en una pérdida significativa de reactividad. Después de algunos ciclos, la conversión se reduce a menos del 30%. Este resultado sugiere que CaO se disolvió gradualmente en solución metanólica, lo que causó los problemas de saponificación y neutralización mencionados anteriormente. Los rendimientos catalíticos de estos materiales que contienen metales alcalinotérreos se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de reactividad para algunos otros catalizadores que contienen metales alcalinotérreos.

Catalizador	Rendimiento, ésteres metílicos (%)	Tiempo de reacción (horas)
CaO a granel	100 ^a	2 h
Ca(OH) ₂ a granel	100 ^a	0.5 h
Sílice ahumada con CaO	100 ^b	6h
MgO a granel	98.3 ^c	125 h
Mg-MSN	100 ^b	125 h
Ba-MSN	56 ^b	48 h

^a 300 mg convirtieron 1.5 mL de aceite de soja a 80 °C en 36 mL de MeOH;
^b100 mg convirtieron 0.5 mL de aceite de soja a 80 °C en 12 mL de MeOH;
^c35 mg convirtieron 0.5 mL de aceite de soja a 80 °C en 12 mL de MeOH.

Análisis estructural

Análisis de adsorción de nitrógeno: las estructuras mesoporosas de los materiales MCS se determinaron mediante análisis de superficie de adsorción-desorción de nitrógeno. El área de superficie de los catalizadores MCS disminuye con el aumento de la carga de óxido de calcio, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Análisis de sorción de nitrógeno de los catalizadores MCS. Se muestra que el área de superficie disminuye a medida que aumenta la carga de óxido de calcio.

Catalizador	Área de superficie BET (m ² /g)	Distribución de tamaño de poro BJH (nm)
MCS-1	262	9.2
MCS-2	443	< 2
MCS-3	890	2.5
Hidrocal	1	< 2
Cemento Portland	1	< 2

La tabla 3 ilustra que los tres catalizadores de MSC tienen áreas de superficie más altas que el cemento Portland e hidrocál. Como es evidente por las isotermas BET (Figura 3) de los tres catalizadores, se muestra que la histéresis aumenta de tamaño con un mayor contenido de óxido de calcio, posiblemente indicando la formación de microporos o interconectando poros con una mayor carga de óxido de calcio.

Difracción de rayos X en polvo: se obtuvieron espectros de difracción de rayos X en polvo de ángulo bajo para los tres catalizadores MSC para medir el grado de orden presente en los materiales. Como se puede véase en la figura 4a, el orden disminuye con la carga de óxido de calcio. El catalizador MCS-3, con la carga de óxido de calcio más baja, posee picos d_{100} , d_{110} y d_{200} característicos de los materiales MCM-41 ordenados hexagonalmente. La ausencia de estos picos con una mayor carga de óxido de calcio confirma los resultados de la microscopía electrónica, lo que indica un aumento en el trastorno al aumentar la carga de óxido de calcio.

El patrón de difracción de rayos X en ángulos más altos, figura 4b, mostró los picos característicos de sílice amorfa (~30 grados 2 θ). Los catalizadores MCS-2 y MCS-3 no mostraron más picos; sin embargo, el catalizador MCS-1 posee más picos alrededor de 30°, 43° y 50° 2 θ . El análisis de XRD de ángulo alto mostró sorprendentemente la ausencia de picos característicos del óxido de calcio. Estos resultados pueden indicar que no hay sitios discretos de óxido de calcio cristalino presentes, sino una estructura en la cual el calcio se incorpora a la matriz del material.

Microscopía electrónica: se realizaron microscopía electrónica de barrido y electrónica de transmisión (SEM y TEM, respectivamente) en los catalizadores MCS para determinar la morfología y proporcionar más información con respecto a la estructura porosa de los catalizadores. El análisis TEM respalda la adsorción de nitrógeno y el XRD da como resultado que el catalizador con la carga más alta parece poseer una estructura de poros desordenada, mientras que los catalizadores con carga más baja parecen tener estructuras porosas de agujero de gusano, como se puede véase en la figura 5. El espectro SEM, Figura 6, establece que el MCS-1 con mayor carga de óxido de calcio produjo una estructura amorfa similar a una esponja, mientras que las muestras con menor carga exhibieron morfologías esféricas más ordenadas.

Los catalizadores están hechos de fuentes disponibles en el mercado y proporcionan un medio para completar la esterificación de las materias primas de biomasa sin el uso de productos químicos agresivos o la neutralización del catalizador. El producto de éster metílico de biodiésel es deseable porque es respetuoso con el medio ambiente y se puede sintetizar a partir de materia prima biorenovable.

Resultados de RMN en estado sólido. La figura 7 ilustra los espectros ^{29}Si DPMAS y ^1H - ^{29}Si CPMAS de MCM-41, catalizadores de MCS calcinados (indicados como MCS-1, MCS-2, MCS-3, respectivamente), MCS-1 sintetizado (designado como As-MCS -1), hidrocál y cemento Portland (PC). Los espectros correspondientes de hidrocál (HC, no mostrado) son idénticos a los del cemento Portland. El hecho de que los espectros de RMN DP y CP-MAS de los materiales MCS sean similares indica que no hay sílice a granel presente en estos materiales de óxido mixto.

