

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 857 448**

21 Número de solicitud: 202000041

51 Int. Cl.:

**B01D 15/00** (2006.01)

**B01J 20/30** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**11.03.2020**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**28.09.2021**

Fecha de concesión:

**16.02.2022**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**23.02.2022**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA (100.0%)**

**Delgado Barreto s/n**

**38200 La Laguna (Santa Cruz de Tenerife) ES**

72 Inventor/es:

**DÍAZ RODRÍGUEZ, Laura y**

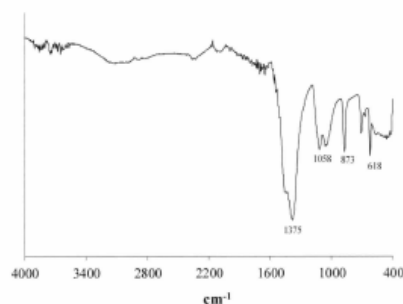
**BRITO ALAYÓN, Andrea**

54 Título: **Carbón de cultivo energético para la producción de biodiésel**

57 Resumen:

La presente invención se refiere al uso de carbón (sin activar) sintetizada a partir de cáscaras del cultivo energético de la *Pongamia pinnata* como adsorbente para reducir el contenido de ácidos grasos libres presentes en los aceites sirviendo de etapa previa a la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

Figura 1



ES 2 857 448 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

Carbón de cultivo energético para producción de biodiésel

### 5 Sector de la técnica

La invención se encuentra dentro del campo de la Ingeniería Química, concretamente está relacionada con procesos de adsorción.

### 10 Antecedentes de la invención

En las últimas décadas, la necesidad de generar biocombustibles como alternativa a los combustibles procedentes de origen fósil ha favorecido el desarrollo de la producción del biodiésel. Se trata de un biocombustible líquido capaz de reemplazar al diésel procedente de una fuente no renovable como es el petróleo. Sin embargo, los esfuerzos se han centrado en buscar materias primas (aceites o grasas) baratas y que no compitan con la alimentación humana. El uso de aceites comestibles para la producción de biodiésel, tales como el aceite de girasol, de soja, de oliva, etc., son adecuados ya que presentan buenas propiedades fisicoquímicas para ser usados en la reacción de transesterificación para la producción de dicho biocombustible. Concretamente presentan una viscosidad moderada y una baja acidez, es decir, un bajo contenido de ácidos grasos libres; sin embargo, el uso de aceites comestibles en la producción de un combustible ha sido criticado.

El uso de materias primas no comestibles, tales como aceites residuales procedente de la fritura de alimentos, o aceites procedentes de cultivos energéticos son una alternativa. Los primeros tienen la ventaja de su bajo coste al tratarse de un residuo; los segundos se caracterizan por su toxicidad, por lo que no pueden ser usados para alimentación. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes que presenta la producción de biodiésel a partir de aceites no comestibles es el alto contenido en ácidos grasos libres que presentan estos aceites, ya que impiden llevar a cabo, de forma adecuada, la reacción de transesterificación para la obtención del biocombustible. Esto es debido a la formación de jabones durante la reacción, debido a que los ácidos grasos libres reaccionan con el catalizador básico (KOH o NaOH) usado convencionalmente, en la industria, en dicha reacción. Como consecuencia, se requiere de una etapa previa a la reacción de transesterificación. Esta etapa se basa en una reacción de esterificación en la que se emplea un ácido como catalizador, normalmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y se consigue disminuir considerablemente la acidez del aceite. Sin embargo, los catalizadores ácidos homogéneos dan serios problemas de contaminación, ya que al final de la reacción el catalizador se tiene que separar, haciendo que el coste de producción del biodiésel se incremente. Además, los ácidos usados normalmente como catalizador provocan la corrosión de los equipos.

Existen múltiples trabajos que proponen la reacción de esterificación como solución a la reducción de la acidez del aceite antes de ser sometido a la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel. Sin embargo, hay muy pocos que utilizan el proceso de adsorción como solución al problema de reducción de la alta acidez en los aceites.

Quienes emplean el proceso de adsorción previo a la reacción de transesterificación en la producción de biodiésel utilizan, por lo general, resinas de intercambio iónico. También existen trabajos donde se emplea un adsorbente para reducir la acidez del aceite, pero no desde el punto de la producción de biodiésel, sólo desde el punto de vista de la alimentación.

