



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 334 312**

② Número de solicitud: 200801372

⑤ Int. Cl.:
C10G 3/00 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **13.05.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
08.03.2010

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)** (Titular al 90 %)
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Centro Tecnológico Gaiker (Titular al 10%)

⑱ Inventor/es: **López Granados, Manuel;**
Mariscal López, Rafael;
Martín Alonso, David y
Bretes García, Pilar

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Procedimiento para aumentar la velocidad de obtención de biodiésel mediante su incorporación como aditivo.**

㉑ Resumen:

Procedimiento para aumentar la velocidad de obtención de biodiésel mediante su incorporación como aditivo.

La presente invención se refiere al uso de biodiésel como aditivo para aumentar la velocidad de reacción en reacciones de transesterificación catalítica con alcoholes y para proteger a los catalizadores del contacto con el CO₂ y H₂O atmosféricos. De forma más concreta, en esta invención se describe un procedimiento de obtención de biodiésel a partir de la transesterificación de triglicéridos con alcoholes (por ejemplo metanol), en el que se utiliza biodiésel como aditivo para aumentar la velocidad de reacción. Este procedimiento se ha aplicado al CaO como catalizador.

ES 2 334 312 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para aumentar la velocidad de obtención de biodiésel mediante su incorporación como aditivo.

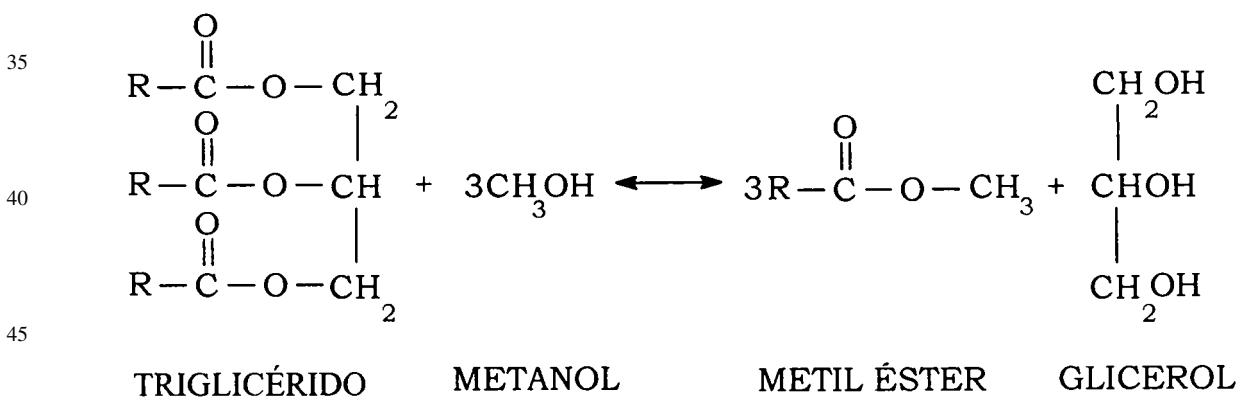
5 Sector de la técnica

La presente invención describe un procedimiento para la obtención de biodiésel a partir de la transesterificación de triglicéridos con alcoholes, basado en la utilización del propio biodiésel como aditivo para aumentar la velocidad de reacción. Por tanto, esta invención se enmarca dentro del sector industrial de los biocarburos y, mas concretamente, en la producción de biodiésel.

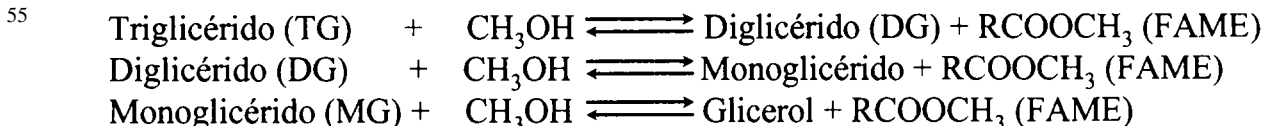
Estado de la técnica

El biodiésel es una mezcla de ésteres de alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol), preferentemente ésteres metílicos o etílicos, que pueden ser obtenidos mediante la transesterificación con dichos alcoholes de los triglicéridos contenidos en las grasas. Este biocombustible presenta numerosas ventajas sobre otros combustibles de origen fósil ("Biodiesel production: A review" M. A. Hanna y col., Biores. Technol. 70 (1999) 1-15), entre las que destacan su origen renovable ya que las fuentes de triglicéridos son las grasas de origen vegetal o animal, sus buenas propiedades como lubricante así como el hecho de ser biodegradable. Además, la utilización del biodiésel en el motor diésel, bien puro o mezclado con diésel de origen fósil, produce una reducción significativa a la salida del motor de algunas de las emisiones nocivas como CO, hidrocarburos sin quemar, materia particulada y óxidos de azufre. Sin embargo, el uso del biodiésel aumenta ligeramente las emisiones de óxidos de nitrógeno, si bien este inconveniente se puede mitigar con un reglaje específico de la inyección o mediante el empleo de catalizadores específicos de eliminación selectiva de NO_x tras postcombustión.

