

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 700**

21 Número de solicitud: 201031499

51 Int. Cl.:
B01J 23/06 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C11C 3/10 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **08.10.2010**

30 Prioridad:
14.10.2009 FR 09/04.932

43 Fecha de publicación de la solicitud: **21.12.2011**

Fecha de la concesión: **16.10.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **26.10.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
26.10.2012

73 Titular/es:
IFP ENERGIES NOUVELLES
1 & 4 AVENUE DE BOIS PREAU
92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR

72 Inventor/es:
BAZER-BACHI, Delphine;
COUPARD, Vicent;
MAURY, Silvie;
PUGNET, Veronique;
CLEMENCON, Isabelle y
QUOINEAUD, Anne-Agathe

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **CATALIZADOR HETEROGÉNEO DE TIPO ESPINELA ALUMINATO DE CINCO SOBRE-ESTEQUIOMÉTRICO EN CINCO Y SU UTILIZACIÓN EN UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE ÉSTERES ALCOHÓLICOS A PARTIR DE TRIGLICÉRIDOS Y ALCOHOLES.**

57 Resumen:

Catalizador heterogéneo de tipo espinela aluminato de cinc sobre-estequiométrico en cinc y su utilización en un procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos a partir de triglicéridos y alcoholes. Catalizador basado en un óxido mixto de cinc y de aluminio de estructura espinela sobre estequiométrico en cinc en el que una fracción de átomos de Zn está en posición octaédrica, su procedimiento de preparación y su utilización en un procedimiento de preparación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono a partir de un aceite vegetal o animal, neutro o ácido, virgen o reciclado, con monoalcoholes de 1 a 18 átomos de carbono que permiten obtener directamente, en una o más etapas, un éster que puede utilizarse como carburante o combustible y una glicerina pura.

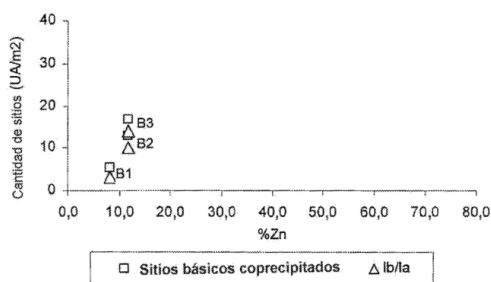


Figura 1

ES 2 370 700 B1

DESCRIPCIÓN

Catalizador heterogéneo de tipo espinela aluminato de cinc sobre-estequiométrico en cinc y su utilización en un procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos a partir de triglicéridos y alcoholes.

Campo de la invención

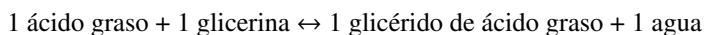
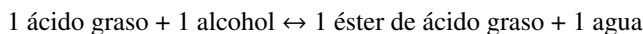
La presente invención se refiere al campo de catalizadores utilizados en los procedimientos de transesterificación con objeto de obtener ésteres de cuerpos grasos utilizables como carburantes diésel. Más precisamente, la invención se refiere a un catalizador heterogéneo de aluminato de cinc de tipo espinela sobre estequiométrico en cinc, su procedimiento de preparación y su utilización en un procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos a partir de cuerpos grasos de origen vegetal o animal.

La reacción se refiere principalmente a una transesterificación realizada según el siguiente esquema I opcionalmente acoplada a reacciones, realizadas según el esquema II mostrado a continuación.

Esquema I:



Esquema II:



Técnica anterior

Los ésteres de cuerpos grasos actualmente se utilizan en numerosas aplicaciones como combustibles diésel, gasóleos domésticos, disolventes ecológicos, compuestos básicos para la fabricación de sulfonatos de alcoholes grasos, de amidas, dímeros de ésteres, etc.

En el caso del combustible diésel, que constituye actualmente una aplicación principal de ésteres de cuerpos grasos, se ha establecido un determinado número de especificaciones cuya lista, límites y métodos forman parte de la norma EN 14214 (2003) actualmente aplicable en Europa. El éster debe contener al menos el 96,5% en masa de ésteres, más del 0,8% en masa de monoglicéridos, más del 0,2% en masa de diglicéridos y más del 0,2% en masa de triglicéridos, pocos ácidos grasos libres (< 0,5 mg de KOH por g) que pueden ser corrosivos, menos del 0,25% en masa de glicerina unida y libre y metales solamente en cantidades traza. Esto implica un protocolo preciso para obtener la pureza deseada.

Cuando se fábrica un éster a partir de aceite o de grasa y de monoalcohol, automáticamente se forma, según la naturaleza del aceite utilizado al inicio, del 10 al 15% en masa de un sub-producto, que es la glicerina. Esta glicerina puede valorarse en diversas aplicaciones, pero necesita purificarse previamente (eliminación de metales, sales, agua). Con objeto de conseguir esta pureza, a menudo es necesaria una bi-distilación al vacío.

En resumen, la mayoría de los procedimientos comerciales de fabricación de ésteres dan lugar muy fácilmente a productos brutos (ésteres y glicerina), que sin embargo es necesario purificar a fondo mediante diversos tratamientos que gravan finalmente el precio de la transformación.

Se sabe cómo fabricar ésteres metílicos por las vías clásicas de la catálisis homogénea con catalizadores solubles, como la sosa o el metilato de sodio, haciendo reaccionar un aceite neutro y un alcohol como el metanol (por ejemplo JAOCs 61, 343-348 (1984)). Sin embargo sólo se llega a un producto puro utilizable como combustible y una glicerina de acuerdo con las normas después de numerosas etapas. En efecto, la glicerina obtenida está contaminada por sales alcalinas o alcolatos, de manera que la instalación de purificación de la glicerina es casi tan costosa como la que permite la fabricación del éster.

Los procedimientos por catálisis heterogénea ofrecen la ventaja de producir ésteres y glicerina libres de catalizador y por lo tanto fáciles de purificar. Sin embargo, a menudo es difícil obtener de manera económica a la vez un éster y una glicerina de gran pureza.

Para catalizar la reacción de transesterificación se han podido utilizar numerosos óxidos de metales. Es el caso, recientemente, del óxido de cinc dopado con litio (Xie *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 10.1021/Iie070597s) o con bario (Xie *et al.*, *Catalysis Letters* (2007) 117, 159-165). Reddy *et al.* (*Energy Fuels*, 2006, 20, 1310) proponen el uso de óxido de calcio nanocristalino que, gracias a la formación, en presencia de metanol, de especies de $\text{Ca}(\text{OMe})_2$ presenta el comportamiento de un catalizador esencialmente heterogéneo. Numerosos autores también han estudiado el comportamiento del óxido de magnesio (Dossin *et al.*, *Applied Catalysis B*, 2006, 61, 35-45). Estos óxidos de metales

alcalinotérricos presentan alguna solubilidad en el metanol (Gryglewicz, *Bioresour. Technol.*, 1999, 70, 249), lo que plantea problemas de lixiviación y de estabilidad de los catalizadores que acarrearán un fuerte descenso de actividad en el reciclado y una contaminación de los efluentes de la reacción, acarrearán la necesidad de purificarlos para alcanzar las especificaciones necesarias.