Otros trabajos emplean la adsorción para purificar el biodiésel obtenido tras la reacción de transesterificación.

5 El documento "FFA adsorption from waste oils or non-edible oils onto an anion exchange resin as alternative method to esterification reaction prior to transesterification reaction for biodiesel production" [1] usa una resina de intercambio aniónica comercial (Dowex 550A) para adsorber los ácidos grasos libres presentes en los aceites, previo a la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

10 El documento "Adsorptive removal of saturated and unsaturated fatty acids using ion- exchange resins" [2] también emplea diferentes resinas iónicas (Indion 810, Indion 850 e Indion 860) para la adsorción de ácidos grasos libres presentes en aceites, con el fin de obtener una materia prima apropiada para la producción de biodiésel.

15 El documento "Adsorption of oleic acid from sunflower oil on Amberlyst A26 (OH)" [3] utiliza la resina de intercambio Amberlita A26 para eliminar ácido oleico de aceite de girasol mediante adsorción.

20 El documento "Adsorption of FFA in crude catfish oil onto chitosan, activated carbón, and activated earth: A kinetics study"[4] utiliza, entre otros, carbón activado con CO2 procedente de cáscara de nuez para adsorber ácidos grasos libres de aceite de pescado para convertirlo en un aceite comestible.

25 El documento "Deacidification effects of rice hull adsorbents as affected by thermal and acid treatment" [5] utiliza carbón obtenido de la cáscara de arroz activado mediante un tratamiento ácido para deacidificar aceites comestibles.

El documento US5597600 [6] divulga el empleo de silicato de magnesio y un material alcalino para reducir el contenido de ácidos grasos libres y poder reutilizar el aceite para cocinar.

30 El documento "Complete Utilisation of Pongamia Pinnata: Preparation of Activated Carbón, Biodiesel and its purification" [7] sintetiza un adsorbente (carbón activado) a partir de la torta obtenida tras la extracción del aceite de Pongamia pinnata de las semillas para purificar el biodiésel obtenido tras la reacción de transesterificación. En el documento [7] se estudia parámetros como la densidad, viscosidad e índice de acidez del biodiésel. Se observa una mejora en los valores de densidad y viscosidad, pues se consigue una reducción de los mismos; sin embargo, dicho carbón activado no es capaz de reducir los valores de índice de acidez del biodiésel obtenido, es más, lo aumenta.

#### Referencias citadas:

40 [1] Díaz, L.; Brito, A (2014). FFA adsorption from waste oils or non-edible oils onto an anion exchange resin as alternative method to esterification reaction prior to transesterification reaction for biodiesel production. Journal of Advanced Chemical Engineering 4:2.

[2] Maddikeri, G.; Pandit, A.B, Gogate, P.R (2012) Adsorptive removal of saturated and unsaturated fatty acids using ion-exchange resins. Industrial and Engineering Research 51: 6869-6876.

45 [3] Ilgen, O. (2014) Adsorption of oleic acid from sunflower oil on Amberlyst A26 (OH). Fuel Processing Technology 118: 69-74.

[4] S. Sathivel, W. Prinyawiwatkul. Adsorption of FFA in crude catfish oil onto chitosan, activated carbón, and activated earth: A kinetics study, J Am Oil Chem Soc, 81 (2004), pp. 493-496.

50

[5] Yoon SH, Kim M, Gil B (2011) Deacidification effects of rice hull adsorbents as affected by thermal and acid treatment. Food Science and Technology 44: 1572-1576.

[6] United States Patent 5597600 Treatment of cooking oils and fats with magnesium silicate and alkali materials.

5 [7] Chaudhari, M.; Dhobale, A. (2014) Complete Utilisation of Pongamia Pinnata: Preparation of Activated Carbón, Biodiesel and its purification, Int.J. ChemTech Res.6(7), 3672-3676.

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas. Para el experto en la materia, otros aspectos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

### Explicación de la invención

15 La presente invención se refiere al uso de carbón (sin activar) sintetizado a partir de cáscaras del cultivo energético de la Pongamia pinnata como adsorbente para reducir el contenido de 10 ácidos grasos libres presentes en los aceites sirviendo de etapa previa a la reacción de transesterificación para la producción de biodiésel.