Las proporciones Ca/Si en estas muestras se enumeran en la tabla 4. Se estimaron usando dos métodos diferentes: 1) Conteo de centrifugado: para cada muestra, la intensidad integrada total del espectro ^{29}Si DPMAS se comparó con una referencia (usando todas las precauciones usuales en tales mediciones); y 2) los espectros ^{29}Si DPMAS se desconvolucionaron en picos que representan grupos Q^n separados; las proporciones de Ca/Si se calcularon entonces de manera similar a la proporción de Si/Al en las zeolitas.

Tabla 4. Proporciones de Ca/Si calculadas a partir de los resultados del conteo de centrifugado ^{29}Si

Muestra	MCS-3	MCS-2	MCS-1	As-MCS-1	PC	HC
Conteo de centrifugado	0.2	1.0	1.7	1.8		
Desconvolución	0.1	1.0	1.7	1.6	2.0	2.0

En contraste con otros óxidos mixtos informados en la literatura, donde los diferentes óxidos generalmente se distribuyen en dominios y se separan entre sí, los valores de los catalizadores MCS descritos en este documento obtenidos por métodos de conteo de centrifugado y desconvolución están en buen acuerdo, lo que sugiere ese calcio forma una mezcla íntima y homogénea con silicio. De hecho, el catalizador de silicato de calcio contiene una unidad estructural que es similar a un silicato de calcio cristalino, tobermorita de 1.4 nm (Cement and Concrete Research 2004, 34, (9), 1499-1519), que es una capa del compuesto compuesta de una lámina distorsionada de Ca-O central que está acanalada a cada lado con un solo dreierketten, esto es, cadenas de silicato que se repiten a intervalos de tres tetraedros de silicato como se muestra en la figura 8a y b. A diferencia de otros geles de hidrato de silicato de calcio, donde existen cationes de agua y calcio entre capas de tobermorita de 1.4 nm (Figura 8b y c), los tetraedros de silicato puenteados (Siliconas Q^2) del material catalizador MSC están conectados y forman átomos de Si de tipo Q^3 (Figura 8d) (véase J. Physical Chemistry B 2004, 108, (40), 15,494-15,502). El material general exhibe una morfología esférica de las partículas con mesoporos parecidos a agujeros de gusano. Según lo determinado por el conteo de centrifugado de la espectroscopía de ^{29}Si RMN, esta estructura única da lugar a una alta proporción

Ca/Si de 1.8, que es muy diferente del valor (0.83) de tobermorita en geles de hidrato de silicato de calcio común (Cement and Concrete Research 2004, 34, (9), 1499-1519). La elevada proporción Ca/Si observada respalda aún más una hipótesis de "Diferencia de carga" (véase Korean Journal of Chemical Engineering 1997, 14, (3), 192-197) de que la acidez mejorada de Lewis se puede atribuir al reemplazo de átomos de Ca con átomos de silicio en sitios con altos números de coordinación de átomos de oxígeno.

Cemento Portland e hidrocal como catalizadores de esterificación: mediante análisis estructural, se determinó que los catalizadores de MSC son similares en algunos aspectos a los hidratos de silicato de calcio. Esta investigación condujo a realizar comparaciones catalíticas con cemento Portland y otros hidratos de silicatos de calcio. El cemento Portland disponible comercialmente mostró reactividad catalítica para la conversión de aceite de soja en ésteres metílicos de biodiésel. La conversión de 0.5 mL de aceite de soja (en 15 mL de metanol) podría completarse en 12 horas a 80 °C cuando se utilizan 500 mg de cemento Portland. El cemento Portland demostró de este modo ser un catalizador viable para la esterificación del aceite de soja. Sin embargo, la recuperación del catalizador resultó ser más difícil que con los catalizadores MCS, por lo que el cemento Portland no se pudo reciclar para otras reacciones.

Aunque exitoso como catalizador para la esterificación del aceite de soja, el cemento Portland muestra una reactividad catalítica mínima para la conversión de grasa de ave de corral en ésteres metílicos de biodiésel. Cuando se cargó con 350 mg del catalizador de cemento Portland, la conversión de 0.5 g de grasa de ave de corral (en 35 mL de metanol) solo alcanzó el 7.3% en 26 horas. El catalizador se engomó y, de este modo, fue difícil de recuperar y/o reciclar.

También se demostró que hidrocal es un catalizador activo para la esterificación del aceite de soja en biodiésel. En 30 horas, 1 g de hidrocal facilitó la conversión de 0.5 mL de aceite de soja (en 15 mL de metanol). El hidrocal, como el cemento Portland, fue difícil de recuperar y, por lo tanto, no se pudo reutilizar en reacciones sucesivas.

Conclusiones: se han preparado nanopartículas de óxido de calcio-sílice mesoporoso ácido-base y se ha demostrado que catalizan la esterificación de ácidos grasos a ésteres metílicos. Los catalizadores han demostrado ser efectivos en la conversión tanto del aceite de soja como de las materias primas de biomasa de grasa de aves de corral con alto contenido de FFA en ésteres metílicos de biodiésel. Los catalizadores se pueden usar para reacciones sucesivas, sin etapas de neutralización y con una pérdida de rendimiento mínima. Los catalizadores MCS, que facilitan la conversión de materias primas biorenovables en ésteres metílicos de biodiésel, se pueden reciclar fácilmente, demostrando de este modo ser respetuosos con el medio ambiente y la economía.

El hidrocal, el cemento Portland y otros hidratos de silicato de calcio demuestran ser catalizadores eficientes para la esterificación del aceite de soja. Sin embargo, debido a la incapacidad de recuperar el catalizador, ofrecen un uso limitado. El cemento Portland no puede catalizar la esterificación de la grasa de ave de corral a biodiésel sin engomar el catalizador.