5

La solución propuesta para los catalizadores basados en óxido de cinc que consiste en regenerar el catalizador por impregnación de nitrato de litio o de bario no es extrapolable a una utilización industrial. Además, las especies metálicas lixiviadas vuelven a encontrarse en los productos éster glicerina, acarrearán una degradación de su calidad y su no-conformidad con las especificaciones impuestas sobre el biodiesel. La patente europea EP-B-0 198 243 describe la fabricación de ésteres metílicos por trans-esterificación de un aceite con metanol, utilizando como catalizador una

10

alúmina o una mezcla de alúmina y de óxido ferroso. No obstante, el VVH (volumen de aceite inyectado/volumen de catalizador/hora) es débil, la cantidad de glicerina recogida es muy inferior a la prevista teóricamente y la pureza de los ésteres obtenidos es muy débil (comprendida entre el 93,5% y el 98%).

Se han descrito procedimientos que utilizan un sistema catalítico a base de óxidos metálicos solos o asociados, depositados o no sobre una alúmina. La patente FR-B-2 752 242 a nombre de los solicitantes, describe la utilización de catalizadores sólidos y no solubles formados a partir de precursores de cinc y de alúmina. El sólido utilizado en esta patente es de la fórmula general $ZnAl_2O_4$, $x ZnO$ y Al_2O_3 , estando x e y comprendidas entre 0 y 2. Este sólido puede prepararse por co-precipitación a un pH comprendido entre 6 y 8.

15

20

De una manera general, los sólidos obtenidos por co-precipitación pueden ser de diferentes naturalezas en función de las condiciones de operación seleccionadas (proporción entre los precursores de cinc y de aluminio, temperatura de calcinación, pH, condiciones de adición de los reactivos ...). En el caso en el que se utilice una proporción molar Zn/Al de 0,5, puede obtenerse un sólido de tipo espinela directa, de fórmula $ZnAl_2O_4$ (gahnita). Para proporciones de Zn/Al superiores, es posible obtener sólidos sobre estequiométricos en cinc. Rossi, P. F. *et al.* Surface basicity of Mixed oxides: Magnesium and Cinc Aluminates. *Langmuir* 7, 2677-2681 (1991) describen una mezcla de ZnO y de aluminatos de cinc, teniendo dicha mezcla una proporción atómica de Zn/Al superior a 0,5. Estos sólidos presentaban un aumento de basicidad en términos de fuerza, pero no en términos de número. La fuerza básica aumentada de estos sólidos se atribuye al ZnO presente en el sólido. Estos sólidos no se utilizan como catalizadores en las reacciones de transesterificación.

25

30

De una manera general, la estructura de espinelas directas (o espinelas verdaderas) consiste en un apilamiento compacto cúbico de caras centradas de oxígeno. Los cationes divalentes (Zn^{2+}) ocupan los sitios de coordinación tetraédrica y los cationes trivalentes (Al^{3+}) los sitios de coordinación octaédrica. En el caso de una estructura de espinela inversa, los sitios de coordinación tetraédrica están ocupados por los cationes trivalentes y los sitios de coordinación octaédrica están ocupados por cationes di y trivalentes.

35

De manera sorprendente, los inventores han descubierto que el modo de síntesis por co-precipitación de precursores de aluminio y de cinc y en lo que respecta a determinadas condiciones de operación, particularmente un pH constante comprendido entre 6,1 y 6,9 y preferentemente comprendido entre 6,3 y 6,9 durante la síntesis y una proporción atómica de Zn/Al comprendida entre 0,53 y 0,60, y preferentemente comprendida entre 0,56 y 0,58, permite obtener una única fase espinela sobre estequiometría en cinc y en la cual una parte de los átomos de cinc ocupa sitios octaédricos. Esta sobre estequiometría en cinc confiere al material una actividad catalítica de interés en reacciones de transesterificación de cuerpos grasos y permite alcanzar rendimientos en ésteres muy ampliamente superiores a los que se obtienen con un sólido estequiométrico (Zn/Al = 0,5). El hecho de que este sólido basado en aluminato de cinc esté particularmente desprovisto de ZnO permite evitar los problemas de lixiviación de Zn en los productos éster y glicerina, que acarrearán una degradación de su calidad y su no conformidad con las especificaciones impuestas por la norma EN 14214 en vigor para el biodiesel.

45

50

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un catalizador heterogéneo basado en aluminato de cinc de tipo espinela sobre estequiométrico en cinc, su procedimiento de preparación y su utilización en un procedimiento de preparación de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos a partir de cuerpos grasos de origen vegetal o animal.

55

El catalizador está basado en aluminato de cinc, desprovisto de ZnO, de alúmina o de $ZnAl_2O_4$, cuya fase aluminato de cinc consiste en una sola fase aluminato de cinc de tipo espinela sobre estequiometría en cinc en la que la proporción atómica de Zn/Al está comprendida entre 0,53 y 0,60, y preferentemente está comprendida entre 0,56 y 0,58. Al menos una parte del cinc se sitúa en posición octaédrica de la estructura espinela.

60

Dicho catalizador se prepara por co-precipitación de precursores de aluminio y de cinc en una proporción atómica de Zn/Al comprendida entre 0,53 y 0,60, y preferentemente entre 0,56 y 0,58.

65

Dicho catalizador de estructura espinela es sobre estequiométrico en cinc con respecto a $ZnAl_2O_4$ sin contener sin embargo fases ZnO o alúmina; situándose el exceso de cinc, con respecto a la estequiometría en posición octaédrica y no tetraédrica como es el caso en las espinelas verdaderas.

Dado que no contienen ZnO, estos sólidos presentan también propiedades básicas particulares (aumento del número de sitios básicos) de acuerdo con su actividad catalítica mejorada con respecto a una fase ZnAl_2O_4 estequiométrica. Para una proporción de Zn/Al de 0,63, se detecta una fase ZnO por DRX y en este caso, la fuerza de los sitios básicos aumenta.

5 El catalizador utilizado en la presente invención se prepara preferentemente de acuerdo con un procedimiento que comprende:

10 - una etapa de co-precipitación por mezcla de precursores de cinc II y de aluminio III en presencia de una base, a un pH comprendido entre 6,1 y 6,9, preferentemente comprendido entre 6,3 y 6,9, y a una temperatura comprendida entre 30 y 50°C.

- una etapa de filtración del precipitado obtenido,

15 - una etapa opcional de lavado para eliminar las especies residuales,

- una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 80 y 175°C, preferentemente durante un tiempo comprendido entre 12 y 24 horas,

20 - una etapa de calcinación en presencia de oxígeno a una temperatura comprendida entre 500 y 800°C, preferentemente durante un tiempo de permanencia comprendido entre 1 y 4 horas.