20 La adsorción de ácidos grasos libres sobre carbón procedente de cáscaras de cultivos energéticos permite sustituir a la etapa de esterificación (reacción que emplea un ácido fuerte como catalizador, normalmente ácido sulfúrico) que se realiza previa a la reacción de transesterificación para producir biodiésel, con la ventaja que ello conlleva: trabajar a temperatura ambiente en lugar de a 60-70°C o no usar ácidos fuertes que corroen los equipos. Otra de las ventajas que tiene la adsorción de ácidos grasos libres sobre este tipo de carbón es que el aceite obtenido tras la adsorción no hay que tratarlo, se emplea directamente como materia prima en la reacción de transesterificación para la obtención del biodiésel. En el caso de la esterificación hay que eliminar el alcohol que no ha reaccionado, así como los restos del catalizador ácido.

30 La elección de las cáscaras del cultivo energético como base para la síntesis de carbón (que es usado como adsorbente) frente a otros materiales utilizados como adsorbentes en la eliminación de ácidos grasos libres es muy ventajosa, ya que se trata de biomasa residual y permite aplicar economía circular, dando valor a un residuo generado dentro del propio proceso y abaratando los costes de producción del biodiésel considerablemente.

### Breve descripción de los dibujos

40 **Figura 1.** Espectro de infrarrojo del carbón obtenido a partir de cáscaras de *Pongamia pinnata*. El eje Y representa la transmitancia en unidades arbitrarias y el eje X representa el número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ .

45 **Figura 2.** Análisis termogravimétrico. Curva TGA (en aire) de las cáscaras de *Pongamia pinnata* (línea discontinua) y del carbón (línea continua) obtenido a partir de él. El eje X representa la temperatura a la que es sometida la muestra (°C) y el eje Y representa el % de la pérdida de masa.

50 **Figura 3.** Patrón de difracción de rayos X del carbón sintetizado a partir de las cáscaras de *Pongamia pinnata*. El eje Y representa la intensidad en unidades arbitrarias y el eje X representa el ángulo  $2\theta$  (°).

**Figura 4.** Valores de la superficie BET y del diámetro medio de poro de los carbones sin activar y activado, obtenidos a partir de las cáscaras de *Pongamia pinnata*.

5 **Figura 5.** Comparación de la capacidad de adsorción de ácidos grasos libres del carbón sin activar objeto de la invención (línea continua) y carbón activado (línea discontinua), obtenidos ambos a partir de las cáscaras de *Pongamia pinnata*. El aceite usado en dicha comparación es un aceite de *Jatropha curcas* con un índice de acidez de 3,4 mg KOH/g aceite. En el eje Y se representa el porcentaje de eliminación de ácidos grasos libres (%) y en el eje X el tiempo de adsorción (minutos).  
10

**Figura 6.** Reducción del contenido de ácidos grasos libres usando dos aceites de alta acidez: la línea continua corresponde a un aceite de *Jatropha curcas* con un índice de acidez de 3,4 mg KOH/g aceite), la línea discontinua a un aceite de *Pongamia pinnata* con un índice de acidez de 9,2 mg KOH/g aceite. En el eje Y se representa el porcentaje de eliminación de ácidos grasos libres (%) y en el eje X el peso de adsorbente (carbón objeto de la invención) usado con respecto al peso del aceite.  
15

### Realización de la invención

20 El siguiente ejemplo se proporciona a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

En una primera realización de la invención se describe el carbón sin activar obtenido a partir de cáscaras de *Pongamia pinnata* y su procedimiento de síntesis.  
25

El carbón se obtiene según un procedimiento consistente en las siguientes etapas:

- 1) Triturado de las cáscaras de las semillas hasta conseguir un material pulverulento.
  - 2) Calcinación del material pulverulento en una mufla a una temperatura de al menos 500°C.
  - 3) Tamizado del carbón obtenido para conseguir un tamaño de partícula inferior a 0,250 mm.
- 30

En ningún momento se lleva a cabo la activación del carbón obtenido, ni mediante tratamiento químico ni físico.  
35

La principales características fisicoquímicas y estructurales del carbón sin activar sintetizado, objeto de la presente invención, para la adsorción de ácidos grasos libres como etapa previa a la reacción de transesterificación de aceites para la producción de biodiésel se muestran en las figuras 1-3.  
40