El proceso de transesterificación por el que se obtiene el biodiésel consiste en hacer reaccionar los triglicéridos con metanol ó etanol. Los triglicéridos son un tipo de lípidos formados por una molécula de glicerol, que tiene esterificada sus tres grupos hidroxilo por tres ácidos grasos saturados o insaturados. Los triglicéridos son los componentes mayoritarios de las grasas vegetales (aceites vegetales) o grasas animales (sebo). La reacción total con metanol se correspondería con la siguiente estequiometría (con el etanol sería semejante sólo que entonces se produciría los ésteres etílicos):



En realidad el proceso ocurre en tres etapas consecutivas reversibles de tal modo que el triglicérido (TG) reacciona con una molécula de metanol para dar diglicérido (DG) y un éster metílico de ácido graso (FAME, Fatty Acid Methyl Ester, en inglés). En una segunda reacción el DG reacciona con metanol para dar monoglicérido y FAME y en una tercera reacción el monoglicérido (MG) reacciona con el metano para dar la tercera molécula de FAME y el glicerol.



Las grasas y el metanol (o el etanol) son inmiscibles y al comenzar la reacción existen dos fases: una la superior que es metanol y otra inferior que coincide con la grasa a transesterificar. Una vez finalizada la reacción se obtiene también dos fases inmiscibles: una fase alcohólica más densa que contiene a la glicerina y al metano (ó etanol) que ha quedado sin reaccionar y también algo de FAME; y otra fase lipídica o grasa menos densa que contiene el biodiésel, los TG, DG y MG que han quedado sin reaccionar y algo de alcoholes. La norma europea EN 14214 establece que el biodiésel tiene que tener un contenido en ésteres metílicos analizado mediante el ensayo test EN 14103 mayor del 96,5% en peso. Además tiene que tener un contenido máximo en peso de TG < 0.2%, de DG < 0.2%, de MG < 0.8%

y de glicerol libre < 0.02% en peso determinados de acuerdo a la norma EN 14105. Esto equivale a que el glicerol total; que puede existir o en forma de glicerol libre o el presente en los TG, DG y MG que quedan sin reaccionar; debe de ser < 0.25% lo en peso (determinado también según la norma EN 14105). En la práctica estas normativas indican que la reacción global debe estar casi completada y que las reacciones individuales tienen que estar muy desplazadas hacia la derecha.

Para desplazar los equilibrios hacia la formación de FAME normalmente se utiliza una cantidad de metanol en exceso con respecto a la estequiométrica. Además, como los triglicéridos y el metanol son inmiscibles, para acelerar la reacción se necesita agitarlos vigorosamente para formar emulsiones y de este modo mejorar el contacto entre las dos fases. Por último para que la velocidad de la reacción sea lo suficientemente alta como para que la transesterificación se produzca en cuestión de horas es conveniente también la presencia de un catalizador. Sin embargo el proceso de obtención no necesita necesariamente ni de un catalizador, ni de agitación puesto que si se realiza en presencia de metanol en estado supercrítico (temperaturas superiores a 239.5°C y presiones superiores a 81 bar) (“Method for preparing fatty acid esters and fuel comprising fatty acid esters”, Sasaki y col. US 6,187,939; “Process for preparing alkyl esters of fatty acids from fats and oils” Tsuto y col. US 6,288,251) la reacción transcurre también rápidamente. Pero en este caso se requieren condiciones drásticas el equipamiento necesario es caro y el proceso en metanol supercrítico puede tener viabilidad económica sólo para grasas baratas de baja calidad (alta acidez y alto contenido en agua). Sin embargo para grasas de mejor calidad y más caras el proceso supercrítico es inviable y se necesita agitar y utilizar catalizadores.

El proceso catalítico más extendido a escala industrial se basa en catalizadores básicos homogéneos, esto es, sustancias de naturaleza básica disueltas en el metanol. De este modo se ha descrito la utilización de KOH, NaOH o sus correspondientes metóxidos como catalizadores (“Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems” J. Aracil y col., *Biores. Technol.*, 92 (2004) 297, “Method for the preparation of a lower alkyl ester of fatty acids”, Y. Tanaka y col., US 4,303,590) La catálisis básica necesita de grasas de alta calidad (acidez < 1% y contenido en agua < 1%) y no es recomendable para grasas de menor calidad, y por tanto más baratas. En estos casos se debe utilizar como paso previo un proceso homogéneo de esterificación de estos ácidos grasos libres basados en sustancias solubles de naturaleza ácida como ácido sulfúrico o ácido p-toluensulfónico y eliminación del agua producida como fase intermedia (“Process for the production of fatty acid alkyl esters” Lepper y col. US4,652,406: “Influence of mass transfer on the production of biodiesel” J. Lifka y col., *Chem. Eng. Tech.* 27 (2004) 1156). Se podrían utilizar catalizadores ácidos para realizar directamente la transesterificación pero sin embargo, cuando la reacción está catalizada por ácidos transcurre con velocidades más lentas que cuando está catalizada por bases y se necesita de tiempos de reacción mayores (varias horas) para completar la reacción y obtener biodiésel (contenido en ésteres metílicos > 96,5%). En el caso de catálisis básica la reacción transcurre mucho más rápidamente.