25 Los precursores podrán seleccionarse entre las sales de cinc y de aluminio: nitrato, sulfato, acetato, cloruro, por ejemplo, entre los alcóxidos de cinc y de aluminio. Del mismo modo el aluminio podrá encontrarse en forma de aluminato de sodio. La precipitación podrá realizarse utilizando una solución acuosa de carbonato de sodio o de hidrogenocarbonato de sodio, sola o en asociación con una solución amoniacal o de sosa o de cualquier otra base que permita mantener el pH durante la síntesis. La síntesis también podrá efectuarse utilizando tan solo una base: sosa, amoníaco o cualquier otra base que permita regular el pH o también una solución de aluminato de sodio. En el caso
30 en el que se utilicen precursores básicos el pH podrá ajustarse con un ácido.

La sobre estequiometría en cinc asociada a este modo de síntesis por co-precipitación permite obtener una única fase espinela con átomos de cinc en posición octaédrica y conferir al material una actividad catalítica de interés.

35 El óxido mixto obtenido se ha caracterizado por difracción de rayos X (DRX), RMN, IR y microcalometría de CO_2 .

40 *Caracterización de la estructura por DRX*

Con objeto de determinar el parámetro de malla así como la estequiometría de la espinela, la estructura de estos materiales se ha caracterizado por difracción de rayos X en polvo.

45 Las posiciones de los rayos experimentales más intensos observados para estos sólidos son las siguientes: $31,2^\circ 2\theta$, $36,8^\circ 2\theta$, $44,7^\circ 2\theta$, $49^\circ 2\theta$, $55,6^\circ 2\theta$, $59,3^\circ 2\theta$, $65,1^\circ 2\theta$, $74^\circ 2\theta$, $77,2^\circ 2\theta$, $90,8^\circ 2\theta$ y $93,9^\circ 2\theta$. Éstas corresponden a los rayos de una espinela.

50 El parámetro de malla así como la estequiometría del sólido puede determinarse por refinamiento de diagramas de difracción de rayos X por el método de Rietveld, que es un método clásico conocido por el experto en la materia.

55 Este método consiste en minimizar las diferencias de intensidad integradas entre un diagrama experimental y el diagrama calculado a partir de modelos cristalográficos de las fases presentes, por refinamiento de perfiles de rayos y de parámetros estructurales, en particular el índice de ocupación de sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura de tipo espinela lacunar. Para obtener soluciones razonables se han impuesto dos tipos de tensiones: respecto de la composición elemental de la mezcla y de la electroneutralidad.

El índice de ocupación en Zn y en Al de los sitios octaédricos y tetraédricos de la fase espinela varía.

60 El índice de ocupación es la proporción entre el número de átomos por sitio y el número de equivalentes de la posición general (192 para la estructura espinela). Es el reflejo de la densidad electrónica de cada sitio (28 e- para Zn^{2+} y 10 e- para Al^{3+}).

65 Si el equilibrio de cargas positivas [Zn^{2+} (tetra) + Al^{3+} (octa)] no es igual al equilibrio de las cargas negativas aportadas por los iones O^{2-} , el equilibrio de las cargas se restablece, bien por la contribución de iones Al^{3+} en posición tetraédrica si las cargas positivas son deficitarias, o bien por la contribución de iones Zn^{2+} en posición octaédrica en el caso contrario. Las tensiones aplicadas al sistema son la conservación de la densidad electrónica medida sobre cada

sitio y la electroneutralidad de la malla. Los resultados de la caracterización por DRX permiten dar como resultado la composición estequiométrica mostrando una sobre estequiometría en cinc. El aumento de la cantidad en cinc conlleva un aumento del parámetro de malla.

5

Caracterización de la estructura por RMN

La caracterización de la estructura del sólido puede completarse por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) del sólido. Los átomos de aluminio presentes en los catalizadores aluminatos de cinc se presentan en geometría tetraédrica (Al^{IV}) y octaédrica (Al^{VI}). Desde un punto de vista cuantitativo, las proporciones de diferentes especies de aluminio pueden determinarse por descomposición de espectros ²⁷Al MQMAS y MAS con objeto de corregir la intensidad de su dependencia a la interacción cuadripolar. La RMN de ²⁷Al realizada usando técnicas MAS (magic angle spinning (giro al ángulo mágico)) y MQMAS (MAS multicuanto) muestra una modificación de la geometría local y del estado electrónico de los sitios aluminicos. Para los catalizadores subestequiométricos en cinc, el cinc se inserta en posición tetraédrica, y la cantidad relativa de aluminio tetraédrico disminuye. La espinela formada es una espinela directa. Para los catalizadores sobre estequiométricos en cinc que constituyen el objeto de esta invención, el cinc se inserta en posición octaédrica, lo que implica una modificación de los parámetros cuadripolares de los aluminios octaédricos y una disminución de su proporción relativa. Estos resultados están perfectamente en fase con el análisis por difracción de rayos X.

20

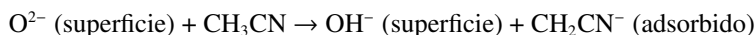
Estos sólidos sobre estequiométricos en cinc presentan propiedades básicas particulares adecuadas con su actividad catalítica mejorada con respecto a una fase de ZnAl₂O₄ estequiométrica. El número y la fuerza de los sitios básicos pueden caracterizarse por técnicas bien conocidas por el experto en la materia que son la espectroscopia infrarroja con moléculas sondas o la microcalorimetría.

25

Caracterización del equilibrio ácido básico (número de sitios) por adsorción de moléculas sondas y espectroscopia IR

El acetonitrilo es una molécula sonda anfótera de débil basicidad utilizada a la vez para catalizar la basicidad y la acidez. Proporciona un equilibrio base/ácido de la superficie estudiada. Gracias a su doble electrón sobre el átomo de nitrógeno, la molécula se comporta como básica o como donante de electrones. La adsorción a temperatura ambiente de CH₃CN se traduce en una perturbación de frecuencias de vibración de grupos hidroxilos y la unión CN. Sin embargo, la adsorción de CH₃CN permite caracterizar varios sitios básicos. Su adsorción sobre estos sitios conduce a la formación del anión CH₂CN⁻:

35



La adsorción hace intervenir el carácter ácido/básico de los pares O²⁻/OH⁻ y CH₃CN/CH₂CN⁻, así como un sitio catiónico para estabilizar el anión CH₂CN⁻. La longitud de onda ν(C≡N) del carbanión caracteriza el centro catiónico. De esta manera, para el ZnO, la longitud de onda ν(C≡N) es de 2121 cm⁻¹.

40

Esta técnica de caracterización de sólidos de tipo espinela sobre estequiométricos en cinc muestra que el número de sitios básicos aumenta fuertemente en los sólidos de tipo espinela sobre estequiométrico en cinc con respecto al número de sitios de la gahnita estequiométrica.