La figura 1 muestra el espectro infrarrojo del carbón objeto de la invención. Se pueden distinguir bandas intensas en el rango de número de ondas de 1600-400  $\text{cm}^{-1}$ . La mayoría de ellas son atribuidas a grupos funcionales característicos de la lignina. El pico que aparece a 1375  $\text{cm}^{-1}$  puede ser atribuido a funcionalidades del oxígeno tales como vibraciones del C-O y C=O, el pico a 1058  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asociado a vibraciones de estrechamiento del C-O presente en alcoholes, fenoles, éteres y ásteres, la banda IR que aparece a 618  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la deformación de los anillos en el plano y el pico a 873  $\text{cm}^{-1}$  también puede ser asignado a diferentes modos de vibración del C-O.  
45

En la curva TGA (figura 2) se observa una mayor estabilidad térmica del carbón con respecto a las cáscaras sin carbonizar, ya que experimenta una pérdida de masa menor. La curva TGA para las cáscaras de *Pongamia pinnata* revela tres zonas diferenciadas: la primera entre 30-  
50

180°C, correspondiente a pérdidas de masa por evaporación de agua, la segunda entre 180-310°C, corresponde a la primera carbonización procedente de la degradación de la hemicelulosa y la tercera que ocurre entre 310-520°C e indica la descomposición de la celulosa y parte de la lignina. La curva TGA del carbón objeto de la invención sólo experimenta una pérdida de masa a una temperatura por encima de los 400°C, pudiendo ser atribuida a la lignina que no ha sido descompuesta a temperaturas más bajas.

El difractograma (figura 3) muestra la gran cristalinidad que presenta el carbón objeto de la presente invención. La aparición de picos a  $2\theta = 28^\circ$  y  $43^\circ$  indican la presencia de estructuras cristalinas carbonosas tales como el grafito.

El carbón sin activar sintetizado a partir de las cáscaras de *Pongamia pinnata* se encuentra en forma de polvo con un tamaño de partícula inferior a 0,250 mm y se caracteriza por presentar una baja superficie BET (figura 4) (pues no es sometido a ningún tratamiento de activación), fases cristalinas del grafito y estar compuesto por lignina (figura 1-3).

En otra realización de la invención el carbón sintetizado se emplea en el proceso de adsorción de los ácidos grasos libres de aceites (aceite de *Pongamia pinnata*, aceite de *Jatropha curcas*, etc.) a una temperatura de 25°C, en un recipiente de vidrio con agitación magnética y se compara con un carbón activado.

Para producir el carbón activado, las cáscaras de las semillas fueron lavadas con agua y secadas a 110°C durante 48 horas. Las cáscaras secas se trituraron en un molino de bolas y, a continuación, se calcinaron a 500°C durante 1 hora. El material obtenido fue impregnado con una disolución 1M de NaOH a 70°C durante 24 hora. Posteriormente el material obtenido se seca a 110°C durante 24 horas y, posteriormente, se activa a 600°C durante 2 horas. Una vez que el material se enfría, se lava con una disolución 1 M de HCl y agua destilada hasta conseguir un pH neutro. El polvo lavado fue secado a 110°C durante 24 horas y sometido a tamizado, seleccionando un tamaño de partícula inferior a 0.250 mm. El carbón activado muestra una superficie BET de 312,84 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> y un diámetro de poro de 1,97 nm (figura 4). La superficie BET es relativamente baja si se compara con la de otros carbones activo, esto se debe a que el carbón se activó con una base en lugar de con un ácido.

En el proceso de adsorción, se introduce en el recipiente de vidrio el aceite que se quiere desacidificar, es decir, reducir su acidez o contenido de ácidos grasos libres. Cuando el aceite se encuentra a la temperatura de 25°C, se introduce el adsorbente (carbón sin activar/activado) y se agita durante un determinado tiempo.

Finalizado el tiempo establecido, se separa el adsorbente del aceite y se mide el índice de acidez del mismo. Este valor se compara con el índice de acidez inicial del aceite, es decir, antes de ser sometido al proceso de adsorción. El carbón sin activar presenta una mayor capacidad de adsorción frente a los mismos carbones sometidos a activación cuando se usa como adsorbente; con él se consigue obtener altos porcentajes de reducción de ácidos grasos libres e incluso reducirlo a cero en determinados aceites (figura 5).