Independientemente de la naturaleza del catalizador utilizado, los procesos homogéneos necesitan de etapas de lavado intensivas tanto del Biodiésel como de la fase alcohólica. El objetivo por un lado es eliminar alcoholes (metanol y glicerina) y catalizador del biodiésel y por otro lado de catalizador de la fase alcohólica lo que se traduce en un consumo elevado de agua que viene a ser aproximadamente de 3 veces el volumen de biodiésel obtenido. Esta agua además requiere de un tratamiento antes de su vertido (“Biodiesel production: A review” M. A. Hanna y col, *Biores. Technol.* 70 (1999) 1). Otro inconveniente adicional del uso de catalizadores homogéneos es que el catalizador no puede reutilizarse puesto que éste se elimina en los procesos de lavado.

El uso de un catalizador heterogéneo, esto es sólido, reduce los problemas relacionados con la eliminación del catalizador homogéneo mediante lavados ya que el catalizador heterogéneo puede separarse del medio de reacción mediante procedimientos físicos sencillos (filtración y/o centrifugación). Existen numerosos catalizadores sólidos propuestos que en principio pueden clasificarse en ácidos y básicos. Entre los de tipo ácido que hayan probado su eficacia y su reutilización se pueden nombrar los siguientes: resinas sulfónicas basadas en polímeros del tipo poliestireno o polialcanos perfluorados (“Methods for producing biodiesel” M. A. Portnoff, WO/2006/002087) y también carbones derivados de polisacáridos funcionalizados con grupos sulfónicos (“Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel”, M. Zong y col., *Green Chem.* 9 (2007) 434). Entre los de tipo básico se pueden nombrar a sólidos basados en CaO y en MgO u óxidos mixtos Mg-Al derivados de hidrotalcitas de Mg-Al (“Methods for producing biodiesel” M. A. Portnoff, WO/2006/002087). Existe otro tipo de catalizadores sólidos con centros básicos de tipo Lewis basados en guanidinas ancladas en soportes inorgánicos o poliméricos (“Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes”, U. Schuchardt y col., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 109 (1996) 37). En todos estos casos se ha trabajado a condiciones suaves, temperatura desde ambiente a 80°C y presión atmosférica.

Por último existe otro tipo de catalizadores sólidos basados en óxidos metálicos, que supuestamente presentan centros ácidos de Lewis en su superficie, que han demostrado su utilidad en condiciones más drásticas de presión y temperatura. Así el Instituto Francés del Petróleo (IFP) ha desarrollado un catalizador basado en óxido de Zn o en óxidos mixtos de Zn y Al que realiza la reacción a temperaturas entre (220-280°C) y presiones entre (30-60 atm) (“Process for the production of ester from vegetable oils or animal oils alcohols”, Stern y col., US 5908946). También el IFP ha comprobado la aplicabilidad de óxidos mixtos de Ti y Al y óxidos mixtos de Sb y Al bajo condiciones de reacción semejantes (“Process for transesterification of vegetable or animal oils using heterogeneous catalysts based on titanium, zirconium or antimony and aluminium”, T. Thierry y col., United States Patent Application 20050266139). El catalizador basado en TiO₂ depositado sobre SiO₂ ha sido también patentado para la obtención de biodiésel (“Method for producing esters from vegetable oils and animal fats by using heterogeneous catalysts”, D. Siano y col., Publication Number: WO/2006/094986) a temperaturas comprendidas entre (100-250°C) y la presión autógena generada por el

ES 2 334 312 A1

metanol. Otro óxidos metálicos que también han mostrado su utilidad como catalizadores sólidos son los basados en óxidos mixtos de V y P (“Vanadyl phosphate catalysts in biodiesel production” M. Di Serioy col., Appl. Catal. A: Gen. 320 (2007) 1) y Fe-Zn (“Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants” P. S. Sreeprasanth y col., Appl. Catal. A: Gen. 314 (2006) 148).

A pesar de que se hayan identificado numerosos catalizadores heterogéneos tanto ácidos como básicos su implantación industrial viene lastrada al menos por dos aspectos:

El primero está relacionado con la menor velocidad de reacción que presentan los catalizadores heterogéneos cuando se comparan con los correspondientes catalizadores homogéneos. Este problema podría deberse a la baja concentración de metanol en la fase éster y de triglicérido en la fase metano) derivada de la inmiscibilidad de ambas fases. La mezcla de reacción está formada por una emulsión de aceite y metanol en las que las microgotitas de aceite apenas si contienen metanol y las de metano) apenas si contienen aceite por lo que los centros activos presentes en la superficie del catalizador no pueden entrar en contacto simultáneamente con el triglicérido y el metanol.

El segundo problema está relacionado con la necesidad de activar los catalizadores sólidos a altas temperaturas (mayores de 200°C e incluso hasta 800°C) para que se formen en la superficie de los catalizadores los centros activos necesarios. Esta activación se tiene que realizar en atmósferas inertes libres de agua en el caso de los catalizadores ácidos, y de agua y de dióxido de carbono en el caso de los básicos. Una vez activados, el catalizador se puede volver a desactivar en contacto con el aire a temperatura ambiente, debido al envenenamiento de los centros activos con el H₂O y el CO₂ atmosférico. Por lo tanto, el almacenamiento durante largos periodos de tiempo y la manipulación del catalizador activado deben de hacerse con las suficientes precauciones como para evitar el contacto prolongado con aire ambiente.