45

Caracterización de la fuerza de sitios básicos por microcalorimetría de CO₂

Con objeto de medir la evolución de la fuerza de los sitios básicos en función de la cantidad de Zn de los sólidos, se efectúan mediciones de calores de adsorción de CO₂ por microcalorimetría sobre estos materiales. Éstas demuestran que la fuerza de los sitios queda sensiblemente igual para los sólidos que constituyen el objeto de la invención.

50

La textura (superficie específica) del óxido mixto se caracteriza por la volumetría de nitrógeno. El material utilizado en la presente invención posee además una proporción atómica de Zn/Al comprendida entre 0,53 y 0,60 y una superficie específica comprendida entre 45 y 155 m²/g.

55

Transesterificación

60

La presente invención también describe un procedimiento de preparación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y de glicerina en la que se hace reaccionar un cuerpo graso de origen animal o vegetal, con un monoalcohol alifático que incluye de 1 a 18 átomos de carbono, en presencia de al menos un catalizador de base de aluminato de cinc, desprovisto de ZnO, de alúmina o de ZnAl₂O₄, cuya fase aluminato de cinc consiste en una sola fase de aluminato de cinc de tipo espinela sobre estequiométrica en cinc en la que la proporción atómica de Zn/Al está comprendida entre 0,53 y 0,60, y preferentemente entre 0,56 y 0,58.

65

La espinela que contiene átomos de cinc en posición octaédrica confiere al material una actividad catalítica de interés.

5 *Cuerpos grasos*

Los cuerpos grasos utilizados en el procedimiento de la invención corresponden a sustancias naturales o elaboradas, de origen animal o vegetal, que contienen mayoritariamente triglicéridos, comúnmente agrupados con los nombres de aceite y grasas.

Entre los aceites utilizables, pueden citarse todos los aceites corrientes, como los aceites de palma (concretos u oleínas), de soja, de palmito, coco, babasú, colza (antigua o nueva), girasol (clásico u oleico), maíz, algodón, aceites de cacahuete, de jatrofa (*Jatropha curcas*), de ricino, de lino y de crambe y todos los aceites obtenidos por ejemplo del girasol o de la colza por modificación genética o hibridación o también procedente de algas.

También puede utilizarse aceites de fritura, de despojos, aceites de animales variados, como los aceites de pescados, focas, despojos, cerdo, manteca de sebo, o también las grasas obtenidas del tratamiento de aguas residuales e incluso grasas de aves de corral, ya que los ésteres fabricados a partir de algunos alcoholes como el alcohol etílico, isopropílico o butílico, permiten obtener más de 10°C de flujo máximo y por consiguiente utilizar aceites de partida más saturados.

Entre los aceites utilizados también, también pueden indicarse aceites parcialmente modificados, por ejemplo por polimerización u oligomerización, como por ejemplo, los “standolies (aceites cocidos)” de aceite de lino, de girasol y los aceites vegetales soplados.

Los aceites utilizados son neutros o ácidos, vírgenes o reciclados.

A priori, la presencia de ácidos grasos en los aceites no es perjudicial. Sin embargo, en el caso de aceites de fuerte índice de acidez (próximo a 10 mg de KOH/g), una de las posibilidades es realizar antes de la reacción de transesterificación una reacción de esterificación de ácidos grasos libres presentes, o bien utilizando el mismo alcohol que el utilizado en el procedimiento de transesterificación en presencia de un ácido fuerte como el ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos solubles o en soportes (de tipo resinas Amberlyst 15®), o bien utilizando preferentemente la glicerina con el mismo sistema catalítico que el puesto en juego para la reacción de transesterificación, para formar un éster de glicerol total o parcial, a presión atmosférica y preferentemente al vacío y a temperaturas comprendidas entre 150 y 220°C.

Cuando se utilizan aceites de fritura, que constituyen una materia prima muy asequible para producir biodiesel, es necesario eliminar de la mezcla de reacción los polímeros de ácidos grasos con objeto de que la mezcla de ésteres cumpla las especificaciones de la norma EN 14214.

Alcohol

La naturaleza del alcohol utilizado en el procedimiento desempeña una función en la actividad de transesterificación.

De una manera general, es posible utilizar diversos monoalcoholes alifáticos que incluyen, por ejemplo, de 1 a 18 átomos de carbono, y preferentemente, de 1 a 12 átomos de carbono.

De manera aún más preferida, el monoalcohol alifático incluye de 1 a 5 átomos de carbono.

El más activo es el alcohol metílico. Sin embargo, pueden considerarse el alcohol etílico y los alcoholes isopropílico, propílico, butílico, isobutílico e incluso amílico. También pueden utilizarse alcoholes más pesados tales como el alcohol etil-hexílico o alcohol láurico.

Ventajosamente pueden añadirse a los aceites pesados alcohol metílico, lo cual facilita la reacción.

Por otro lado, cuando se prepara el éster etílico, puede utilizarse una mezcla de alcohol etílico y metílico que comprende del 1 al 50% en peso, preferentemente del 1 al 10% en peso, de alcohol metílico para aumentar la conversión.

Condiciones de operación de la reacción de transesterificación

El procedimiento se realiza a temperaturas comprendidas entre 130°C y 220°C, a presiones inferiores a 10 MPa con un exceso de monoalcohol en comparación con la estequiometría de cuerpos grasos/alcohol. Después de la reacción, se evapora el exceso de alcohol y se separa la glicerina, preferentemente por decantación.

Generalmente la reacción puede realizarse de acuerdo con diferentes modos de realización.

Si se recurre a una reacción en discontinuo, se puede trabajar en una o dos etapas, es decir realizar una primera reacción de conversión en ésteres del 85 al 95%, enfriar evaporando el exceso de alcohol, decantar la glicerina y terminar la reacción recalentando de nuevo entre 130°C y 220°C y añadiendo alcohol para obtener una conversión total.

5

Se puede considerar también una conversión del 98% en ésteres trabajando suficientemente durante mucho tiempo en una sola etapa en las condiciones apropiadas, por ejemplo aumentando la temperatura y/o la proporción alcohol/cuerpos grasos.

10

Si se emprende una reacción en continuo, se puede trabajar con varios autoclaves y decantadores. En el primer caso, se realiza una conversión parcial más frecuentemente inferior al 90% y generalmente de aproximadamente el 85%, después se decanta evaporando el alcohol y enfriando; y en un segundo reactor, se consigue la reacción de transesterificación en las condiciones indicadas añadiendo una parte de alcohol que se ha evaporado anteriormente. Finalmente se evapora en un evaporador el exceso de alcohol y se separa la glicerina y los ésteres por decantación.