De este modo, se ha desarrollado un nuevo sistema catalítico cooperativo compuesto por una serie de materiales de óxido mixto mesoporosos bifuncionales. Estos materiales contienen sitios tanto ácidos de Lewis como básicos de Lewis para la síntesis de biodiésel a partir de diversas materias primas de aceite que contienen ácidos grasos libres (FFA), tales como grasas animales y aceites residuales de restaurantes. Se ha demostrado que las funcionalidades de ácido y base pueden catalizar cooperativamente tanto la esterificación de FFA como la transesterificación de aceites con alcoholes de cadena corta (por ejemplo, metanol y etanol) para formar ésteres de alquilo (biodiésel). La reactividad y capacidad de reciclaje de estos catalizadores sólidos heterogéneos han sido investigados. En el caso del aceite de soja, el catalizador se puede reciclar 20 veces sin ninguna disminución en la reactividad. Se prevé que estos óxidos mixtos nanoporosos puedan servir como nuevos catalizadores selectivos para muchas otras reacciones importantes que implican la activación de carbonilo.

Ejemplo 3. Catalizadores de mezcla MCS/óxido de metal

Parte 1. Actuaciones catalíticas de una mezcla sólida de catalizadores CaO/MCS.

Mezcla sólida de CaO con MCS-1: se agregó metanol (0.3 mol) a una mezcla sólida que consta de 50 mg de CaO y 50 mg del catalizador MCS-1 calcinado. La mezcla resultante se agitó a 80 °C para dispersar uniformemente el catalizador. Después de agitar durante 30 minutos, se introdujo aceite de soja (2.5 mL) y la mezcla de reacción se agitó a 80 °C. La conversión completa de aceite de soja en biodiésel tomó 40 minutos como se muestra en la figura 9. La mezcla del producto en bruto se filtró a través de un embudo con frita de vidrio. El filtrado que contenía el producto se evaporó al vacío para eliminar el metanol. El rendimiento de los ésteres metílicos (biodiésel) se analizó por ¹H RMN

Mezcla sólida de CaO con MCS-2: siguiendo los procedimientos mencionados anteriormente, se descubrió que una mezcla sólida de CaO (50 mg) y MCS-2 calcinada (50 mg) era capaz de convertir catalíticamente aceite de soja (2.5 mL) en biodiésel dentro de 2 horas como se muestra en la figura 10.

Capacidad de reciclaje: los catalizadores se reciclaron mediante filtración simple de la mezcla de reacción al finalizar la reacción de transesterificación. El catalizador recuperado se reutilizó sin ninguna purificación en las mismas condiciones de reacción, con la excepción de un tiempo de reacción más largo. Para la mezcla de CaO/MCS-2, la conversión completa de aceite de soja en biodiésel tomó 2 horas para el primer análisis y 6 horas para los siguientes (Tabla 5). Este catalizador se reutilizó hasta 7 veces para la reacción de transesterificación del aceite de soja sin pérdida de reactividad después del segundo análisis. Para la mezcla de CaO/MCS-1, la conversión completa de aceite de soja en biodiésel tomó 40 minutos para el primer análisis y 6 horas para los análisis adicionales (Tabla 6).

Tabla 5. Capacidad de reciclaje del catalizador de mezcla CaO/MCS-2.

Análisis	Rendimiento (%)	
	2 h	6 h
1	92.1%	96.5%
2	41.1%	92.7%
3	50.5%	92.5%
4	37.8%	93.9%
5	10.4%	93.5%
6	13.2%	94.6%
7 y en adelante	reactividad similar	

Tabla 6. Capacidad de reciclaje del catalizador de mezcla CaO/MCS-1.

Análisis	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	0.67	93.4
2	7	94.1
3	12	92.5

Parte 2. Rendimientos catalíticos de los catalizadores de CaO/MCS calcinados.

La mezcla de catalizadores MCS sintetizados y CaO antes de la calcinación también dio como resultado un catalizador activo para la transesterificación de aceites a biodiésel. Los polvos secos se mezclaron en una proporción en peso de 1 MCS:1 CaO y luego se calcinaron a 600 °C, durante 6 horas. La reactividad y la capacidad de reciclaje del catalizador resultante se evaluaron de acuerdo con las condiciones indicadas anteriormente para los catalizadores de mezcla CaO/MCS.