Descripción breve

Un aspecto de la presente invención es el procedimiento de transesterificación catalítica con alcoholes, en adelante procedimiento de la invención, en el que se utiliza biodiésel como aditivo para aumentar la velocidad de reacción.

Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la transesterificación catalítica es de triglicéridos para obtención de biodiésel.

Un aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la cantidad de biodiésel añadido es la necesaria para que se forme una pasta homogénea catalizador-biodiésel en la que todos los poros del sólido estén rellenos de biodiésel.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que el biodiésel se añade previamente sobre el catalizador de la reacción de transesterificación, protegiéndolo del H₂O y CO₂ presente en el aire ambiente, de forma que es la mezcla catalizador-biodiésel lo que se adiciona sobre la mezcla de reacción.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que el alcohol utilizado en la mezcla de reacción es metanol.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que el catalizador utilizado es CaO.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del procedimiento de la invención en la producción de biodiésel.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en el hecho, observado por los inventores, de que añadir una pequeña cantidad de biodiésel a la mezcla de reacción acelera la propia reacción catalítica de transesterificación con alcoholes.

Por tanto, un aspecto de la presente invención es el procedimiento de transesterificación catalítica con alcoholes, en adelante procedimiento de la invención, en el que se utiliza biodiésel como aditivo para aumentar la velocidad de reacción.

En esta invención se define biodiésel como una mezcla de ésteres de alcoholes de bajo peso molecular, preferentemente metanol o etanol.

La reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos es el procedimiento utilizado para obtener biodiésel. Los triglicéridos son un tipo de lípidos formados por una molécula de glicerol, que tiene esterificada sus tres grupos hidroxilo por tres ácidos grasos saturados o insaturados. Los triglicéridos son los componentes mayoritarios de las grasas vegetales (aceites vegetales) o grasas animales (sebo).

Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de obtención de biodiésel a partir de la transesterificación de triglicéridos con alcoholes en el que se utiliza biodiésel como aditivo para aumentar la velocidad de reacción.

La adición de ciertos compuestos a la mezcla de reacción triglicérido-alcohol ha sido ya patentada y explicada (“Single phase process for production of Fatty Acid Methyl Esters from mixtures of Triglycerides and Fatty Acids”, D. G. B. Boocock, US2003-0083514A1; “Process for production of Fatty Acid Methyl Esters from Fatty Acid Triglycerides”, D. G. B. Boocock, US 6712867B1; “Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters” Biomass Bionergy 11 (1996) 43, “Fast formation of high purity methyl esters from vegetable oils”, D. G. Boocock y col., J. Am. Oil Chem. Soc. 75 (1998) 1167). Sin embargo, los compuestos que se han empleado hasta la fecha han sido éteres cíclicos de bajo peso molecular (tetrahidrofurano, 1,2 dioxano, terc-butil metil éter, di-isopropil éter, di-etil éter) y nunca ésteres de alcoholes de bajo peso molecular. Por tanto, la principales diferencias entre el procedimiento de la invención y otros publicados, en los que se añaden compuestos a la mezcla de reacción, es: (i) la naturaleza química de los compuestos añadidos (éteres en los procedimientos publicados frente a biodiésel en el procedimiento de la invención); (ii) la adición de los éteres se realiza para que se forme una sola fase y la miscibilidad sea total, mientras que en el procedimiento de la invención siguen existiendo dos fases; (iii) las cantidades de éteres añadidas en los procedimientos publicados son mucho mayores (“Fast formation of high purity methyl esters from vegetable oils”, D. G. Boocock y col., J. Am. Oil Chem. Soc. 75 (1998) 1167) que las utilizadas para el biodiésel en el caso del procedimiento de la invención. Por esta razón, en estos procedimientos publicados los éteres añadidos deben considerarse cosolventes mientras que el biodiésel añadido en el procedimiento de la invención debe de considerar como aditivo a la mezcla de reacción; y (iv) que en procedimientos publicados anteriormente sobre adición de éteres en reacciones de triglicéridos con alcoholes, al finalizar la reacción los éteres se separan del medio por co-distilación, mientras que en el procedimiento de la invención el biodiésel añadido no se elimina.

Para evitar la dilución excesiva de los reactivos y, por tanto, la disminución del rendimiento del proceso, la cantidad mínima de biodiésel que se debe de añadir se relaciona con el volumen de poro del catalizador. Debe de ser suficiente para rellenar todos los poros del catalizador y que se forme una pasta sólido-biodiésel homogénea. Así, y dependiendo del tipo de catalizador, de la carga de catalizador y del volumen de poro del catalizador sólido empleado, se puede determinar la cantidad mínima de biodiésel a añadir requerida para que sea efectivo el procedimiento descrito en esta invención. Por tanto, un aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la cantidad de biodiésel añadido es la necesaria para que se forme una pasta homogénea catalizador-biodiésel en la que todos los poros del sólido estén rellenos de biodiésel.

Por todas las razones anteriormente mencionadas, la utilización de biodiésel como aditivos en reacciones de triglicéridos con alcoholes es totalmente novedosa.

El catalizador sólido utilizado en este tipo de reacciones necesita de una etapa previa de activación a alta temperatura, en una atmósfera inerte (sin H₂O ni CO₂), para eliminar el H₂O y/o CO₂ que pueda estar envenenando los centros activos. El biodiésel se puede utilizar para proteger el catalizador del envenenamiento con el H₂O y CO₂ que están presentes en el aire ambiente, resolviendo uno de los problemas de la utilización de catalizadores sólidos en la producción de biodiésel a partir de triglicéridos y alcohol. Una vez que el catalizador ha sido mezclado con el biodiésel, el almacenamiento del catalizador no necesita de excesivas precauciones. Por tanto, la adición de biodiésel constituye una forma de almacenar catalizador previamente activado. Posteriormente, la mezcla de catalizador y biodiésel se añade directamente a la mezcla reaccionante de triglicéridos y alcohol.

Por tanto, otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que el biodiésel se añade previamente sobre el catalizador, de forma que es la mezcla catalizador-biodiésel lo que se adiciona sobre la mezcla de reacción.

De este modo el biodiésel añadido en el procedimiento de la invención permite resolver dos de los problemas fundamentales que presenta la utilización de catalizadores sólidos en la obtención de biodiésel a partir de la transesterificación de triglicéridos con alcoholes: aumenta la velocidad de reacción de transformación de los triglicéridos en biodiésel y permite el almacenamiento y manipulación del catalizador activado.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que el alcohol utilizado en la mezcla de reacción es metanol.

El procedimiento de la invención se puede utilizar tanto para reactores agitados trabajando en discontinuo como para reactores trabajando en continuo bien sea tipo agitado o bien tipo lecho fijo. En el caso discontinuo, el reactor agitado se carga con la grasa, el alcohol, el biodiésel y el catalizador (el biodiésel y el catalizador activado se deben añadir en forma de mezcla) y una vez cargado se procede a realizar la reacción de transesterificación.

En el caso de utilizar reactores agitados pero trabajando en continuo, la vasija del reactor se carga inicialmente con la mezcla de triglicérido, alcohol, biodiésel y catalizador (el biodiésel y el catalizador activado se deben añadir en forma de mezcla) y una vez se alcanzan las condiciones de trabajo de la reacción se comienza a alimentar la mezcla de triglicérido-alcohol con el caudal requerido. En el caso de trabajar con un reactor continuo tipo lecho fijo se mezcla el catalizador con el biodiésel y esta pasta es la que se carga en el reactor de lecho fijo. A continuación y una vez que el lecho catalítico está en las condiciones de trabajo de presión y de temperatura se comienzan a pasar la mezcla triglicéridos-alcohol con el caudal requerido.

La invención es extensible a cualquier tipo de catalizador. También se puede utilizar para cualquier tipo de grasa vegetal (aceite de girasol, de soja, de colza, de palma, usado de fritura, etc) o animal (sebo) aunque las especificaciones

de la grasa (fundamentalmente en lo que se refiere a presencia de ácidos grasos libres y de agua) deben de ser compatibles con el tipo de catalizador y de proceso utilizado. Las condiciones de la reacción (relación molar alcohol:aceite, temperatura, presión, cantidad de catalizador, velocidad de agitación, cantidad de biodiésel a añadir y por último tiempo total de reacción en el caso de reactores discontinuos o tiempo de contacto para reactores trabajando en continuo) vienen determinadas por las condiciones de trabajo del catalizador que estemos utilizando. Así por ejemplo si se está utilizando el catalizador CaO descrito en (“Process for the production of fatty acid alkyl esters”, C. J. Lindquist, WO91/15452; “Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides” C. Reddy y col., Energy and Fuels 20 (2006) 1310) para realizar la reacción con metanol en un reactor discontinuo de mezcla perfecta se podrían utilizar las siguientes condiciones de trabajo: temperatura entre 50-60°C, presión atmosférica, agitación superior a las 500 rpm, % de catalizador con relación a la cantidad de triglicérido entre el 1-2%, relación molar metanol/grasa superior a 6 y tiempo de reacción de 1 h.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que el catalizador utilizado es CaO.

En el caso de estar utilizando el sistema ZnO-Al₂O₃ en un reactor discontinuo de acuerdo al procedimiento descrito en la patente “Process for the production of ester from vegetable oils or animal oils alcohols” (R. Stern y col., US 5908946”), las condiciones serían: temperatura entre 225-230°C, presión 44 bar, agitación superior a las 500 rpm, % de catalizador con relación a la cantidad de triglicérido entre el 2-10%, relación molar metanol/triglicérido superior a 27 y tiempo de reacción de 6 h.

Como alternativa a la utilización de biodiésel se puede utilizar también cualquier éster puro de ácidos grasos (como por ejemplo oleatos, palmitatos, estearatos, linoleatos, etc). Otra alternativa sería utilizar MG ó DG puros en lugar de biodiésel. Pero la utilización del biodiésel (mezcla de ésteres de ácidos grasos de alcoholes de bajo peso molecular) es preferible por la disponibilidad fácil y económica en la plantas de producción de biodiésel.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del procedimiento de la invención en la producción de biodiésel.