15

Si se selecciona un procedimiento continuo en lecho fijo, se puede trabajar ventajosamente a temperaturas de 130 a 220°C, preferentemente de 150 a 180°C, y a presiones de 1 a 7 MPa, estando la WH preferentemente comprendida entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,3 y 2, en la primera etapa y variando la proporción en peso de alcohol/aceite de 3/1 a 0,1/1.

20

De esta manera, al final de estas dos etapas, se obtiene un biodiesel que cumple las especificaciones. El nivel de conversión se ajusta para obtener un éster combustible que cumple con las especificaciones y una glicerina de pureza elevada, operando en una o dos etapas.

25

El éster y el glicerol obtenidos no contienen impurezas procedentes del catalizador. De esta manera, no se aplicará ningún tratamiento de purificación para eliminar el catalizador o los residuos de éste contrariamente a los catalizadores que funcionan siguiendo un proceso homogéneo mediante el cual el catalizador o sus residuos se localizan, después de la reacción, en la misma fase que el éster y/o la glicerina.

30

La actividad y la selectividad de este catalizador no se ve afectada por la reacción de transesterificación o de esterificación: el catalizador es estable y reciclable en las condiciones experimentales de la reacción. Este tipo de catalizadores es compatible con una utilización en un procedimiento industrial en continuo, por ejemplo, en lecho fijo y en el que la carga del catalizador puede utilizarse durante un largo tiempo sin perder la actividad. El catalizador utilizado en la presente invención podrá aplicarse en forma de polvos, pastillas, extruidos o bolas.

35

La cantidad de lixiviación del catalizador se verifica midiendo la cantidad de trazas metálicas disueltas que provienen del catalizador así como también en el éster formado y la glicerina producida, inferiores a 1 ppm, así como por la estabilidad de la actividad del catalizador a lo largo del tiempo.

40

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar el alcance, proporcionándose el ejemplo 1 a modo de comparación.

45

El ejemplo 1 se refiere a la preparación de un sólido por amasado cuya proporción de Zn/Al está en el intervalo cubierto por la invención pero cuyas fases cristalinas difieren de los sólidos de acuerdo con la invención. Particularmente contiene una fase de ZnO.

50

El ejemplo 2 ilustra de manera no exhaustiva, la preparación de una serie de catalizadores de acuerdo con la invención preparados por co-precipitación y su caracterización.

El ejemplo 3 presenta los ensayos catalíticos e ilustra el interés catalítico de los sólidos de acuerdo con la invención.

55

Las mediciones de difracción de rayos X se efectúan usando un difractor de polvo de tipo Bragg-Brentano en configuración θ - θ equipado principalmente por un tubo de rayos X de cobre ($\lambda=1,5402\text{\AA}$), un monocromador trasero y un detector puntual. Las condiciones de grabación son las siguientes: potencia del tubo de 35 kV por 35 mA, paso del muestreo de $0,04^\circ 2\theta$, tiempo de recuento por paso de 10 s. El dominio angular explorado va de 2 a $100^\circ 2\theta$.

60

Las muestras se analizaron por RMN, MAS y MQMAS de aluminio 27 usando un espectrómetro Bruker Avance 400 MHz (9,4 T) en sonda de 4 mm. Las secuencias de impulso utilizadas son respectivamente MAS selectiva (débil campo de radio frecuencia del orden de 30 kHz y ángulo de impulso $\pi/12$) y MQMAS "z-filter" ("filtro guión z") sincronizado sobre la velocidad de rotación. La velocidad de rotación es de 14 kHz.

65

Los sólidos se caracterizan por IR en modo transmisión usando un espectrómetro ThermoFischer de tipo Nexus equipado por un detector DTGS o MCT. Los espectros se obtienen después mediante una transformada de Fourier de 69 interferogramas acumulados entre 4.000 y 900 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

ES 2 370 700 B1

La caracterización de la acidez/basicidad se realiza mediante la adsorción del acetonitrilo (molécula sonda). Esto se realiza añadiendo cantidades controladas usando un volumen patrón y un manómetro. Previamente a la adsorción, se realiza una etapa de activación de la muestra. Se trata de un tratamiento térmico al vacío secundario (10 h a 500°C a 10^{-6} Torr).

5

La preparación de la muestra antes de la caracterización por IR, se realiza de la siguiente manera: 20 mg de sólido se presionan a 150 kg/cm^2 en forma de pastilla autosportada de 16 mm de diámetro.

10

La basicidad de los sólidos también se ha estudiado mediante la adsorción de CO_2 por microcalorimetría. El equipo utilizado es un instrumento SETARAM TG-DSC-111. En primer lugar las muestras se activan a 500°C bajo flujo de helio y después se lleva a 100°C. A continuación un flujo de CO_2 se pone en contacto con la muestra a $100 \pm 0,01^\circ\text{C}$ y se mide de manera simultánea la variación de masa de la muestra así como los eventos térmicos.

15 Ejemplo 1 (comparativo)

Preparación de un sólido de referencia A1 por amasado

20

El sólido A1 se prepara por amasado de una boehmita y de óxido de cinc en presencia del 5,8% de ácido nítrico en solución en agua, para obtener una composición de material cuyo análisis elemental es del 37% de Zn y del 28,6% de Al ($\text{Zn/Al} = 0,54$).

25

El catalizador se extruye con una boquilla de 3 mm de diámetro y se somete a un tratamiento térmico a 650°C durante 2 horas.

La superficie del sólido A1 es de $149 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

30

La difracción de rayos X permite una determinación cuantitativa de diferentes fases. Se detecta óxido de cinc ZnO y dos soluciones sólidas: una rica en cinc y una segunda rica en aluminio.

El análisis por refinamiento de estructura permite llegar a la composición de cada una de estas fases: $\text{Zn}_{0,7}\text{Al}_2\text{O}_{3,7}$ (51%, parámetro de malla 8,08Å) y $\text{Zn}_{0,33}\text{Al}_2\text{O}_{3,33}$ (22%, parámetro de malla 8,01Å).

35 Ejemplo 2

Preparación de sólidos B1, B2, B3, B4 y B5

40

El sólido se obtiene por la precipitación conjunta de precursores de cinc y de aluminio (solución acuosa de nitrato de cinc y de nitrato de aluminio), tal que la proporción de Zn/Al sea igual a la proporción considerada en el material final (en este caso 0,28, 0,50, 0,56, 0,58 y 0,63) respectivamente para los materiales indicados B1, B2, B3, B4 y B5 a un pH constante de 6,5. El pH se mantiene constante añadiendo una base (amoníaco en solución acuosa a 225 g/l) durante la síntesis.

45

La síntesis se desarrolla de la siguiente manera:

Se introducen 30,48 cm (1 pie) de agua en un reactor de vidrio borosilicatado de doble cubierta provisto de contra palas calentado después a 40°C, en agitación generada por un móvil de tres palas inclinadas.

50

Los precursores y la base se introducen en el reactor mediante un sistema de bombeo que permite regular los caudales de introducción y la duración de la síntesis. El control del pH se garantiza por el caudal de la bomba básica: se mantiene constante a $6,5 \pm 0,2$ a lo largo de la co-precipitación.