Se observa que el carbón sin activar es capaz de reducir un 70% del contenido de ácidos grasos libres presentes en el aceite después de 120 minutos; para el mismo tiempo, el carbón sometido a activación sólo es capaz de reducir un 4% de los ácidos grasos libres presentes.

Esto es debido a que el carbón sin activar es mesoporoso (diámetro medio de poro 6,07 nm, figura 4), por lo que las moléculas de ácidos grasos libres (tamaño medio de la molécula es superior a 2nm) pueden acceder libremente al interior de los poros. Los carbones activos tienen mayor superficie BET y, por tanto, diámetros de poro siempre inferiores a 2 nm, por lo que no son adecuados para la adsorción de este tipo de moléculas. Por tanto, el uso de carbón no

activado es ventajoso, pues presenta mejores propiedades adsorbentes para este tipo de moléculas y sólo requiere de una calcinación sin ningún otro tratamiento, ni físico, ni químico, típico de los carbones activados. La eliminación de la etapa de activación además supone un ahorro económico y de tiempo.

- 5
- En otra realización de la invención se propone el uso del carbón propuesto como etapa alternativa a la reacción de esterificación para la obtención de biodiesel mediante la reducción del contenido de ácidos grasos libres usando dos aceites de alta acidez.
- 10
- Los elevados porcentajes de reducción de ácidos grasos libres obtenidos mediante el proceso de adsorción con este carbón, empleando diversos aceites y trabajando a temperatura ambiente indican la eficacia del nuevo adsorbente sintetizados (figura 6).
- 15
- Se observa que con 0,09 gramos de carbón por gramo de aceite de *Jatropha curcas* se consigue una reducción del contenido de ácidos grasos libres del 100%. Con el aceite de *Pongamia pinnata*, para esa misma dosis de adsorbente se consigue una reducción del contenido de ácidos grasos libres del 77%. Esa reducción de acidez es suficiente para posteriormente realizar la reacción de transesterificación con dicho aceite para obtener biodiésel sin que se generen jabones. El tiempo utilizado en la adsorción es de 150 minutos.
- 20
- Este proceso de adsorción sirve como etapa previa a la reacción de transesterificación para producir biodiésel, sustituyendo de forma muy ventajosa al proceso utilizado actualmente, la reacción de esterificación. Se caracteriza por ser un proceso simple y barato, ya que el adsorbente se obtiene de un residuo, las cáscaras de una semilla. Además, el proceso de síntesis del carbón (adsorbente) también es sencillo y no requiere de ninguna activación química, ni física. Además, con este proceso se evita el uso de los catalizadores homogéneos ácidos, tales como el ácido sulfúrico, usados actualmente para llevar a cabo la reacción de esterificación previo a la reacción de transesterificación.
- 25

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Carbón sin activar de semillas *Pongamia pinnata* con un tamaño de partícula inferior a 0,250 mm, una superficie BET de entre 2 y 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un diámetro medio de poro en el rango de los mesoporos (2-50 nm).
- 10 2. Procedimiento de obtención del carbón según reivindicación 1 que consiste en las etapas de triturado de cáscaras de *Pongamia pinnata*, calcinación a una temperatura de al menos 500°C y posterior tamizado alcanzando un tamaño de partícula inferior a 0,250 mm.
- 15 3. Uso del carbón según reivindicaciones 1-2 como adsorbente para reducir los ácidos grasos libres presentes en aceites.
4. Procedimiento de adsorción de ácidos grasos libres que comprende el uso del carbón según reivindicaciones 1-3 como etapa alternativa a la reacción de esterificación para la obtención de biodiésel.