Descripción de las figuras

Figura 1. % de FAME en la fase lipídica de las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción cuando se utiliza CaO procedente de CaCO₃ como catalizador. Las condiciones de reacción han sido de 50 g de aceite de girasol, 1000 rpm, 0.2% en peso de catalizador relativo al aceite, relación molar metanol/aceite = 14, temperatura de reacción 60°C y % de biodiésel añadido al catalizador como aditivo del 2% en peso respecto al aceite. El catalizador fue activado a 700°C durante 2 h.

Figura 2. Moles de FAME obtenidos en la fase lipídica por g de catalizador en las muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción cuando se utiliza CaO procedente de CaCO₃ como catalizador y cuando se añaden diferentes cantidades de biodiésel como aditivo. Las condiciones de reacción han sido de 50 g de aceite de girasol, 1000 rpm, 0.2% en peso de catalizador relativo al aceite, relación molar metanol/aceite = 14 y temperatura de reacción 50°C. El catalizador fue activado a 800°C durante 1 h.

Ejemplos de realización de la invención

Los ejemplos a continuación demuestran el efecto promotor de la incorporación de biodiésel sobre la velocidad de la reacción, en el caso de CaO obtenido desde CaCO₃.

Ejemplo 1

Reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos para obtención de biodiésel con catalizadores de CaO obtenido mediante activación de CaCO₃ y utilizando un 2% en peso de biodiésel como aditivo

Se añadieron 26 g de metanol (Riedel de Haén, pureza > 99.8%) dentro de un matraz encamisado de 3 bocas. Una boca permitía conectar un embudo de adición para añadir líquidos. Otra boca permitía tomar alícuotas del líquido contenido en el reactor de tal forma que no fuera necesario abrir el reactor. La otra boca permitió conectar un reflujo. El metanol se calentó hasta alcanzar una temperatura de 60°C recirculando agua por la camisa del reactor desde un baño termostatzado que contenía agua caliente. Previamente el aire ambiente contenido en el reactor y en los accesorios conectados fue desplazado por un gas inerte, preferentemente N₂, que contenga sólo trazas de H₂O y CO₂ (pureza > 99.999%). El líquido contenido en el reactor se agitaba con un agitador magnético a 1000 rpm.

Al metanol contenido en el reactor se le añade una pasta de biodiésel y catalizador preparado de la siguiente manera. Se introdujeron 178 mg de CaCO₃ (Sigma-Aldrich, Chelometric Standard ACS reagent pureza > 99.95%), que se corresponden con 100 mg de CaO en un reactor en forma de U que estaba conectado a una instalación que permitía circular gases a través del reactor y calentar el sólido de una manera reproducible y controlable. Se hizo circular 100 ml·min⁻¹ a través del lecho catalítico y se calentó el sólido hasta alcanzar los 700°C (velocidad 10°C·min⁻¹) durante 2 h. Este procedimiento de activación permite descomponer el CaCO₃ en CaO (“Biodiésel from sunflower oil using activated Calcium Oxide”, M. López Granados y col., Appl. Catal B: Environmental 73 (2007) 327-336). A

ES 2 334 312 A1

continuación se dejó enfriar el catalizador hasta temperatura ambiente. Una vez activado el catalizador se vertieron los 100 mg del CaO formado dentro de un bote que contenía 1 g de biodiésel y se formó una pasta.

5 La pasta formada se vertió sobre el metanol que estaba a 60°C. A continuación se procedió a añadir 50 g de aceite de girasol de calidad para uso en alimentación (relación molar metanol/aceite alrededor de 14% biodiésel con relación al aceite es del 2%) y en este instante se considera que comenzaba la reacción. Durante la reacción el reactor y sus accesorios se mantuvieron herméticos y bajo atmósfera de inerte (N₂). El biodiésel que se añade como aditivo se preparó previamente siguiendo el mismo protocolo pero sin utilizar ningún aditivo, es decir se utilizó CaO y se añade directamente a una mezcla de metanol y aceite de girasol. La reacción de obtención de este biodiésel se realizó en las 10 mismas condiciones: 50 g de aceite de girasol, 1000 rpm, 0.2% en peso de catalizador relativo al aceite, relación molar metanol/aceite = 14, temperatura de reacción 60°C y el tiempo de reacción fue de 4 horas.

Se tomaron muestras a determinados tiempos de reacción y se procedió al análisis del contenido en ésteres metílicos FAME de la fase lipídica. El procedimiento de análisis necesitaba de un proceso de preparación de la muestra que era el 15 siguiente. En primer lugar la alícuota extraída del reactor se neutraliza con HCl diluido, a continuación la fase lipídica se separa de la acuosa añadiendo diclorometano. Este proceso de lavado se lleva a cabo dos veces. El diclorometano se evapora en primer lugar a temperatura ambiente y posteriormente calentando las muestras a 80°C. El análisis se hace mediante cromatografía de gases siguiendo la norma EN-14103 ("Biodiésel from sunflower oil using activated Calcium Oxide", M. López Granados y col., Appl. Catal B: Environmental 73 (2007) 327-336). 20

La Figura 1 presenta los datos obtenidos utilizando el biodiésel como aditivo y protector del catalizador activado y los compara con los datos obtenidos sin utilizar biodiésel como aditivo y protector. La figura muestra como cuando se utiliza el biodiésel como protector y aditivo (■) la reacción transcurre mucho más rápida que cuando no se utiliza (□). Así en el primer caso cuando la reacción lleva transcurridos 15 minutos el % de FAME en la fase lipídica es ya de casi el 15% mientras si no se ha aditivado con biodiésel apenas es del 2%. Pasados 1 h en el primer caso el % de FAME es de casi el 56% frente al 8% para la reacción no promovida. Pasadas dos horas la fase lipídica obtenida añadiendo biodiésel ya tiene un contenido en FAME > 96,5%, es decir cumple la norma EN14103, mientras que en el caso de la reacción realizada sin promoción se necesitan más de 3 h para alcanzar esa proporción de FAME. 25

La razón por la que la adición de Biodiésel acelera la reacción podría estar relacionada con la presencia de biodiésel (FAME) en los poros del catalizador desde el inicio de la reacción. Los FAME podrían facilitar el acceso de las moléculas de triglicérido y de metanol a los centros activos presentes en la superficie del sólido. Esta ayuda sería importante al principio de la reacción, una vez que la reacción ha progresado y se ha formado una cantidad suficiente de FAME el efecto promotor inicial deja de ser decisivo. Cuando no se añade biodiésel, la reacción necesita de un periodo de inducción para que se forme una cantidad suficiente de FAME (alrededor de 5-10%) a partir de la cual el efecto de los FAME se hace ya patente y la velocidad de reacción aumenta considerablemente. 30 35

Ejemplo 2

40 *Reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos para obtención de biodiésel con catalizadores de CaO obtenido mediante activación de CaCO₃ y utilizando cantidades de biodiésel como aditivo comprendidas entre el 1 y el 4%*

Este ejemplo se realizó utilizando también CaO obtenido desde CaCO₃ pero activando a 800°C durante 1 h. Además se varió el % en peso de la cantidad de biodiésel añadido al catalizador desde el 1% hasta el 4% en peso con respecto al aceite. Los equipos en los que se realizó la activación del CaCO₃ y la reacción catalítica y las demás variables de operación fueron los mismos del ejemplo 1 excepto que la temperatura de reacción fue de 50°C. En la figura 2 se puede observar claramente que cuando se añade una cantidad de biodiésel igual o superior al 3% no se consiguen mejoras significativas en la velocidad de la reacción. Con esta cantidad de biodiésel ya se ha formado una pasta homogénea CaO-biodiésel y no quedan poros del CaO sin rellenar de biodiésel. 45 50

55

60

65

ES 2 334 312 A1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de transesterificación catalítica con alcoholes **caracterizado** por que se utiliza biodiésel como aditivo para aumentar la velocidad de reacción.
2. Procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por que la transesterificación catalítica es de triglicéridos para obtención de biodiésel.
- 10 3. Procedimiento según reivindicaciones anteriores **caracterizado** por que la cantidad de biodiésel añadido es la necesaria para que se forme una pasta homogénea biodiésel-catalizador (entre 12 y 16 mg de biodiesel por mg de catalizador).
- 15 4. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** por que el biodiésel se añade previamente sobre el catalizador de la reacción de transesterificación protegiéndolo del H₂O y CO₂ presente en el aire ambiente, de forma que es la mezcla catalizador-biodiésel lo que se adiciona sobre la mezcla de reacción.
- 20 5. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** por que el alcohol utilizado en la mezcla de reacción es metanol.
6. Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** por que el catalizador utilizado es CaO.
7. Uso de los procedimientos descritos en las reivindicaciones anteriores en la producción de biodiésel.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