REIVINDICACIONES

1. Un método de esterificación de un ácido graso para proporcionar un éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso o transesterificación de un éster para proporcionar un éster de alquilo (C₁-C₄), comprendiendo el método:
 - combinar el ácido o éster graso, un alcohol (C₁-C₄) y un catalizador de esterificación o transesterificación de silicato óxido de calcio en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación del éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso o el éster de alquilo (C₁-C₄),
 - el catalizador comprende una o más partículas porosas que tienen una matriz compuesta de unidades estructurales de silicato y óxido de calcio en las que una parte de los átomos de silicio en la matriz de silicato se reemplaza por átomos de calcio;
 - en el que el catalizador tiene una relación molar de silicio a calcio de 1:1 a 6:1;
 - el catalizador contiene tanto sitios ácidos y básicos y tiene un área de superficie BET de más de 200 m² por gramo; y los poros de las partículas del catalizador tienen tamaños de poro en el intervalo de 1 nm de diámetro a 10 nm de diámetro, según se determina usando el modelo BJH.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador de esterificación o transesterificación de silicato óxido de calcio comprende dichas partículas porosas y partículas de óxido de calcio separadas.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador de esterificación o transesterificación de silicato óxido de calcio es el resultado de:
 - (a) combinar un haluro de alquilo (C₁₀-C₂₄)-trialquilo (C₁-C₃)amonio, un disolvente y una base, para formar una primera mezcla;
 - (b) calentar la primera mezcla;
 - (c) combinar la primera mezcla con un tetraalquilo (C₁-C₄)ortosilicato y óxido o hidróxido de calcio, para proporcionar el catalizador en una segunda mezcla como partículas;
 - (d) recuperar el catalizador de la segunda mezcla; y
 - (e) calentar el catalizador a una temperatura de 450 °C a 650 °C.
4. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende combinar una materia prima que comprende uno o más ésteres de glicerol de ácido graso y uno o más ácidos grasos, un alcohol (C₁-C₄) y el catalizador en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación del correspondiente éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso.
5. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende combinar un aceite vegetal o animal que contiene glicéridos, un alcohol (C₁-C₄) y el catalizador en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación del correspondiente éster de alquilo (C₁-C₄) de ácido graso y glicerol.
6. El método de la reivindicación 1 o 2, que comprende combinar aceite de soja, metanol y el catalizador en condiciones en las que el catalizador cataliza la formación de glicerol y sojato de metilo.
7. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la formación del éster se lleva a cabo sin agregar disolvente.