55

A continuación, el contenido del reactor se filtra sobre un Büchner. La pasta obtenida se seca a 150°C durante 16 h en un autoclave ventilado y después se calcina a 650°C (pendiente de 5°C/min y permanencia de 2 h a 650°C) en un horno de mufla.

60

Se efectuó un análisis por fluorescencia X (FX) en los cinco materiales. Las cantidades obtenidas después de corregir una merma efectuada a 550°C, 4 h conducen a las proporciones de Zn/Al presentadas en la Tabla 1.

La difracción de rayos X permite determinar su parámetro de malla. En la Tabla 1 se presenta el conjunto de estos datos.

65

TABLA 1

Características estructurales y elementales principales de sólidos

Modo de preparación observación	Proporción atómica de Zn/Al (FX)	Parámetro de malla después del refinado (Å)	% ZnO
co-amasado A1 (no-conforme)	0,54	8,08 8,01	27,5
co-precipitado B1 (no conforme)	0,28	8,066	0
co-precipitado B2 (no conforme)	0,50	8,089	0
co-precipitado B3 (conforme)	0,56	8,095	0
co-precipitado B4 (conforme)	0,58	8,097	0
co-precipitado B5 (no conforme)	0,63	8,096	5

El sólido A1 se prepara por amasado y contiene ZnO. El sólido B1 es un aluminato de cinc de tipo espinela subestequiométrica en cinc (no de acuerdo con la invención). El sólido B2 es estequiométrico (no de acuerdo con la invención). Los sólidos B3 y B4 son aluminatos de cinc de tipo espinela sobre estequiométrica en cinc de acuerdo con la invención. El sólido B5 es un aluminato de cinc de tipo espinela sobre estequiométrico en cinc que tiene una proporción atómica de 0,63 (no de acuerdo con la invención). En el caso B5, se ve aparecer una fase de ZnO.

El aumento de la cantidad en cinc conlleva un aumento del parámetro de malla. Para una proporción Zn/Al de 0,56, el parámetro de malla del sólido sobrepasa el de la espinela $ZnAl_2O_4$ estequiométrica (8.09 Å).

La superficie específica de los cinco sólidos B1 a B5 se ha calculado por una volumetría de nitrógeno a baja temperatura siguiendo las normas ASTM D 3663-84 o NFX 11-621: esta es de 155 m²/g, 74 m²/g, 76 m²/g, 58 m²/g y 46 m²/g respectivamente para los sólidos B1, B2, B3, B4 y B5.

Los sitios de superficie presentes (fuerza/número) sobre estos sólidos se han caracterizado por cuantificación del equilibrio ácido/base por IR con adsorción de acetonitrilo y por microcalorimetría.

El IR con la molécula sonda de acetonitrilo muestra un salto del número de sitios básicos que pasan de la espinela directa a las espinelas en las que una parte de los átomos de cinc se sitúan en posición octaédrica. La figura 1 muestra el efecto de la cantidad en cinc sobre el número de sitios básicos y el equilibrio ácido base/ácido medido por el acetonitrilo en función de la cantidad de cinc. El número de sitios básicos aumenta considerablemente (pasa de 12 a 17 UA/m²) cuando se pasa del radio Zn/Al 0,50 (B2) y 0,56 (B3).

La figura 2 muestra la influencia de la cantidad en cinc sobre el calor de adsorción del CO₂ sobre los sólidos, medido por microcalorimetría. Se destaca que la fuerza de los sitios básicos es equivalente entre los sólidos B2 y B3.

En conclusión, se observa un aumento en el número de sitios básicos sin modificación de su fuerza conjuntamente con la inserción, en la fase única de tipo espinela que constituye el sólido, átomos de cinc en posición octaédrica, teniendo lugar este último fenómeno cuando la proporción atómica de Zn/Al se sitúa más allá de 0,5 (que corresponde a la estequiometría de la espinela verdadera).

Ejemplo 3

Ensayo de catalizadores: actividades catalíticas comparadas de diferentes sólidos de Zn/Al variables A1, B1, B2, B3, B4 y B5

Se ensayaron los sólidos A1 y B1 a B5 como catalizadores en una reacción de transesterificación de un cuerpo graso.

Este ensayo se realizó en un reactor en lote y corresponde por consecuencia a una sola etapa. Para obtener un biodiesel que cumpla con las especificaciones, sería necesario realizar al final de esta primera etapa una decantación después de la evaporación del alcohol y enfriamiento del medio, posteriormente la separación de la glicerina y de la fase éster, y después conseguir la reacción de transesterificación añadiendo la parte de alcohol evaporado a la fracción éster.

El aceite utilizado en estos ejemplos es aceite de colza alimenticio cuya composición de ácidos grasos es la siguiente:

TABLA 2

Composición del aceite de colza

Glicérido de ácidos grasos	Naturaleza de la cadena grasa	% en masa
Palmítico	C16:0	5
Palmitoleico	C16:1	< 0,5
Estearico	C18:0	2
Oleico	C18:1	59
Linoléico	C18:2	21
Linolénico	C18:3	9
Araquídico	C20:0	< 0,5
Gadoléico	C20:1	1
Behénico	C22:0	< 0,5
Erúcico	C22:1	< 1

Sin embargo, cualquier otro aceite de origen vegetal o animal proporcionaría resultados análogos.

Análisis de productos por dosificación de glicéridos y ésteres de la fase éster

Se efectúan tomas de muestras de manera regular durante el ensayo para seguir el avance de la reacción. Las muestras extraídas se lavan con una solución acuosa saturada de NaCl, y después de la decantación, la fase orgánica superior, diluida en el THF se analiza por análisis GPC (cromatografía de permeación en gel o cromatografía de exclusión estérica). La cromatografía de exclusión estérica permite separar los productos de acuerdo con su tamaño/volumen estérico.

El equipo utilizado es un aparato HPLC WATER, provisto de 3 columnas styragel Waters (THF) de escala de masa molar 0-1000 g.mol⁻¹. Estas columnas se colocan en un horno regulado termostáticamente a 40°C. El detector es un refractómetro Waters 2414.

Ensayos catalíticos

Se introducen en un reactor cerrado a temperatura ambiente 25 g de aceite de colza, 25 g de metanol y 1 g de catalizador preparado como se describe en el ejemplo 1 o en el ejemplo 2 en forma de polvo. La proporción másica de metanol/aceite es por tanto de 1, lo que corresponde a una proporción molar de 27,5. A continuación el reactor se cierra, se agita (200 rpm/min) y se calienta a 200°C usando un agitador magnético y calefactor. La temperatura del

medio de reacción se estabiliza a 200°C después de 30 minutos de calentamiento. La presión es la presión autógena del alcohol a la temperatura de trabajo, es decir aproximadamente 40 bar (4,00 MPa). El seguimiento de la reacción comienza cuando la temperatura del medio de reacción ha alcanzado el valor determinado, se efectúan muestreos después de 1,2 y 4 horas, y las muestras se analizan tal como se describe para el análisis GPC. La siguiente tabla resume los resultados obtenidos para los muestreos después de 1,2 y 4 h de reacción para A1 y B1 a B5.