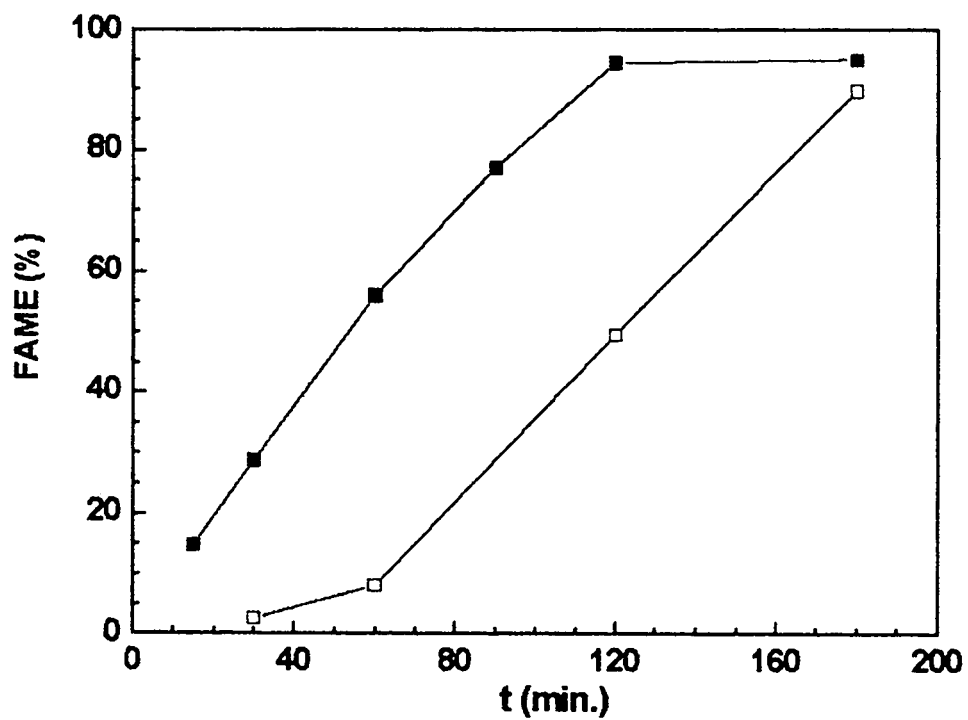


FIG .1

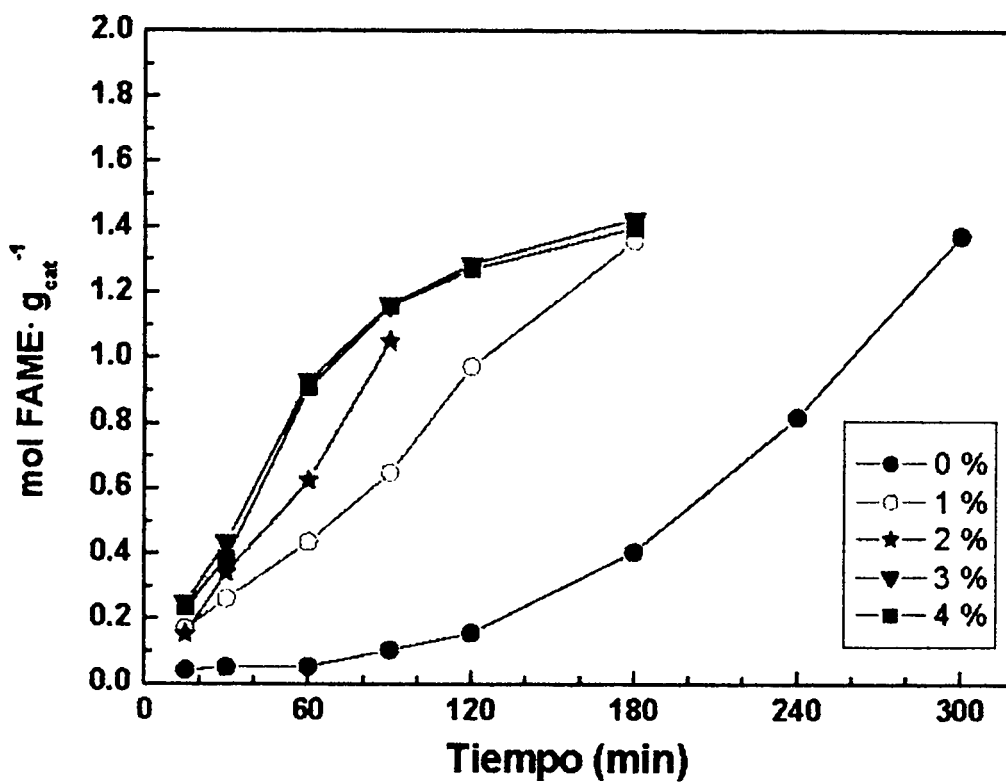


FIG .2



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 334 312

② Nº de solicitud: 200801372

③ Fecha de presentación de la solicitud: 13.05.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C10G 3/00** (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	WO 2005063954 A1 (COUNCIL SCIENT IND RES; GUPTA ASHOK KUMAR; BHATNAGAR AJAY) 14.07.2005, página 4, líneas 25-30.	1-7
A	WO 2007130346 A1 (ORBITEK INC; FLEISHER CHRISTIAN A) 15.11.2007, página 6, líneas 9-15; página 10, líneas 27-29; página 14, líneas 11-15;	1-7
A	WO 2006133437 A1 (BIOSPHERE ENVIRONMENTAL ENERGY; IYER SATISH RAMNATHAN) 14.12.2006, párrafos [6],[8]; resumen.	1-7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

22.02.2010

Examinador

I. Gonzalez Balseyro

Página

1/4

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

C10G, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.02.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-7	SÍ
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-7	SÍ
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2005063954 A1	14-07-2005
D02	WO 2007130346 A1	15-11-2007
D03	WO 2006133437 A1	14-12-2006

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de transesterificación catalítica con alcoholes donde se utiliza biodiesel como aditivo para acelerar la reacción, así como el uso del biodiesel así obtenido.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel mediante transesterificación de triglicéridos con metanol en presencia de un catalizador y posterior purificación del producto (ver página 4, líneas 25-30).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel en dos etapas, mediante la transesterificación de triglicéridos y alcohol en presencia de un catalizador, existiendo una recirculación de una corriente rica en biodiesel a la primera etapa. (Ver página 6, línea 9-15; página 10, líneas 27-29; página 14, líneas 11-15).

El documento D03 divulga un procedimiento de transesterificación de triglicéridos para la obtención de biodiesel a partir de aceite o grasa y alcohol, en presencia de un catalizador heterogéneo y un cosolvente (tetrahidrofurano, dietileter, MTBE, diisopropileter). La adición de cosolvente da lugar a la formación de una única fase entre la grasa y el alcohol, lo cual favorece la transmisión de materia y acelera la reacción. (Ver resumen, párrafos [0006], [0008]).

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento de transesterificación en el que se utilice el biodiesel como aditivo acelerante de la reacción.

Por lo tanto, se considera que la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1-7 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.