Figura 1

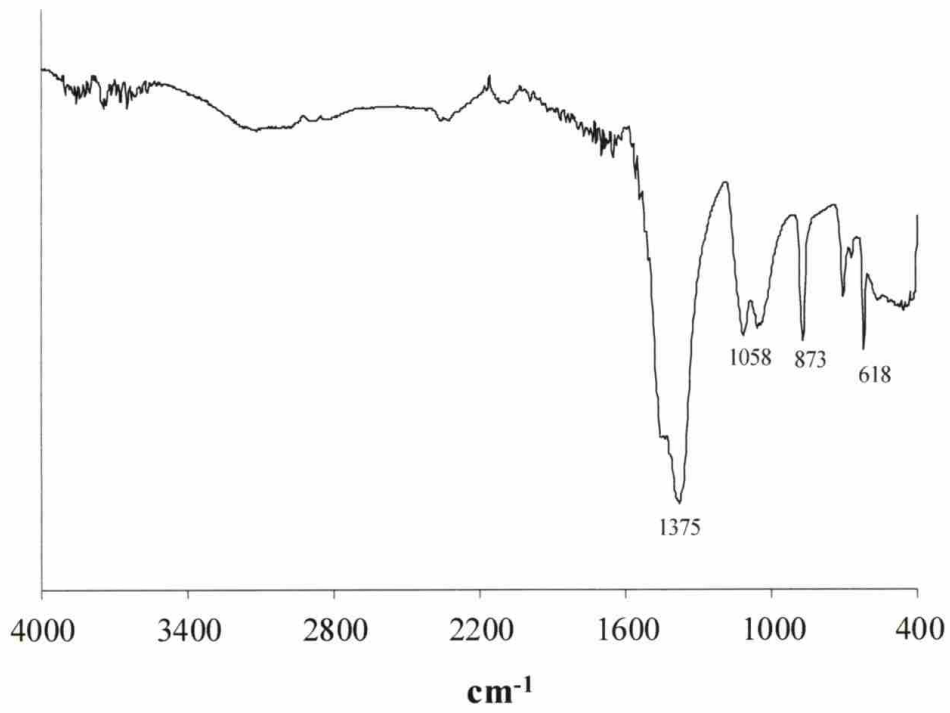


Figura 2

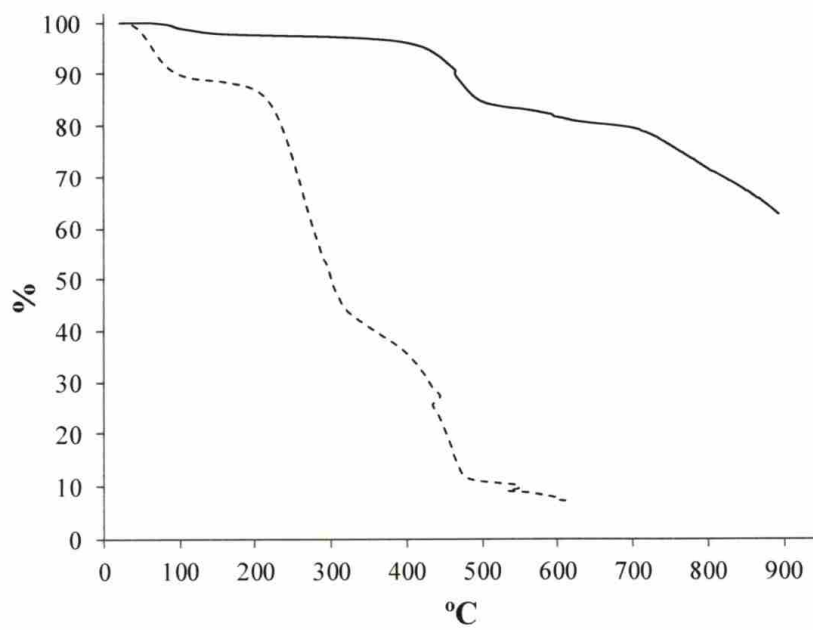


Figura 3

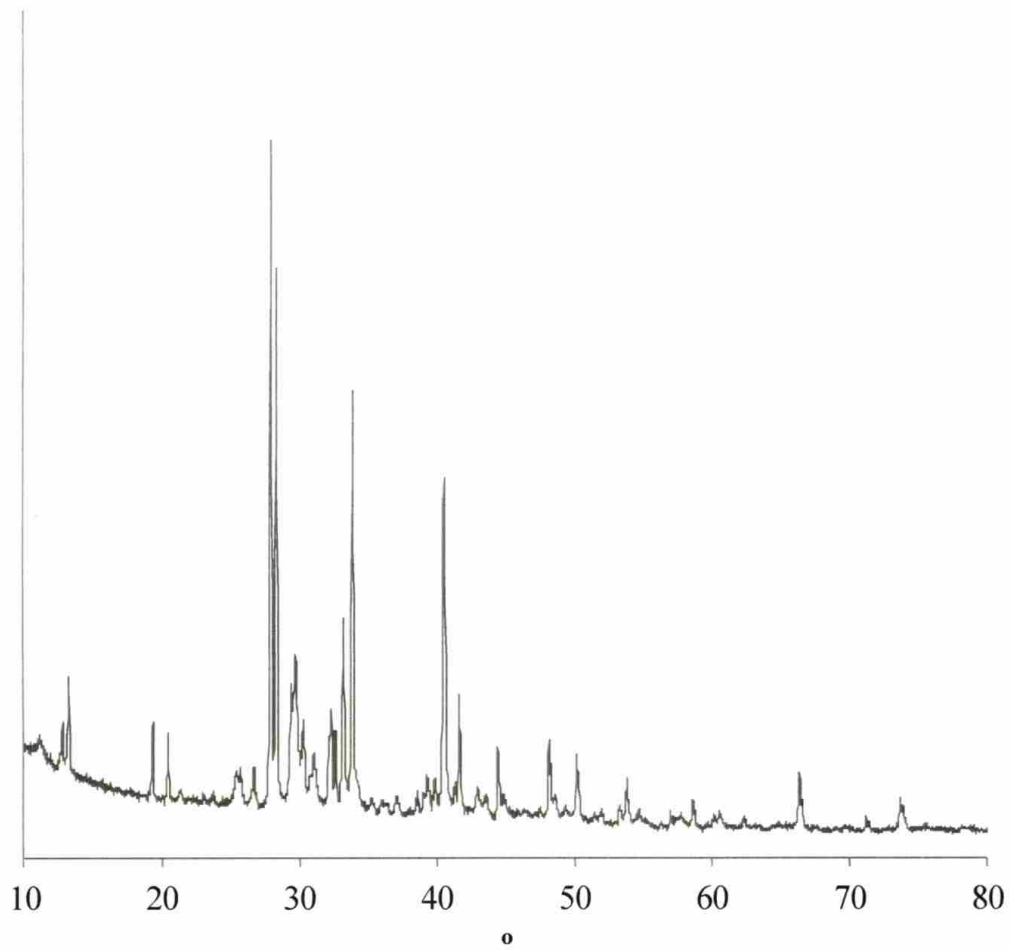


Figura 4