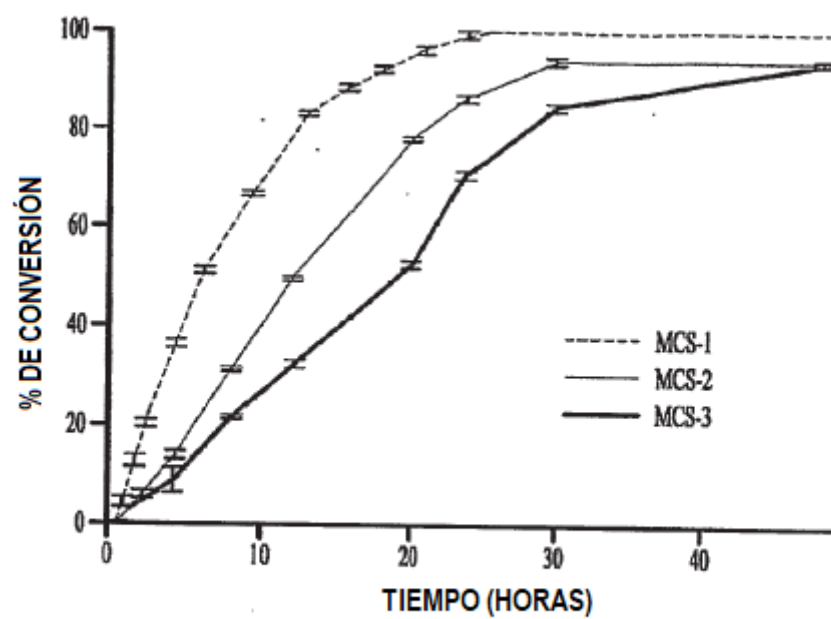


FIG. 1A

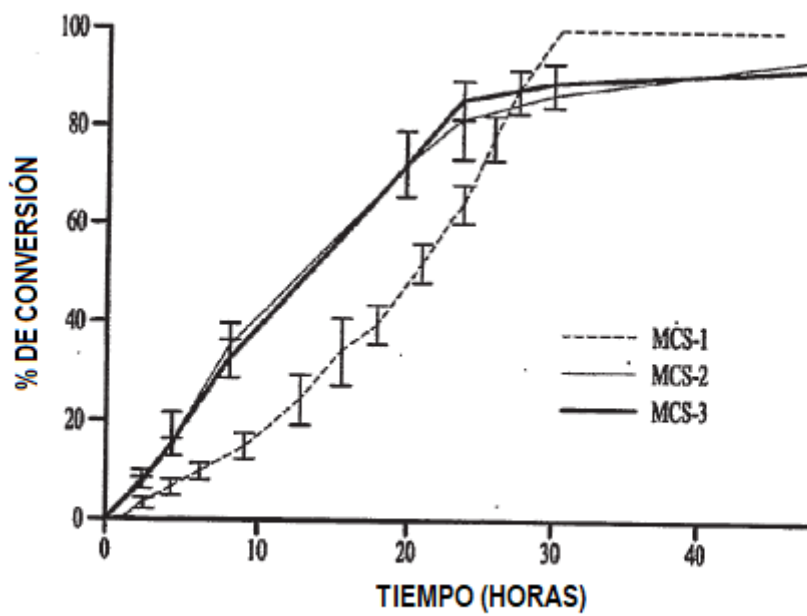


FIG. 1B

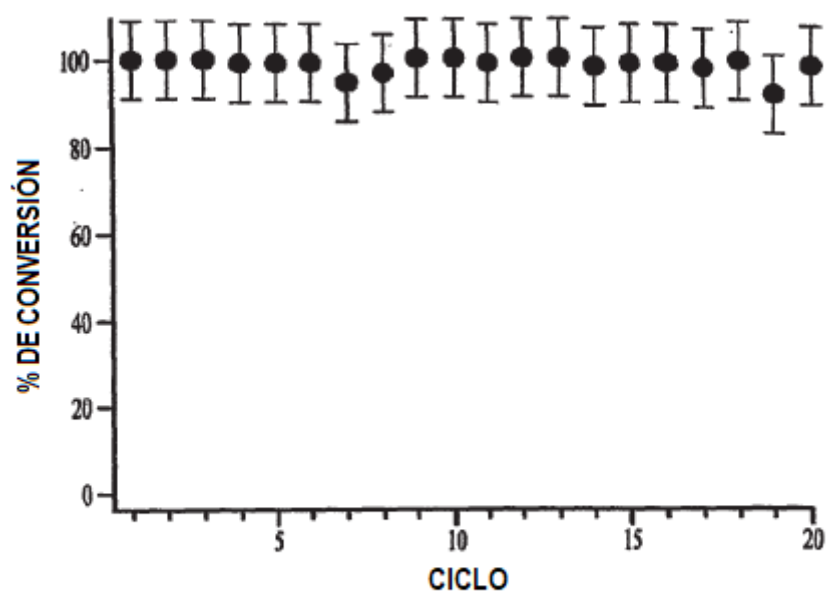


FIG. 2A

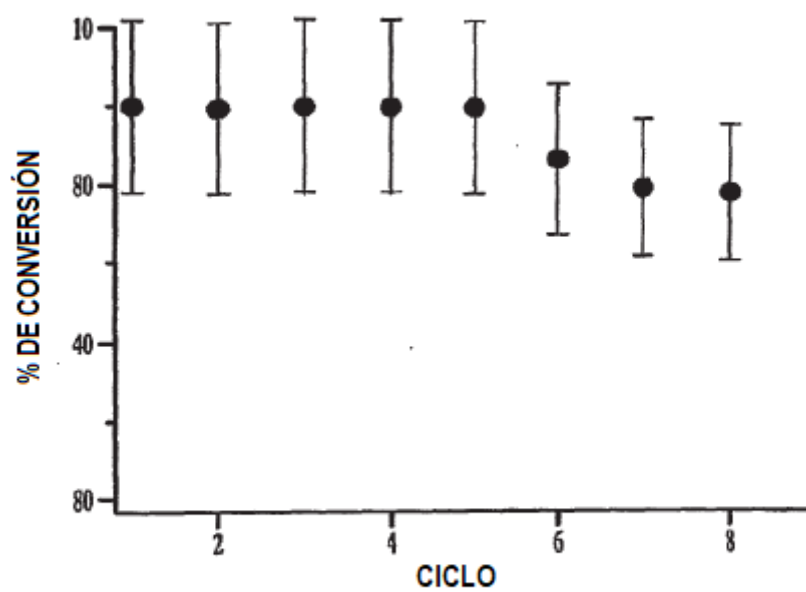


FIG. 2B

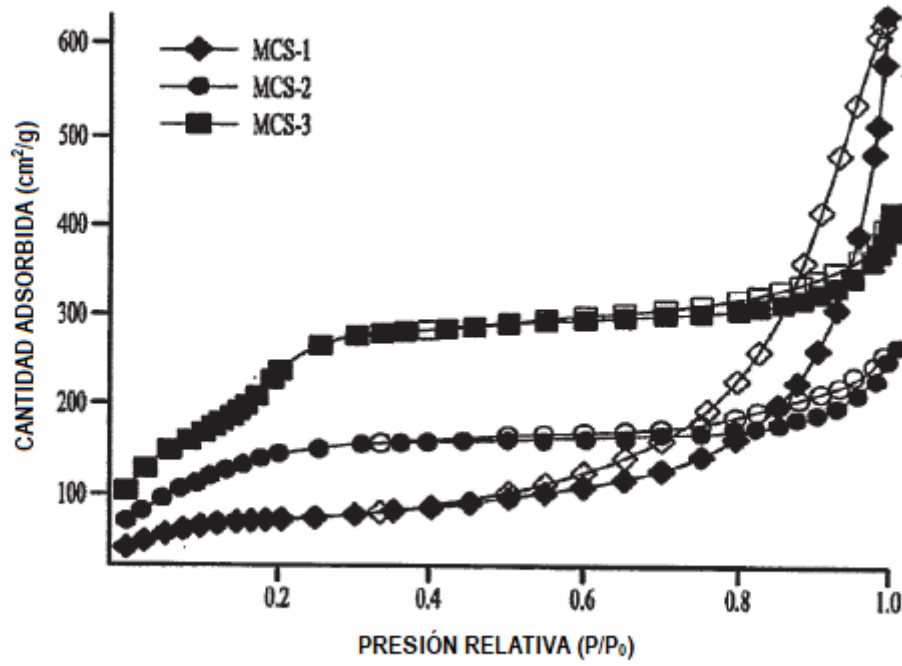


FIG. 3

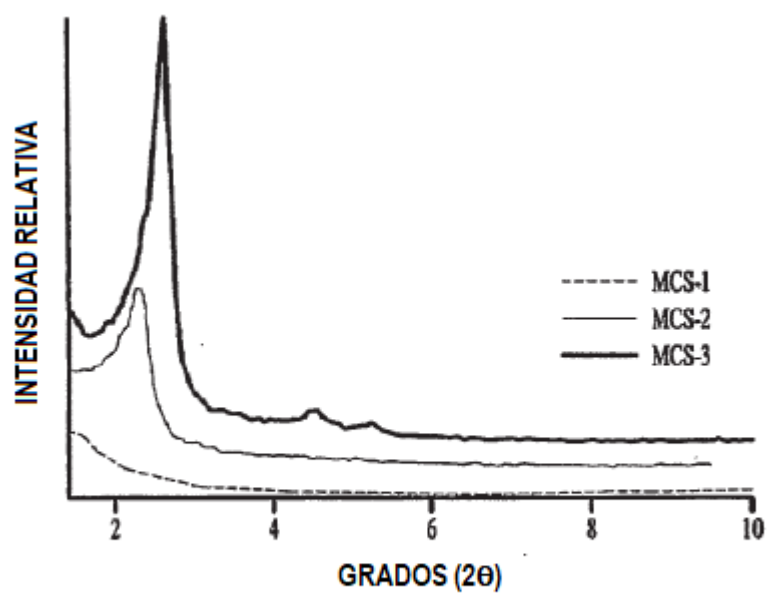


FIG. 4A

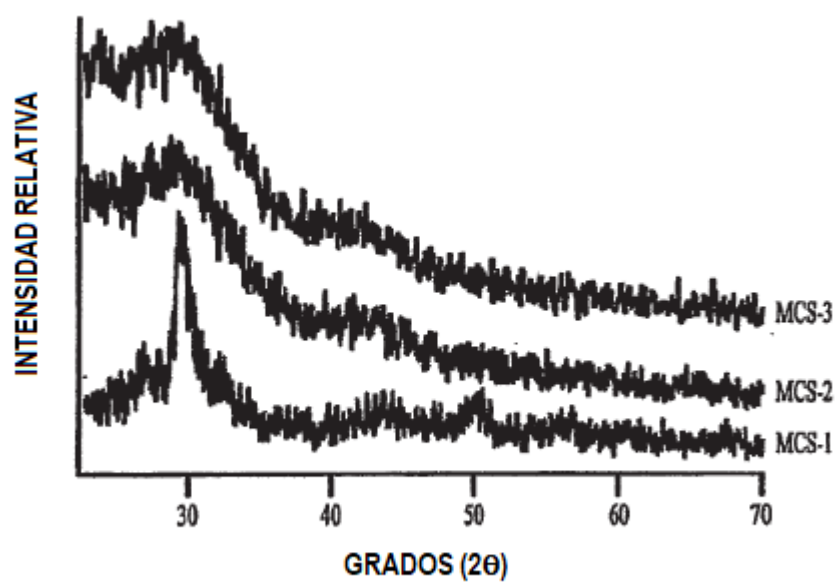


FIG. 4B

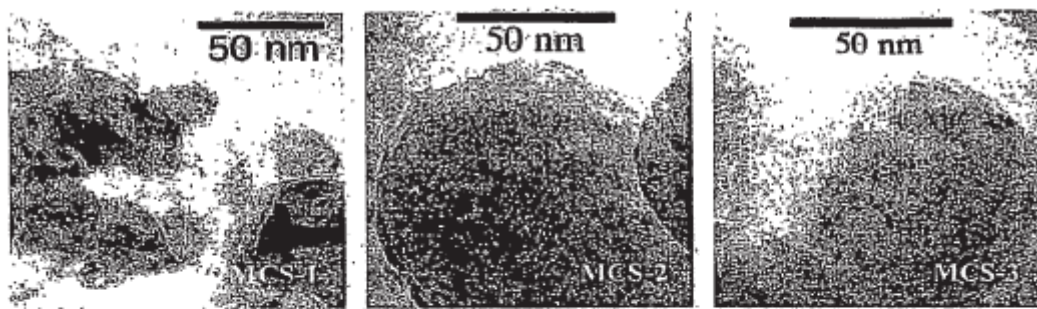