TABLA 3

% EMC (éster metílico de colza) en la fase glicérido durante el tiempo para los ensayos realizados con la serie de sólidos A1, B1, B2, B3, B4 y B5

	Tiempo de muestreo (h)		
	1	2	4
A1 (no conforme)	11,8	25,6	55,4
B1 (no conforme)	9,9	16,3	28,1
B2 (no conforme)	13,8	29,3	58,7
B3 (conforme)	26,3	58,6	85,4
B4 (conforme)	55,3	79,2	86,0
B5 (no conforme)	74,5	81,4	86,2

Para las conversiones alejadas del equilibrio termodinámico (1 y 2 h de reacción), el rendimiento de EMC con el sólido B3 es dos veces superior al rendimiento obtenido con el sólido B2. Los sólidos B3 y B4 permiten alcanzar rendimientos en ésteres bastante superiores a los que se obtienen con el sólido estequiométrico B2. El B5 muestra una actividad muy elevada asociada a la aparición de una fase de ZnO. Su actividad catalítica está en parte asociada a especies de cinc lixiviadas en el medio de reacción, además la fuerza de los sitios básicos de ZnO es superior a la de las espinelas directas. El hecho de que los sólidos B3 y B4 estén particularmente desprovistos de ZnO permite evitar los problemas de lixiviado de Zn en los productos éster y glicerina alcanzando en cualquier caso una actividad catalítica comparable a la del catalizador que contiene ZnO.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Catalizador a base de aluminato de cinc, desprovisto de ZnO, de Al_2O_3 o de ZnAl_2O_4 , cuya fase aluminato de cinc consiste en una sola fase aluminato de cinc de tipo espinela sobre estequiométrica en cinc en la que la proporción atómica de Zn/Al está comprendida entre 0,53 y 0,60.
- 10 2. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la proporción atómica de Zn/Al está comprendida entre 0,56 y 0,58.
- 15 3. Catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 2 en el que al menos una parte de cinc se sitúa en posición octaédrica de la estructura espinela.
- 20 4. Procedimiento de preparación del catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 que comprende las siguientes etapas:
- a) una etapa de co-precipitación por mezcla de precursores de cinc II y de aluminio III en una proporción atómica de Zn/Al comprendida entre 0,53 y 0,60, preferentemente entre 0,56 y 0,58, en presencia de una base, a un pH comprendido entre 6,1 y 6,9, preferentemente comprendido entre 6,3 y 6,9 y a una temperatura comprendida entre 30 y 50°C,
 - b) una etapa de filtración del precipitado obtenido,
 - c) una etapa opcional de lavado para eliminar las especies residuales,
 - d) una etapa de secado a una temperatura comprendida entre 80 y 175°C, opcionalmente durante un tiempo comprendido entre 12 y 24 horas,
 - e) una etapa de calcinación en presencia de oxígeno a una temperatura comprendida entre 500 y 800°C, opcionalmente durante un tiempo de permanencia comprendido entre 1 y 4 horas.
- 30 5. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 4 en el que dichos precursores de cinc II y de aluminio III se seleccionan de grupo constituido por las sales nitrato, sulfato, acetato, cloruro de cinc y/o de aluminio, de alcóxidos de cinc y/o de aluminio y de aluminato de sodio.
- 35 6. Procedimiento de preparación de acuerdo con las reivindicaciones 4 y 5, en el que dicha base se selecciona del grupo constituido por una solución acuosa de carbonato de sodio, una solución acuosa de hidrogenocarbonato de sodio, una solución amoniacal, una solución de sosa, una solución de aluminato de sodio o las mezclas de al menos dos de estas soluciones.
- 40 7. Procedimiento de fabricación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono y de glicerina, en la que se hace reaccionar un cuerpo graso de origen vegetal o animal con un monoalcohol alifático que incluye de 1 a 18 átomos de carbono, en presencia de al menos un catalizador de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 o preparado por el procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 4 a 6.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en el cual el monoalcohol alifático es metanol.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 8 en el que se opera a una temperatura comprendida entre 140 y 220°C, a una presión inferior a 10 MPa, y con un exceso de monoalcohol alifático con respecto a la estequiometría del cuerpo graso/alcohol.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9 en el que después de la reacción de transesterificación, se evapora el monoalcohol alifático y se separa la glicerina, preferentemente por decantación.
- 60 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10 en el que la reacción se realiza en discontinuo.
- 65 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10 en el que la reacción se realiza en continuo, en lecho fijo o con autoclaves y decantadores en serie.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 en el que la reacción se realiza en lecho fijo, a una temperatura comprendida entre 130 y 220°C, preferentemente entre 150 y 180°C, a una presión comprendida entre 1 y 7 MPa, y a una WH comprendida entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,3 y 2, con una relación en peso de alcohol/cuerpos grasos comprendida entre 3/1 y 0,1/1.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 10 en el que el cuerpo graso se selecciona entre los aceites de palma (concretos u oleínas), soja, palmito, coco, babasú, colza antiguo o nuevo, girasol clásico u oleico, maíz, algodón, aceites de cacahuete, jatroza, ricino, lino y crambe, de algas y los aceites de girasol o de colza obtenidos

por modificación genética o por hibridación, aceites parcialmente modificados por polimerización u oligomerización, aceites de fritura, de despojos, aceites de pescado, focas, las grasas de aves de corral, sebo, manteca de cerdo, y grasas obtenidas del tratamiento de aguas residuales.

5 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 en el que el catalizador está en forma de polvo, de extruidos, de bolas o de pastillas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