Carbón	Superficie BET (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D (nm)
SIN activar	2,46	6,07
Activo	312,84	1,97

Figura 5

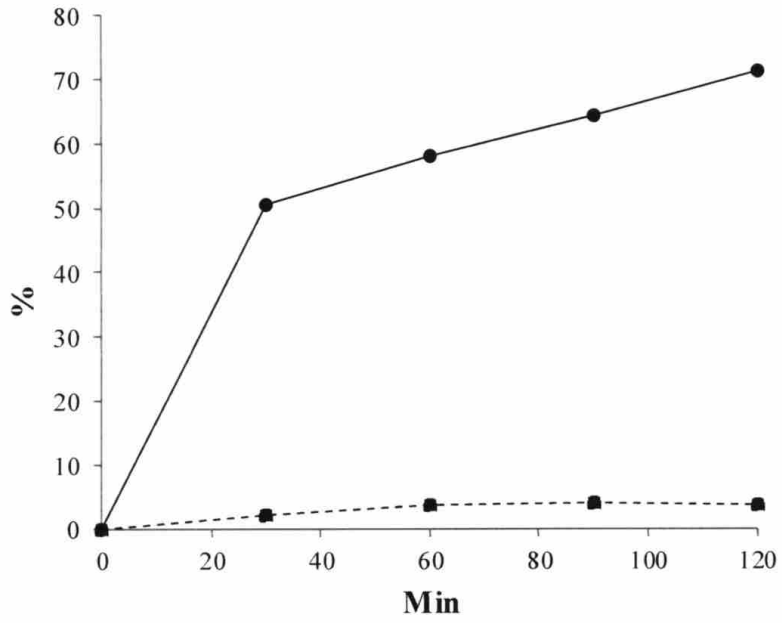


Figura 6