FIG. 5

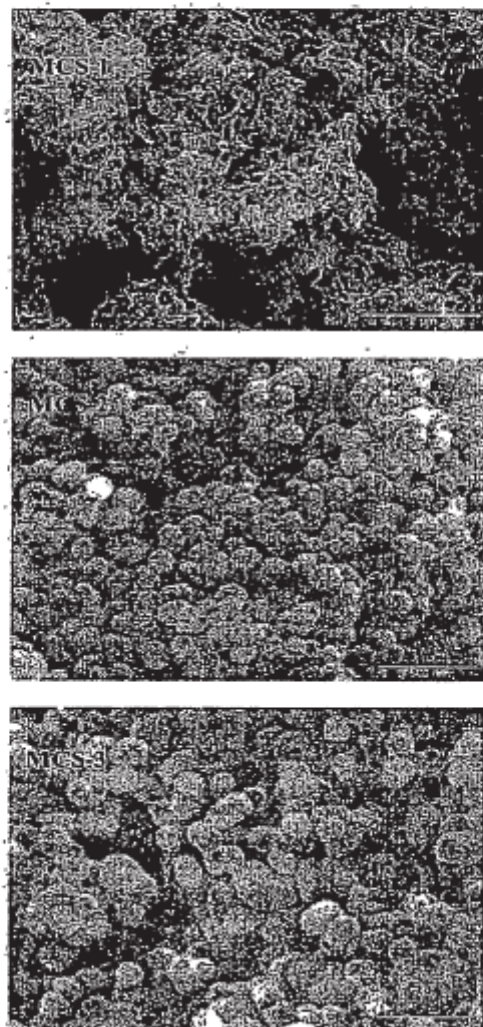
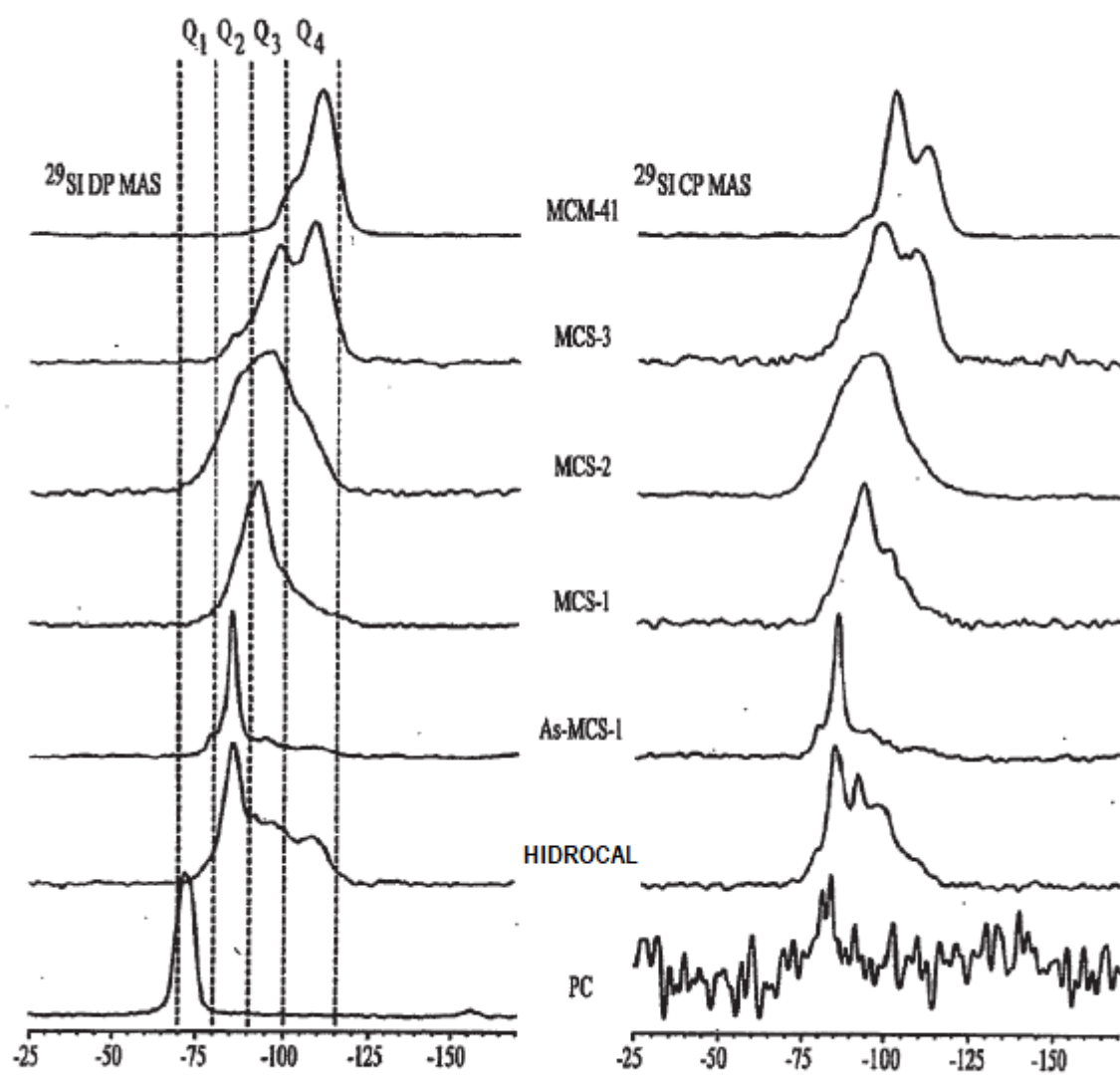
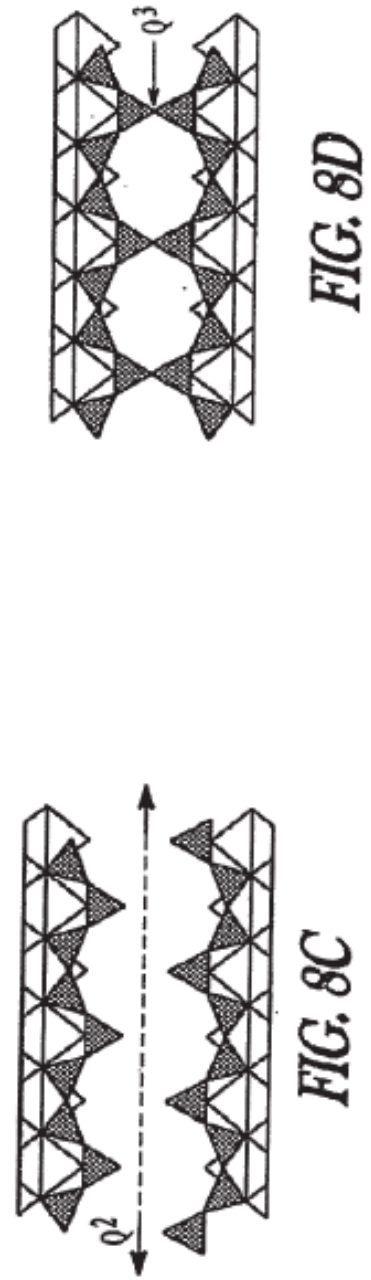
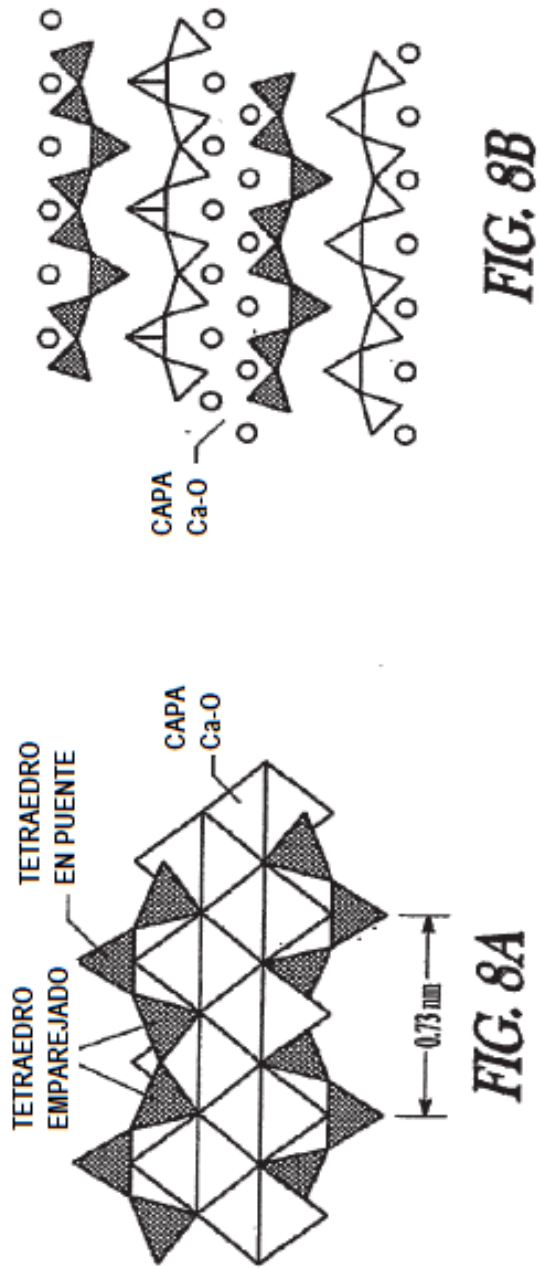


FIG. 6

**FIG. 7**



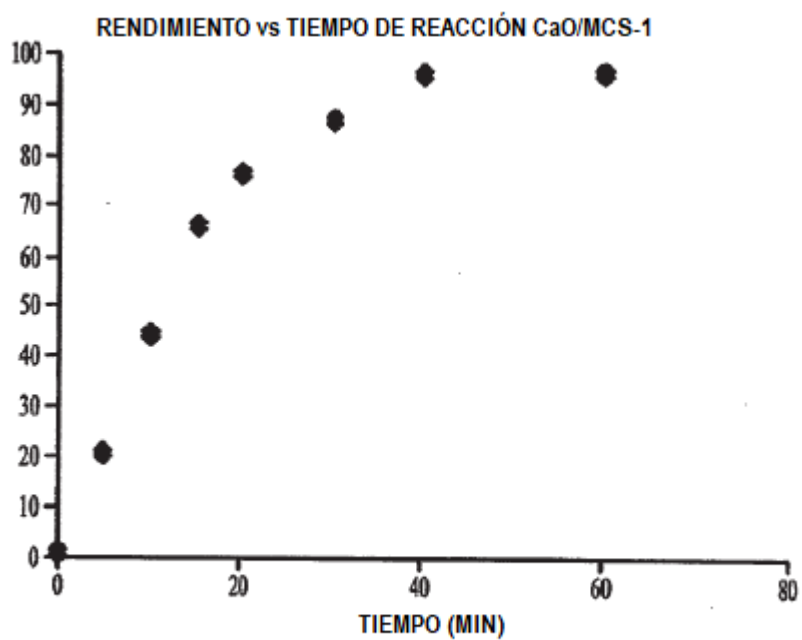


FIG. 9

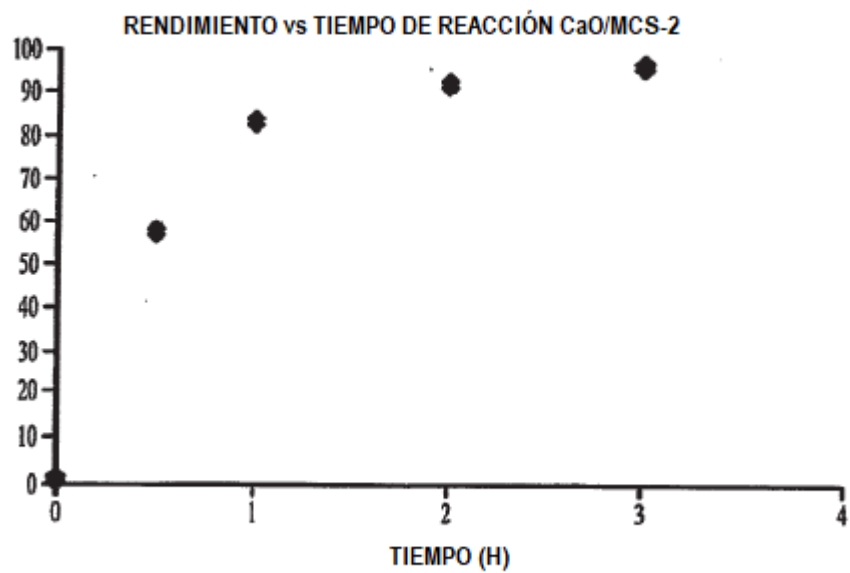


FIG. 10