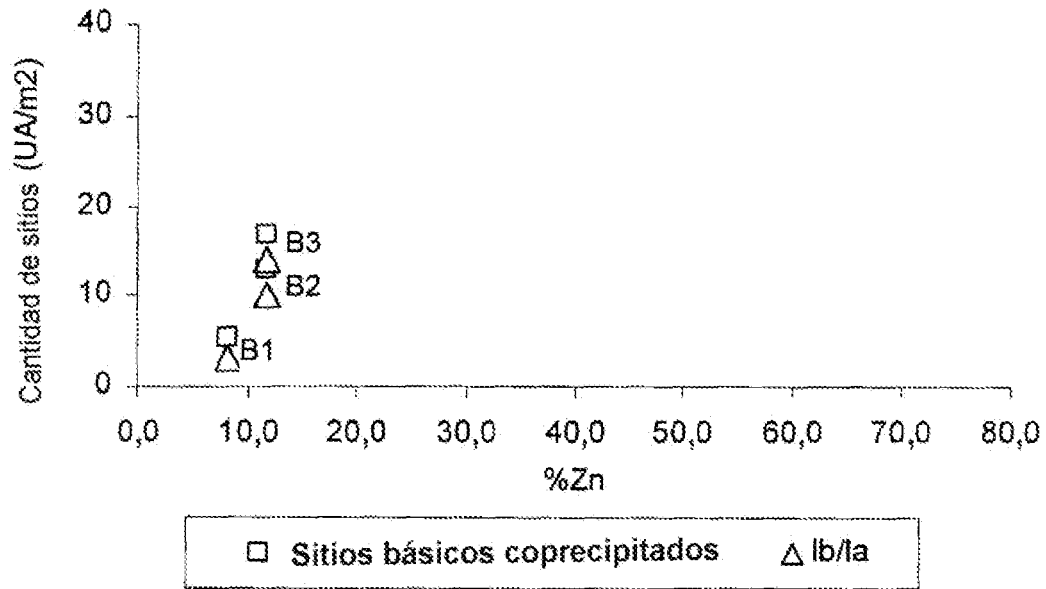


Figura 1

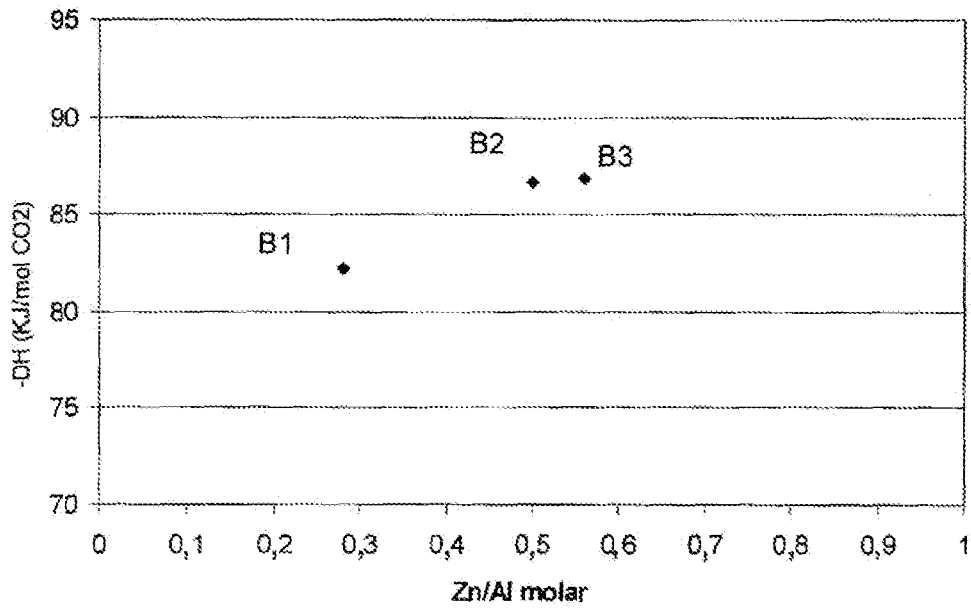


Figura 2



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031499

②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.10.2010

③② Fecha de prioridad: **14-10-2009**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 5908946 A (INST FRANCAIS DU PETROLE) 01.06.1999, columna 4, línea 50 – columna 6, línea 16; ejemplo 7.	1-15
A	US 2004234448 A1 (HILLION GERARD et al.) 25.11.2004, párrafos [5-33]; tabla 2.	1-15
A	ROSSI, P.F. et al. "Surface basicity of mixed oxides: Magnesium and Zinc aluminates" Langmuir, 1991, Vol. 7, N.º. 11, páginas 2677-2681; páginas 2678-2679.	1-15
A	WO 2005063364 A1 (UNIV SINGAPORE et al.) 14.07.2005, página 8, línea 21 – página 12, línea 25.	1-15
A	JP 2004321924 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 18.11.2004, resumen [en línea], recuperado de [WPI/THOMSON].	1-15

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 n.º:

Fecha de realización del informe
21.11.2011

Examinador
M. García González

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/06 (2006.01)

B01J37/03 (2006.01)

C11C3/10 (2006.01)

C10L1/02 (2006.01)

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

B01J, C10L, C11C

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, TXT, NPL, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.11.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	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 se publica.

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	US 5908946 A (INST FRANCAIS DU PETROLE)	01.06.1999
D02	US 2004234448 A1 (HILLION GERARD et al.)	25.11.2004
D03	ROSSI, P.F. et al. "Surface basicity of mixed oxides: Magnesium and Zinc aluminates" Langmuir, 1991, Vol. 7, N°. 11, páginas 2677-2681; páginas 2678-2679.	01.11.1991

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 catalizador a base de aluminato de zinc de tipo espinela sobre estequiométrica en zinc. También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de este catalizador, así como el uso del mismo en la fabricación de una composición de ésteres alcohólicos de ácidos monocarboxílicos lineales y glicerina por reacción de un cuerpo graso con un monoalcohol alifático.

El documento D01 divulga un catalizador a base de aluminato de zinc con estructura tipo espinela de fórmula $ZnAl_2O_4 \cdot x ZnO$, y Al_2O_3 (teniendo x un valor comprendido entre 0 y 2). Este catalizador se emplea en la producción de ésteres de ácidos monocarboxílicos lineales de 6 a 26 átomos de carbono, que pueden utilizarse como combustibles, y glicerina a partir de la reacción de aceites de origen animal o vegetal con monoalcoholes. Este documento también divulga el procedimiento de obtención de dicho catalizador por co-precipitación de una mezcla de sales de zinc y de aluminio a pH entre 6 y 8, lavado, secado y calcinación durante 2 horas a 400°C (ver columna 4, línea 50 - columna 6, línea 16 y ejemplo 7)

El documento D02 divulga también catalizadores a base de aluminato de zinc con estructura tipo espinela, con un contenido residual de ZnO, utilizados para reacciones de transesterificación (ver párrafos 5-6 y tabla 2)

El documento D03 se refiere a catalizadores a base de aluminato de zinc de tipo espinela sobre estequiométrica en zinc en la que la relación Zn/Al es superior a 0.5, estando también presente una pequeña cantidad de ZnO. (ver páginas 2678-2679)

Ninguno de los documentos citados ni ninguna combinación relevante de los mismos divulga un catalizador a base de aluminato de cinc de tipo espinela sobre estequiométrica en zinc, desprovisto de ZnO, en la que la proporción atómica de Zn/Al esté comprendida entre 0.53 y 0.60, tal y como se recoge en la reivindicación 1 de la solicitud, con las ventajas asociadas de conferir al material una actividad catalítica de gran interés en reacciones de transesterificación de cuerpos grasos, mejorar el rendimiento en ésteres con respecto a los sólidos estequiométricos y mejorar la calidad de los ésteres y glicerina producto al evitar los problemas de lixiviación de zinc.

En consecuencia, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-15 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP)