



(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08G 75/24 (2006.01) *C07C 69/24* (2006.01)
C11C 3/10 (2006.01) *C07C 67/02* (2006.01)

CSIC. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).
SÁBADA ZUBIRI, Itantzu [ES/ES]; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070147

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:
7 de marzo de 2012 (07.03.2012)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201130653 26 de abril de 2011 (26.04.2011) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **LÓPEZ GRANADOS, Manuel** [ES/ES]; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **MARISCAL LÓPEZ, Rafael** [ES/ES]; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC. Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **ALBA RUBIO, Ana Carolina** [ES/ES]; Instituto de Catálisis y Petroleoquímica,

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: HOMOGENEOUS ACID CATALYSIS METHOD WHICH INCLUDES THE REUSE OF POLYSTYRENE SULPHONIC ACID (PSSA)

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE CATÁLISIS ÁCIDA HOMOGÉNEA QUE COMPRENDE LA REUTILIZACIÓN DE ÁCIDO POLIESTIRENSULFÓNICO (APES)

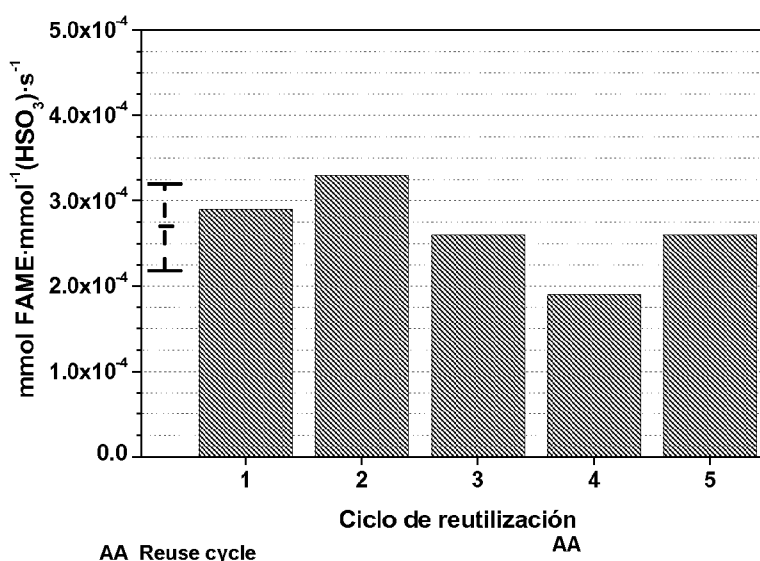


Fig. 7

(57) Abstract: The present invention relates to a method for carrying out a reaction in the presence of polystyrene sulphonic acid as an acid catalyst, characterised in that the method includes the following steps: a1) placing fresh soluble polystyrene sulphonic acid in contact with the reagents required for carrying out the catalysed reaction; b1) isolating the catalyst from the reaction medium; a2) reusing the homogeneous catalyst by placing the polystyrene sulphonic acid isolated in step b1) or b2) in contact with the reagents required for carrying out the catalysed reaction; b2) isolating the catalyst from the reaction medium, said method also being characterised in that steps a2) and b2) are performed at least once. The method according to the present invention is preferably used to obtain biodiesel from oil with a high concentration of fatty acids or for the dehydration of xylose or glucose.

(57) Resumen:

[Continúa en la página siguiente]



PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, **Publicada:**

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, — *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
TG).

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo una reacción en presencia de ácido poliestirensulfónico como catalizador ácido, caracterizado porque el procedimiento comprende las siguientes etapas: a1) poner en contacto ácido poliestirensulfónico soluble fresco con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada, b1) aislar el catalizador del medio de reacción, a2) reutilizar el catalizador homogéneo poniendo en contacto el ácido poliestirensulfónico aislado en la etapa b1) o b2) con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada, b2) aislar el catalizador del medio de reacción, este procedimiento también se caracteriza porque las etapas a2) y b2) se realizan como mínimo de 1 vez. Preferentemente, el procedimiento de la presente invención se utiliza para obtener biodiesel a partir de aceite con una elevada concentración de ácidos grasos o en la deshidratación de xilosa o glucosa.

PROCEDIMIENTO DE CATÁLISIS ÁCIDA HOMOGÉNEA QUE COMPRENDE LA REUTILIZACIÓN DE ÁCIDO POLIESTIRENSULFÓNICO (APES)

Sector de la técnica

5

El uso de catalizadores activos, selectivos y reutilizables es esencial para el desarrollo de procesos de química verde y sostenible. Junto a las propiedades catalíticas, el coste del catalizador es de gran importancia, ya que tiene un gran impacto sobre la viabilidad económica del proceso.

10

Estado de la técnica

El poliestireno (PS) es un excelente material de partida para la síntesis de catalizadores con sitios ácidos fuertes, ya que puede ser sulfonado por distintos métodos y con diferentes agentes sulfonantes (F. Kucera y col., Polymer Engineering and Science 38 (1998) 783-792, W.W. Sulkowski y col. Polymer Degradation and Stability, 90, (2005), 272-280). El resultado final es un polímero en el que una fracción importante de las unidades de monómero (si no todas) se sulfonan, principalmente en la posición *para* del anillo aromático, aunque no necesariamente sólo esa posición. El producto final puede ser tanto protonado, ácido poliestirensulfónico (APES), o intercambiado por un catión metálico, en su forma de metal sulfonato. Una importante propiedad de este polímero, independientemente si la forma adoptada es de ácido o intercambiada, es que si posee una gran proporción de grupos sulfónicos es soluble en agua y solventes orgánicos polares. Cuando la concentración de sulfónico es baja, el sólido no es soluble.

25

La naturaleza polielectrolítica de este polímero ha dado lugar a importantes aplicaciones como agente floculante de partículas en suspensión para purificar agua, para la eliminación de cationes tóxicos en soluciones acuosas o como plastificante del hormigón. La forma ácida (APES) puede ser utilizado como un catalizador ácido.

30

Hay algunos ejemplos de utilización de ácido poliestirensulfónico como catalizador ácido, en estos casos el APES no es soluble en el medio de reacción debido a la baja carga

de grupos sulfónicos. El grado de sulfonación define la solubilidad en el medio polar, por ejemplo, un grado de sulfonación de más de 30% es necesario para su disolución en agua D. Baigl y col. Williams, *Macromolecules* 35, (2002), 2318-2326.

5 El ácido poliestirensulfónico con un alto grado de sulfonación se ha utilizado como catalizador heterogéneo en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de soja y grasa animal con metanol y etanol por César-Oliveira et al., *Applied Catalysis A: General*, 361 (2009), 42-48. Sin embargo, los poliestirenos sulfonados que usaron fueron totalmente insolubles en la fase de alcohol, probablemente debido a que el poliestireno de partida estaba
10 parcialmente entrecruzado/reticulado o durante la sulfonación se forman grupos sulfona por condensación de dos grupos sulfónicos con el consiguiente entrecruzamiento/reticulación. Los autores probaron a reutilizar el ácido poliestirensulfónico separado del medio de reacción por filtración, encontrando que se producía una reducción significativa en el grado de conversión de triglicéridos a ésteres
15 metílicos.

En el estado de la técnica también se conoce la utilización de poliestireno sulfonado soportado en un sólido inorgánico en la síntesis de biodiesel a partir de ácidos grasos (G. Morales y col. *Chemical Engineering Journal* 161, (2010), 388-396, A. Martin y col.,
20 *Journal of Materials Chemistry* 20, (2010), 8026-8035). En este caso, el polímero se inmoviliza sobre un soporte y por tanto también es insoluble en el medio de la reacción.

A diferencia de los procedimientos de catálisis ácida utilizando ácido poliestirensulfónico (APES) conocidos en el estado de la técnica, el procedimiento de la
25 presente invención se caracteriza por ser una catálisis homogénea donde el APES utilizado por los inventores es totalmente soluble en un medio de reacción polar, preferentemente en agua y alcoholes como, por ejemplo, metanol y etanol. Así mismo, el procedimiento de la presente invención también tiene por objeto el aislamiento el catalizador homogéneo del medio de reacción y su reutilización sin pérdida de actividad.

30

La disolución en el medio de reacción es una propiedad muy interesante para un catalizador, siempre que éste se pueda recuperar del medio de reacción fácil y eficazmente.

De esta manera, los sitios ácidos del polímero son más accesibles a las moléculas de reactivo. Aunque no se puede descartar el plegamiento de la macromolécula o una agrupación de macromoléculas del polímero en el medio de la reacción, incluso en estos casos, la distancia de difusión de reactivos o productos a (o desde) los sitios activos es
5 mucho más corta y fácil que en las correspondientes resinas sólidas o en otros materiales porosos inorgánicos.

Adicionalmente, la reutilización del catalizador homogéneo es una propiedad igualmente muy interesante ya que permite reducir los costes del procedimiento.

10

Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo una reacción en presencia de ácido poliestirensulfónico como catalizador ácido, caracterizado porque el
15 procedimiento comprende las siguientes etapas:

- a1) poner en contacto ácido poliestirensulfónico soluble fresco con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,
 - b1) aislar el catalizador del medio de reacción,
 - a2) reutilizar el catalizador homogéneo poniendo en contacto el ácido
20 poliestirensulfónico aislado en la etapa b1) o b2) con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,
 - b2) aislar el catalizador del medio de reacción,
- este procedimiento también se caracteriza porque las etapas a2) y b2) se realizan como mínimo de 1 vez.

25

Preferentemente, las etapas a2) y b2) del procedimiento de la presente invención se realizan entre 1 y 4 veces.

Adicionalmente, de acuerdo con un modo de realización preferente de la presente
30 invención, la reacción catalizada en este procedimiento comprendiendo la reutilización del ácido poliestirensulfónico soluble, es una transesterificación. Preferentemente esta reacción es una transesterificación de triglicéridos. En particular, según un modo de realización

aún más preferente, la reacción catalizada en el procedimiento de la presente invención es una metanólisis o etanólisis de triglicéridos, siendo especialmente preferente que la reacción catalizada sea la transformación de aceite con elevadas concentraciones de ácidos grasos en biodiesel o la metanólisis de tributirina.

5

De acuerdo con otro modo de realización preferente adicional, la reacción catalizada en este procedimiento comprendiendo la reutilización del ácido poliestirensulfónico soluble, es una deshidratación. Preferentemente, dicha reacción es una deshidratación de hidratos de carbono. Según un modo de realización especialmente preferente la reacción catalizada en el procedimiento de la presente invención es la deshidratación de xilosa o glucosa.

10

Adicionalmente, de acuerdo con otro modo de realización preferente, el aislamiento de ácido poliestirensulfónico (APES) soluble en las etapas b1) y b2) del procedimiento de la presente invención tiene lugar mediante ultrafiltración.

15

De acuerdo con otro modo de realización preferente adicional, el ácido poliestirensulfónico soluble fresco utilizado en la etapa a1) del procedimiento de la presente invención tiene un peso molecular superior al valor de corte nominal de la membrana de ultrafiltración utilizada en las etapas b1) y b2).

20

De acuerdo con otro modo de realización preferente adicional, el ácido poliestirensulfónico soluble fresco utilizado en la etapa a1) se somete a un proceso de pre-tratamiento que comprende la ultrafiltración a través de al menos una membrana con el mismo valor de corte de peso molecular nominal a utilizar en las etapas b1) y b2).

25

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo una reacción en presencia de ácido poliestirensulfónico como catalizador ácido, caracterizado porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:

30

a1) poner en contacto ácido poliestirensulfónico soluble fresco con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,

b1) aislar el catalizador del medio de reacción,

5 a2) reutilizar el catalizador homogéneo poniendo en contacto el ácido poliestirensulfónico aislado en la etapa b1) o b2) con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,

b2) aislar el catalizador del medio de reacción,

este procedimiento también se caracteriza porque las etapas a2) y b2) se realizan como mínimo de 1 vez.

10

El procedimiento de catálisis ácida homogénea de la presente invención se caracteriza por comprender el aislamiento del catalizador homogéneo del medio de reacción. Esta etapa del procedimiento puede realizarse por cualquier método conocido por el experto en la materia para aislar el ácido poliestirensulfónico del medio de reacción polar como añadir un disolvente apolar al disolvente polar de modo que haga precipitar el polímero y la posterior filtración del sólido precipitado; la diálisis y la ultrafiltración. El primero necesita de un disolvente adicional que ha de ser miscible con el disolvente polar utilizado y además requiere la purificación posterior del polímero recogido. La diálisis es un proceso lento que necesita además de una cantidad adicional de disolvente para realizar el proceso de diálisis. Por lo tanto la opción preferente es la ultrafiltración.

20

La ultrafiltración permite la retención de las moléculas con tamaños que van desde unos pocos nanómetros a cientos de nanómetros dependiendo del valor de corte de peso molecular nominal de la membrana utilizada. Preferentemente las membranas utilizadas en el procedimiento de la presente invención se caracterizan por tener un valor de corte de peso molecular nominal de la membrana lo suficientemente pequeño para que se retenga la mayor parte del polímero en la membrana, dependiendo dicho valor de corte del tamaño del ácido poliestirensulfónico a utilizar.

25

Una vez que el polímero, ácido poliestirensulfónico, es retenido en la membrana, puede liberarse mediante su redisolución en el mismo medio de la reacción, etapa a2) del

30

procedimiento de la presente invención. Este procedimiento permite la reutilización del ácido poliestirensulfónico catalítico de una forma sencilla.

El ácido poliestirensulfónico soluble fresco utilizado como catalizador homogéneo en la etapa a1) del procedimiento de la presente invención se puede obtener a partir de un poliestiren sulfonado comercial, por ejemplo a partir de poli-(4-estirensulfonato sódico) (PESS), mediante procedimientos de acidificación ampliamente conocidos por un experto en la materia.

Adicionalmente, este catalizador homogéneo puede prepararse a partir de residuos de poliestireno por métodos conocidos en el estado de la técnica (W.W. Sulkowski y col. Polymer Degradation and Stability, 90 (2005), 272-280, I. Bekri-Abbes y col., Journal of Polymers and the Environment 14, (2006), 249-256, I. Bekri-Abbes y col, Desalination 204, (2007), 198-203, Y. Inagaki y col., Langmuir 15, (1999), 4171-4175, R.M.N. de Assunção, Journal of Applied Polymer Science, 96, (2005), 1534-1538) permitiendo hacer un uso secundario de los residuos de poliestireno como catalizadores ácidos con la consiguiente repercusión positiva en el precio y en el impacto medioambiental del catalizador y de todo el proceso químico para el que se utiliza el catalizador.

En general el procedimiento de catálisis ácida homogénea de la presente invención se puede utilizar en cualquier reacción de química orgánica que requiera la utilización de un catalizador ácido y tenga lugar en un disolvente polar como, por ejemplo, agua o alcoholes. Así, el procedimiento de la presente invención se puede utilizar, por ejemplo, en reacciones de deshidratación de alcoholes, esterificación, transesterificación, condensación, isomerización, etc.

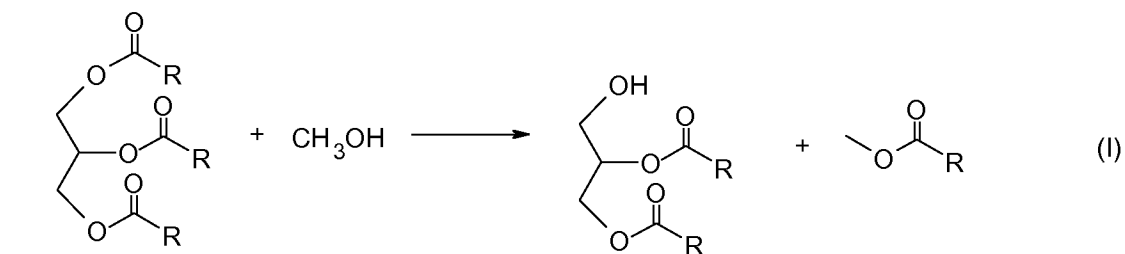
De acuerdo con un modo de realización preferente de la presente invención, el procedimiento de catálisis homogénea descrito en esta solicitud de patente se utiliza en una reacción de transesterificación, preferentemente una reacción de transesterificación de triglicéridos. Según un modo de realización aún más preferente, el procedimiento de catálisis ácida homogénea de la presente invención se aplica a una reacción de metanólisis o etanólisis de triglicéridos, en particular a la síntesis de biodiesel a partir de aceite con

elevadas concentraciones de ácidos grasos libres (AGL). También se puede utilizar para realizar la deshidratación de azúcares como xilosa a furfural o glucosa a hidroximetilfurfural o ácido levulínico o también para la hidrólisis ácida de la lignocelulosa para obtener los monosacáridos correspondientes o los compuestos furánicos mencionados anteriormente desde dichos monosacáridos.

La metanólisis de tributirina es un buen modelo para reacciones de transesterificación. Este tipo de reacción se requiere con frecuencia en la síntesis en química fina. Además, la tributirina comparte características químicas con otros sustratos utilizados en química verde: presenta importantes limitaciones estéricas e hidrofóbicas asociadas a su tamaño y a las tres cadenas hidrofóbicas de n-butilo.

La síntesis de biodiesel se lleva a cabo mediante la transesterificación de los triglicéridos (TG) presentes en los aceites vegetales y grasas animales con metanol o etanol (metanólisis o etanólisis respectivamente). El procesado de aceites baratos tiene un efecto positivo en el precio final del biodiesel. Los aceites baratos contienen concentraciones elevadas de ácidos grasos libres (AGL). Por ello, una de las propiedades clave de un catalizador prometedor para la síntesis de biodiesel es su capacidad de procesar aceites vegetales con un alto contenido en FFA. En consecuencia, el catalizador debe poseer centros ácidos (los centros básicos serían neutralizados con los ácidos grasos contenidos en el aceite) que poseen una alta actividad en la reacción de transesterificación. El catalizador debe ser también estable a las condiciones de reacción empleadas para la obtención de biodiesel y además debe poderse reutilizar en varios ciclos catalíticos.

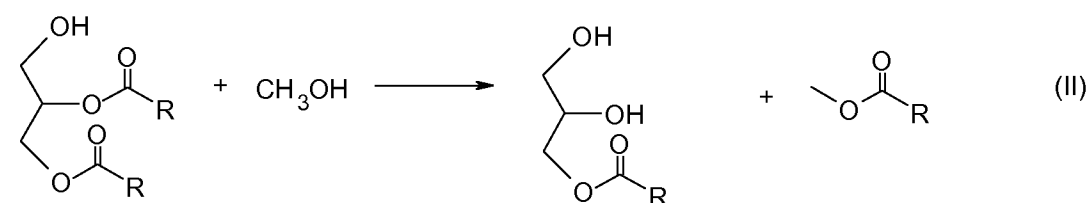
8



TB R = n-propil
TG R = cadena de ác. graso

DB R = n-propil
DG R = cad. ác. graso

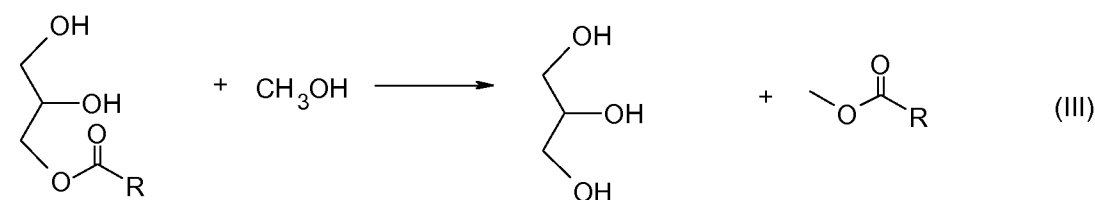
BAME R = n-propil
FAME R = cad. ác. graso



DB R = n-propil
DG R = cad. ác. graso

MB R = n-propil
MG R = cad. ác. graso

BAME R = n-propil
FAME R = cad. ác. graso



MB R = n-propil
MG R = cad. ác. graso

Glicerol

BAME R = n-propyl
FAME R = cad. ác. graso

Esquema 1

5 El Esquema 1 resume las tres etapas consecutivas que ocurren en la transesterificación que tiene lugar en la metanólisis de triglicéridos en general. En el caso particular de la transesterificación de tributirina (TB), los productos que pueden formarse son los distintos isómeros de dibutirina (DB), los distintos isómeros de monobutirina (MB), glicerol y butirato de metilo. En el esquema solo se ha representado uno de los isómeros de MB y DB. Este esquema también es válido para la metanólisis de triglicéridos que se produce en la síntesis de biodiesel a partir de aceite con elevadas concentraciones de ácidos grasos libres (AGL).

10

De acuerdo con un modo de realización preferido adicional, el procedimiento de catálisis homogénea de la presente invención se aplica a la deshidratación de hidratos de carbono. Preferentemente, el procedimiento de catálisis homogénea de la presente invención se aplica a la deshidratación de xilosa para obtener furfural.

5

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Conversión de tributirina utilizando APES como catalizador homogéneo

10 Figura 2: Conversión de tributirina utilizando diferentes catalizadores ácidos

Figura 3: Actividad intrínseca (TOF) de diferentes catalizadores ácidos en la conversión de tributirina

15 Figura 4: Actividad intrínseca (TOF) del catalizador APES homogéneo en la conversión de tributirina reutilizando dicho catalizador en varios ciclos

Figura 5: Cinética de formación de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) a partir de los triglicéridos contenidos en el aceite de girasol utilizando APES como catalizador
20 homogéneo

Figura 6: Actividad intrínseca (TOF) de diferentes catalizadores ácidos en la formación de FAME

25 Figura 7: Actividad intrínseca (TOF) del catalizador APES homogéneo en la formación de FAME reutilizando dicho catalizador en varios ciclos

Figura 8: Cinética de deshidratación de xilosa a furfural utilizando APES como catalizador homogéneo

30

Figura 9: Conversión de xilosa a furfural reutilizando el catalizador APES homogéneo en varios ciclos

Ejemplos

Además de las medidas de la actividad y selectividad del catalizador APES en las reacciones mencionadas anteriormente, se ha prestado también atención a la reutilización de los catalizadores tras varios ensayos y poner a prueba la resistencia de los catalizadores frente a la desactivación. Las propiedades catalíticas del catalizador APES se compararon con otros catalizadores sulfónicos: Amberlyst 70, Amberlyst 36 y Nafion®-SAC13. Los resultados demuestran que el comportamiento del APES es mejor que el de otros catalizadores sulfónicos no solubles.

Preparación y acondicionamiento del catalizador ácido poliestirensulfónico (APES) fresco y de otros catalizadores sólidos empleados

Como precursor del APES se ha empleado Poli-(4-estirensulfonato) sódico (PESS) comercial. Para conseguir la transformación de PESS (forma sódica) a APES (forma ácida), el sodio fue intercambiado al poner en contacto el polímero con una resina ácida. Para ello, se adicionaron 100 mL de una solución acuosa de PESS suministrada por Aldrich (25 % m/m, M_w del polímero ca. 10^6) a una suspensión acuosa que contenía 60 g de una resina Dowex DR2030 (capacidad $H^+ = 4,7 \text{ meq} \cdot g^{-1}$) y 500 mL de agua desionizada. Esta mezcla se mantuvo con agitación durante toda la noche (previamente se había verificado que 4 h de contacto era suficiente para un intercambio total). La resina fue retirada por filtración convencional y la disolución filtrada que contenía el polímero APES fue calentada a 333 K para evaporar el agua. El sólido obtenido se disolvió en la mínima cantidad de metanol. Esta disolución contenía lo que denominamos APES precursor.

Para obtener el catalizador APES fresco, el precursor se sometió a unas ultrafiltraciones previas acondicionadoras mediante el empleo de membranas de ultrafiltración. Las moléculas de APES de mayor tamaño quedan retenidas en la membrana y es lo que se denomina catalizador APES fresco. A continuación se detalla el procedimiento seguido. La disolución de metanol que contenía el APES precursor fue ultrafiltrada tres veces en una celda de ultrafiltración de Amicon de 400 mL (modelo 8400)

presurizada a 2 bar. Las dos primeras ultrafiltraciones se realizaron empleando membranas de polietersulfona Biomax 10 Millipore con un valor de corte de peso molecular nominal (NMWLCO) de 10 kDa. Después de cada ultrafiltración, se añadieron 100 mL de metanol para asegurarnos de que no quedaban retenidas las moléculas de polímero más pequeñas.

- 5 La segunda membrana empleada con el polímero retenido fue sumergida en 100 mL de metanol para redissolver el polímero retenido y esta disolución fue nuevamente ultrafiltrada con una membrana de celulosa regenerada Ultracell 5 kDa Millipore con un NMWLCO de 5 kDa. Este tipo de membrana fue el utilizado en los experimentos de reutilización del catalizador (Ejemplos 1, 2 y 3). Esta última membrana fue de nuevo sumergida en metanol
- 10 para redissolver el polímero APES. El metanol fue evaporado a temperatura ambiente y el sólido obtenido, denominado catalizador APES fresco, es el que se emplea en toda la experimentación posterior sin ningún tipo de tratamiento previo.

- En un experimento denominado blanco, se ha verificado que más del 95 % de 100
- 15 mg de catalizador APES disuelto en metanol puede ser recuperado después de la ultrafiltración en la membrana de 5 kDa y el polímero retenido puede redisolverse en metanol. De este modo, el catalizador usado puede recuperarse de la mezcla de reacción, suponiendo que el tamaño del polímero no se reduce durante la reacción.

- 20 En las reacciones estudiadas en los Ejemplos 1, 2 y 3, también se ha evaluado la actividad catalítica de otros catalizadores comerciales: Amberlyst 36, Amberlyst 70 y Nafion[®]-SAC13. Estos catalizadores fueron molturados y tamizados para seleccionar las partículas con $\varnothing < 0,105$ mm para los estudios catalíticos. Posteriormente fueron sometidos a un proceso de deshidratación mediante tratamiento térmico a 393 K durante 14 h bajo un
- 25 flujo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de Ar antes de la evaluación de su actividad catalítica. Se evitó el contacto con el aire ambiental ya que estos materiales se hidratan rápidamente al entrar en contacto con el ambiente.

- Ejemplo 1: Reacción de metanólisis de tributirina para la obtención de butirato de**
- 30 **metilo**

Este ejemplo se llevó a cabo empleando APES-catalizador fresco sin activación previa, en un reactor tipo “batch” encamisado con tres bocas. Se añadieron 10,3 g de tributirina (TB) a una mezcla de 42 mL de metanol que contenía un 5% m/m del catalizador (referido a la masa de tributirina) a la temperatura de reacción (333 K). Este reactor se agitó a 1000 rpm. Se tomaron distintas alicuotas (~ 0.5 mL) a distintos tiempos de reacción para su posterior análisis. A continuación se añadieron a cada alicuota 30-40 mg de dos estándares internos: 1,2,3 butanotriol para el análisis de glicerol y glicéridos, y caproato de metilo para el análisis del butirato de metilo. Debido a la falta de disponibilidad comercial de monobutirina (MB) y dibutirina (DB), se han considerado para ellos el mismo factor cromatográfico que para la tributirina. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo de gases (Agilent 6890GC) conectado a un detector de ionización de llama (FID) equipado con una columna capilar HP INNOWax. La conversión de tributirina fue calculada como la diferencia entre la cantidad inicial y la final dividido entre la cantidad inicial. El rendimiento a butirato de metilo fue calculado como el % en peso referido a la cantidad inicial de TB, y suponiendo que se pueden formar tres moléculas del éster butirato de metilo (BAME) a partir de la TB.

La Figura 1 muestra la cinética de formación de los diferentes productos usando APES como catalizador homogéneo. En el caso de BAME, se considera que se forman tres BAME por cada TB. La línea negra muestra la tendencia que representa la suma de los rendimientos a DB, MB y glicerol. Los puntos que muestran la conversión de TB (■) se ajustan bien a esta recta, lo cual indica la buena calidad del balance de materia. El comportamiento catalítico es similar al mostrado por otros catalizadores en la transesterificación de tributirina (Y.B. Cho y col., Fuel Processing Technology, 90, (2009), 1252-1258, R.S. Watkins y col., Green Chemistry 6, (2004), 335-340): inicialmente predomina la concentración de DB y a medida que la reacción avanza, el glicerol llega a ser el producto mayoritario, mientras que la MB es siempre el producto minoritario. El otro producto de la reacción es BAME. A medida que transcurre la reacción, la concentración de BAME aumenta, porque se genera BAME en cada etapa individual. La Figura 1 muestra claramente que el catalizador APES es activo y que la conversión de TB es prácticamente completa a los 300 min de reacción bajo las condiciones indicadas previamente.

La actividad de este catalizador fue comparada con la actividad del H_2SO_4 (catalizador homogéneo diferente a ácido poliestirensulfónico), y con dos resinas ácidas sólidas conteniendo ácido poliestirensulfónico, Amberlyst 36 y Amberlyst 70. En la Figura 2 se representa la cinética de la conversión de TB (% molar) para los diferentes catalizadores.

Las condiciones de reacción fueron: 10.32 g de TB (10 mL), relación molar metanol/TB = 30, 333 K, 1000 rpm, carga de catalizador = 5 wt % referido a TB excepto para H_2SO_4 que fue de 0.24 wt %. Otros autores comprobaron que estas resinas se comportaban como excelentes catalizadores en otras reacciones catalizadas por centros ácidos, y que poseían una alta resistencia a la desactivación térmica a temperaturas de reacción de 423 K y 463 K. El H_2SO_4 es muy activo y para la reacción llevada a cabo con este, se empleó una carga de catalizador inferior (0,24 % frente al 5 % m/m). Esto representa 10 veces menos centros ácidos que los empleados con el catalizador APES. El catalizador APES no se sometió a ningún tratamiento previo de activación antes de usarlo en reacción, mientras que las resinas fueron molturadas y tamizadas, para seleccionar las partículas con $\varnothing < 0,105$ nm para evitar así las restricciones debidas a la transferencia de materia y posteriormente fueron sometidas a un proceso de deshidratación mediante tratamiento térmico a 393 K durante 14 h bajo un flujo de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de Ar, seguido de un transvase rápido a la mezcla de reacción para evitar la rehidratación.

Los resultados de la Figura 2 claramente demuestran que la actividad de APES es mayor que la de las resinas. En el caso de la comparación con el H_2SO_4 , sería más conveniente una evaluación a partir del valor de la actividad intrínseca (mmoles convertidos de TB·mmoles $\text{HSO}_3^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (TOF, turnover frequency)) porque se ha empleado 10 veces menos cantidad de H_2SO_4 .

La Figura 3 muestra esta actividad intrínseca, TOF, (las resinas presentan un número de centros ácidos similar al del catalizador APES: 5,44 y 2,74 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de resina, para Amberlyst 36 y 70 respectivamente, según el análisis realizado por valoración con NaOH). El valor TOF ha sido calculado para conversiones inferiores al 40 %. El valor

TOF de APES es solo 4 veces menor que el del H_2SO_4 mientras que los valores TOF de Amberlyst 70 y Amberlyst 36 son 14 y 56 veces inferiores. Por ello, el valor TOF del catalizador APES está mucho más cercano al valor del H_2SO_4 que las resinas. Probablemente no todos los grupos sulfónicos de las resinas están involucrados en la reacción catalítica. La naturaleza reticular y entrecruzada de las resinas impide el acceso de los reactivos a todos los grupos sulfónicos de las resinas. Por el contrario, la disolución de las macromoléculas de APES en la mezcla de reacción da lugar a un acceso más efectivo de los reactivos a los centros ácidos de APES.

La Figura 4 muestra la conversión de TB obtenida con el catalizador APES cuando éste se reutiliza en distintos ciclos catalíticos. Las condiciones de reacción fueron las descritas en la Figura 1. El tiempo de reacción empleado fue de 120 min. Los ciclos catalíticos se llevaron a cabo en este corto periodo de tiempo para conseguir bajas conversiones que faciliten la observación de una posible disminución de la actividad catalítica en las distintas reutilizaciones. Empleando tiempos de reacción superiores, se conseguirían mayores conversiones, cercanas a la totalidad, pero en estos casos no podría asegurarse si tiene lugar una desactivación del catalizador. Después de cada ciclo catalítico, la mezcla de reacción fue enfriada y ultrafiltrada en una membrana de celulosa de 5 kDa utilizando una celda de ultrafiltración de Amicon de 400 mL. El catalizador APES retenido era nuevamente disuelto al lavar la membrana con una pequeña cantidad de metanol bajo agitación suave. Este metanol que contenía el catalizador era añadido nuevamente al reactor para llevar a cabo una nueva reacción tras la evaporación del volumen de metanol necesario.

La Figura 4 muestra que el catalizador fue reutilizado en 5 ciclos sin una pérdida de actividad significativa. Las selectividades a DB, MB, glicerol y BAME en los 5 ciclos catalíticos fueron muy similares. La posible lixiviación de las especies activas y su contribución a la actividad catalítica se trata en el Ejemplo 2 que trata el estudio de la metanólisis de triglicéridos para la obtención de biodiesel.

Ejemplo 2: Reacción de transesterificación de aceite de girasol para la obtención de biodiesel

En este Ejemplo se ha evaluado la actividad del catalizador APES en la metanólisis de aceite de girasol que contiene 5 % m/m de ácido mirístico. El Esquema 1 muestra que la metanólisis de triglicéridos (TG) tiene lugar en tres etapas consecutivas pasando por diglicéridos (DG), monoglicéridos (MG) y finalmente glicerol. En cada una de esas etapas se produce una molécula de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME).

Las reacciones se realizaron en un reactor de vidrio de ca. 15 mL con tapón roscado de teflón que soporta presiones de hasta 150 psig (Ace Glass Incorporated). En primer lugar se disolvió el catalizador APES fresco en 1,7 g de metanol contenidos en el reactor. Una vez disuelto, se añadió aceite de girasol con 5 % m/m de ácido mirístico para tener una relación molar metanol/aceite= 30. La reacción comienza al introducir el reactor en un baño de aceite a la temperatura de reacción seleccionada (403 K) y comenzar la agitación (1000 rpm).

El análisis de la fase éster fue realizado según el procedimiento detallado a continuación. Una vez que la mezcla de reacción estaba a temperatura ambiente, se adicionaron 2 g de heptano. Esta mezcla se agitaba vigorosamente durante varios minutos antes de dejarla reposar. Una vez que las dos fases estaban separadas, se tomaba una alícuota (ca. 0,25 g) de la fase heptano. A esta alícuota se le adicionaba heptadecanoato de metilo (25 mg) como estándar interno antes de proceder al análisis en un cromatógrafo de gases (Agilent 6890GC) conectado a un detector de ionización de llama (FID) equipado con una columna capilar HP INNOWax. Para monitorizar la reacción de esterificación, se calculó la conversión de ácidos grasos (ácido mirístico) (%) como la diferencia entre la cantidad inicial de ácido mirístico y la que queda después de reacción dividida entre la cantidad inicial de ácido mirístico. Para monitorizar la reacción de transesterificación, se calculó el % m/m de FAME formados a partir del aceite de girasol. Esto se obtuvo dividiendo el peso de FAME formado excluyendo al miristato de metilo dividido entre la masa inicial de aceite de girasol. Se seleccionó el ácido mirístico porque la concentración de este ácido en el aceite de girasol es despreciable. La transesterificación de los TG del aceite de girasol generará principalmente palmitato, estearato, oleato, linoleato y linolenato de metilo, que pueden diferenciarse en los cromatogramas del miristato de metilo que se genera en la esterificación del ácido mirístico.

La Figura 5 muestra la cinética de la formación de FAME (biodiesel) a partir de los TG contenidos en el aceite de girasol. Las condiciones de reacción fueron: 5 wt % of ácido mirístico en aceite, relación molar metanol/aceite = 30, 403 K, wt % of APES con respecto al aceite = 5 %, 1000 rpm. Los datos de la Figura 5 muestran el % m/m de FAME producidos a partir del TG (referido a la masa inicial de TG). La máxima cantidad de FAME que puede obtenerse se ha calculado considerando que una molécula de TG puede producir tres moléculas de FAME. La Figura 5 demuestra que el catalizador APES es activo en la reacción de síntesis de biodiesel. En todos los datos mostrados en la Figura 5, el ácido mirístico se convierte totalmente a miristato de metilo, incluso a tiempos cortos de reacción. Esto también ocurrió en el resto de experimentos mostrados en este Ejemplo. Esto es debido al hecho de que la esterificación de ácidos grasos libres (AGL) es una reacción mucho más rápida que la transesterificación de TG. Por ello, no se hacen posteriores comentarios acerca de la actividad en la esterificación.

Se realizó también un experimento denominado “blanco”, en el que se evaluó el rendimiento a FAME obtenido a partir de TG sin catalizador. Tras 240 min de reacción, el rendimiento resultó ser insignificante (0,91 % m/m). La esterificación de ácido mirístico a miristato de metilo autocatalizada por el propio ácido mirístico también resultó ser extremadamente pequeña (3,6 % de los AGL). En un intento de averiguar si se lixivian especies sulfónicas del polímero debido a la alta temperatura de reacción, y si estas especies son responsables de la actividad catalítica, se hizo un experimento en el que el catalizador APES se disolvió en metanol y se calentó a 403 K durante 2 h. Posteriormente, esta disolución fue ultrafiltrada para retener las moléculas mayores de APES en la membrana. Las moléculas pequeñas que pudieran producirse en el tratamiento térmico o los grupos sulfónicos lixiviados del polímero no quedarían retenidos en la membrana. El metanol ultrafiltrado fue empleado para llevar a cabo una reacción en las mismas condiciones indicadas en la Figura 5. El rendimiento a FAME obtenido después de 240 min resultó ser despreciable (ca. 1 % m/m), lo cual indica que los rendimientos a FAME observados en la Figura 5 son debidos a los grupos sulfónicos del polímero APES disuelto y no a las especies lixiviadas.

Se ha llevado a cabo una comparación de la actividad del APES disuelto en el medio de reacción con los catalizadores sólidos Amberlyst 70 y Nafion[®]-SAC13. Ambos catalizadores sólidos presentan centros sulfónicos y han sido empleados previamente en la síntesis de biodiesel. Se seleccionó la resina Amberlyst 70, porque fue el más activo de los catalizadores sólidos probados en la metanólisis de tributirina (Ejemplo 1). Amberlyst 36 es menos activa que la Amberlyst 70 y además su temperatura máxima de operación es de 423 K frente a la de Amberlyst 70, que es de 463 K. Se seleccionó también Nafion[®]-SAC13 porque se ha mostrado que es un catalizador con una gran actividad intrínseca para reacciones de transesterificación de triglicéridos. Los rendimientos a FAME obtenidos con Amberlyst 70 y Nafion[®]-SAC13 en las mismas condiciones de reacción mostradas en la Figura 5 y para un tiempo de reacción de 120 min fueron 2,3 y 3,1 % m/m respectivamente. Estos valores son considerablemente menores que el obtenido con el catalizador homogéneo APES (ca. 30 % m/m) en las mismas condiciones de reacción.

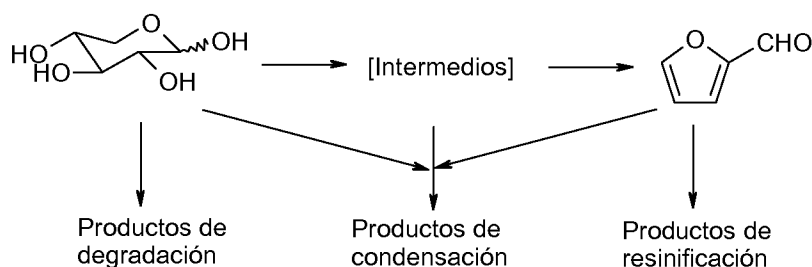
La Figura 6 compara los valores TOF para APES, Amberlyst 70 y Nafion[®]-SAC13. Los datos para el APES han sido calculados a partir de los datos de la Figura 5 y a 120 min. Para la resina Amberlyst 70 y el Nafion[®]-SAC13 fue de 360 min para que la conversión fuera mayor y en el error experimental relativo fuera menor. Estos datos muestran que los centros del catalizador APES presentan una actividad intrínseca mucho mayor que los de Amberlyst 70. Como en el caso de la conversión de tributirina, la mayoría de los centros ácidos están expuestos a los reactivos ya que el APES es soluble en metanol. Presumiblemente, este hecho no ocurre con la resina. Por otra parte, los centros ácidos del catalizador APES muestran una actividad intrínseca del mismo orden de magnitud que el Nafion[®]-SAC13. Sin embargo hay que tener en cuenta también que el rendimiento global a FAME es mayor en el catalizador soluble APES porque hay casi 15 veces más centros ácidos por gramo de catalizador en el catalizador APES que en el Nafion[®]-SAC13.

La Figura 7 muestra los valores de actividad intrínseca (TOF) para la formación de FAME cuando el catalizador APES fue reutilizado en 5 ciclos catalíticos en las mismas condiciones indicadas en la Figura 8 (ver ejemplo 3). Para la reutilización, se empleó el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 1. La Figura muestra que el catalizador puede

ser reutilizado durante 5 ciclos catalíticos sin una disminución significativa en la velocidad de reacción. Cabe destacar que en este ejemplo la temperatura de reacción empleada es 403 K, mucho mayor que la usada en el caso de la tributirina. Esto significa que la lixiviación de las especies activas que podría tener lugar durante la reacción debida a la degradación térmica del polímero a 403 K no impide la reutilización del catalizador APES en varios ciclos para la síntesis de biodiesel.

Ejemplo 3: Reacción de ciclodeshidratación de xilosa para obtención de furfural en medio bifásico agua-tolueno

La reacción de deshidratación de xilosa puede resumirse según el esquema 2, en el que la xilosa (en el esquema aparece en su forma piranosa) sufre una pérdida de tres moléculas de agua para formar furfural.



Esquema 2. Deshidratación de xilosa a furfural.

Existen diferentes reacciones secundarias que conducen a la pérdida de rendimiento a furfural. Por un lado, la xilosa puede degradarse fragmentándose a gliceraldehído, glicolaldehído, ácido láctico, acetol entre otros. Por otro lado, el furfural formado puede reaccionar con los productos intermedios de la deshidratación o consigo mismo para polimerizar. Para minimizar estos inconvenientes se debe reducir el tiempo de residencia del furfural formado en la fase acuosa. Una alternativa consiste en el empleo de disolventes orgánicos que realicen la extracción del furfural a una fase inmiscible con el agua, evitando su contacto con la xilosa y los intermedios.

Este ejemplo se llevó a cabo empleando el APES-catalizador fresco sin activación previa, en un reactor de vidrio de ca. 15mL con tapón roscado de teflón para aguantar presiones de hasta 150 psig (Ace Glass pressure reactor). Se añadieron 50 mg de catalizador, 150 mg de D- xilosa (SigmaUltra, >99%), y se disolvieron en 5 mL de mezcla
5 agua-tolueno en proporciones 3:7 en volumen (1,5 mL de agua desionizada y 3,5 mL de tolueno, Sigma-Aldrich, >99,5%). El tubo de vidrio se purgó con nitrógeno y se agitó durante varios minutos a temperatura ambiente para disolver completamente la xilosa y el catalizador. Tras este proceso el reactor se sumergió en un baño de aceite a 443 K con agitación magnética a 1000 rpm, dando comienzo la reacción. Una vez transcurrido el
10 tiempo necesario, la reacción se paró sumergiendo el reactor en agua fría.

Para cuantificar los productos, se añadieron D-(+)-glucosa (Sigma, 99,5%) y ácido octanoico (Sigma, 99%) como estándares internos de la fase acuosa y orgánica respectivamente. La disolución se filtró a vacío para eliminar posibles subproductos
15 sólidos de la reacción. Se tomaron alícuotas de cada fase y se analizaron en un cromatógrafo de líquidos de alta presión (HPLC) Agilent 1200. La xilosa y el furfural en la fase acuosa se separaron en una columna de intercambio de iones Rezex RHM 300x7,8 mm (Phenomenex), empleando como eluyente una disolución 0,01 M de H₂SO₄ a 328 K con un flujo de 0,4 mL min⁻¹. La fase orgánica se separó en una columna C18 4,6x150 mm
20 (Agilent Zorbax Eclipse) con una disolución 80% v/v de metanol en agua como fase móvil a 0,5 mL min⁻¹ y 313 K. La cuantificación se realizó usando un detector de índice de refracción (RID).

La figura 8 muestra la cinética de deshidratación de xilosa a furfural en las
25 condiciones arriba indicadas: (■) conversión de xylosa (mol %) y (●) rendimiento a furfural (mol %) para el catalizador APES. Se realizó asimismo una prueba con el catalizador comercial, Amberlyst 70 a 30 min, con fines comparativos porque ha mostrado ser el mejor de los catalizadores sólidos estudiados en los ejemplos anteriores: (□)
conversión de xylosa (mol %) y (○) rendimiento a furfural (mol). Puede observarse que
30 tanto la conversión de xilosa como el rendimiento a furfural son claramente superiores cuando se utilizó el catalizador APES (casi un 10% más de conversión a 30 minutos de reacción).

Asimismo se llevó a cabo la reutilización del catalizador en sucesivos ciclos de reacción. Para ello, se empleó una cantidad ligeramente mayor de catalizador (100 mg) para minimizar las pérdidas debidas a la manipulación y se trabajó en condiciones de baja conversión (<15%) para poder detectar claramente la posible desactivación del catalizador, por lo que se rebajó la concentración de xilosa en la fase acuosa (5%). Una vez transcurrida la reacción se llevó a cabo el análisis como en el caso anterior y se desechó la fase orgánica, en la que el catalizador APES no es soluble. La fase acuosa se ultrafiltró con una membrana de celulosa regenerada de 5 kDa en la celda de ultrafiltración. El catalizador retenido se recuperó y tras la evaporación del agua sobrante se llevó a cabo el siguiente ciclo de reacción. En la figura 9 puede verse que la reacción es reproducible sin pérdidas de actividad significativas. Tanto la conversión de xilosa como el rendimiento a furfural permanecieron constantes en cada ciclo, y con un valor de selectividad muy bueno, prácticamente del 100 %. En todos los ciclos se obtuvieron unos valores de velocidad de formación de furfural semejantes.

Por último se realizó un experimento para descartar la posible lixiviación de especies al medio de reacción. Para ello se disolvieron 50 mg de catalizador en 1,5 mL de agua en un reactor y se mantuvo 60 min a 170 °C. Tras esta prueba el líquido se ultrafiltró y se empleó para realizar una medida de actividad catalítica en las mismas condiciones que en figura 9. El valor de rendimiento a furfural así obtenido (ca. 5%) fue comparable al del obtenido con el blanco de reacción (no catalítico), demostrando de esta manera que no existe contribución a la actividad catalítica de especies disueltas o fragmentadas (con pesos moleculares por debajo del corte de la membrana, <5 kDa) en el medio.

Anexo 1. Análisis químico de los catalizadores: contenido en azufre y contenido en centros ácidos.

Se analizó el contenido en S del polímero mediante dos métodos: por análisis elemental y mediante el método de combustión en matraz con oxígeno (OFC). El análisis elemental de los sólidos se llevó a cabo con un analizador LECO CHNS-932. Para ello, se coloca ca. 1 mg de APES precursor en un crisol de Ag y se somete a una combustión a 1333 K bajo atmósfera de O₂ puro. Los gases CO₂, H₂O y SO₂ fueron cuantificados

mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), mientras que el N_2 se determinó mediante conductividad térmica diferencial.

El método OFC consiste en quemar la muestra en un matraz de combustión (Aldrich) que contiene un gancho en la parte superior del tapón, en donde se cuelga un crisol de Pt. Para ello, se sumerge un trozo pequeño de papel de filtro Whatman en una cantidad conocida (ca. 200 mg) de una disolución de APES, para tener en el papel ca. 10 mg de APES precursor. Este papel se deja secar durante toda la noche a temperatura ambiente, y finalmente se introduce en el crisol de Pt dejando una tira de papel a modo de mecha asomando por fuera del crisol. A continuación, se prende la mecha y el matraz se cierra. Este matraz anteriormente había sido rellenado con O_2 y 50 mL de una disolución acuosa de 6 % m/v H_2O_2 . Mientras tiene lugar la combustión del papel, el matraz se agita suavemente para que los gases de combustión entren en contacto con la disolución, y se mantienen en contacto durante toda la noche. Posteriormente, la disolución se transfiere a un vaso y se evapora el agua mediante calentamiento suave. Una vez seco, el residuo de sulfatos sólidos se disuelve en 60 mL de una disolución de etanol-agua (10:50 v/v) y se lleva a cabo una valoración conductimétrica con una disolución de $Ba(ClO_4)_2$ 0,005 M.

Se evaluó la cantidad de centros ácidos sulfónicos de APES mediante valoración ácido-base. Para ello, una cantidad conocida de APES precursor (ca. 15 mg) se disolvió en agua y se valoró con una disolución de NaOH 0,01 N (previamente estandarizada con ftalato ácido de potasio). Para determinar el punto de viraje, se añadieron unas gotas de una disolución etanólica de fenolftaleína.

La Tabla 1 resume el contenido en S del APES precursor determinado mediante análisis elemental y mediante el método OFC, y la cantidad de centros ácidos determinado por valoración ácido-base. Se puede observar que el contenido en S es semejante al contenido en centros ácidos. El número de centros ácidos de Amberlyst 36, Amberlyst 70 y Nafion[®]-SAC13 se determinaron por valoración ácido-base y fueron de 5,44; 2,74 y 0,28 mmol(SO_3H) $\cdot$ gcat⁻¹, respectivamente.

Tabla 1: Contenido en azufre determinado por varios métodos y número de centros ácidos del precursor APES

S content**(mmol S·gcat⁻¹)**

elemental analysis 4.6

OFC 4.6

Acid sites 4.8**(mmol HSO₃·gcat⁻¹)**

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para llevar a cabo una reacción en presencia de ácido poliestirensulfónico como catalizador ácido, caracterizado porque el procedimiento comprende las siguientes etapas:

a1) poner en contacto ácido poliestirensulfónico soluble fresco con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,

b1) aislar el catalizador del medio de reacción,

a2) reutilizar el catalizador homogéneo poniendo en contacto el ácido poliestirensulfónico aislado en la etapa b1) o b2) con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,

b2) aislar el catalizador del medio de reacción,

este procedimiento también se caracteriza porque las etapas a2) y b2) se realizan como mínimo de 1 vez.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las etapas a2) y b2) se realizan entre 1 y 4 veces.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la reacción catalizada es una transesterificación.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la reacción catalizada es una transesterificación de triglicéridos.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la reacción catalizada es una metanólisis o una etanolisis de triglicéridos.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en la que la reacción catalizada es la transformación de aceite con elevadas concentraciones de ácidos grasos en biodiesel.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la reacción catalizada es la metanólisis de tributirina.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que la reacción catalizada es una deshidratación.

5 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la reacción catalizada es una deshidratación de hidratos de carbono.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la reacción catalizada es la deshidratación de xilosa o glucosa.

10

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aislamiento de ácido poliestirensulfónico soluble de las etapas b1) y b2) tiene lugar mediante ultrafiltración.

15 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido poliestirensulfónico soluble fresco utilizado en la etapa a1) tiene un peso molecular superior al valor de corte nominal de la membrana de ultrafiltración utilizada en las etapas b1) y b2).

20 13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido poliestirensulfónico soluble fresco utilizado en la etapa a1) se somete a proceso pre-tratamiento que comprende la ultrafiltración a través de al menos una membrana con el mismo valor de corte de peso molecular nominal a utilizar en la etapa b1) y b2).

25

1/5

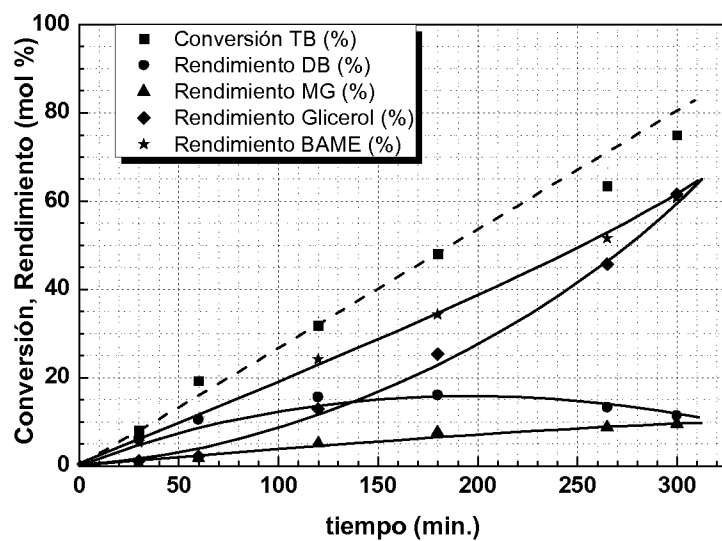


Fig. 1

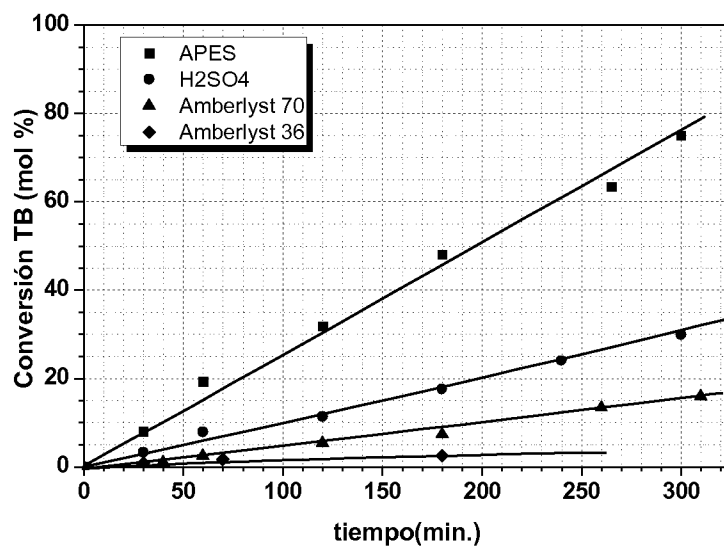


Fig. 2

2/5

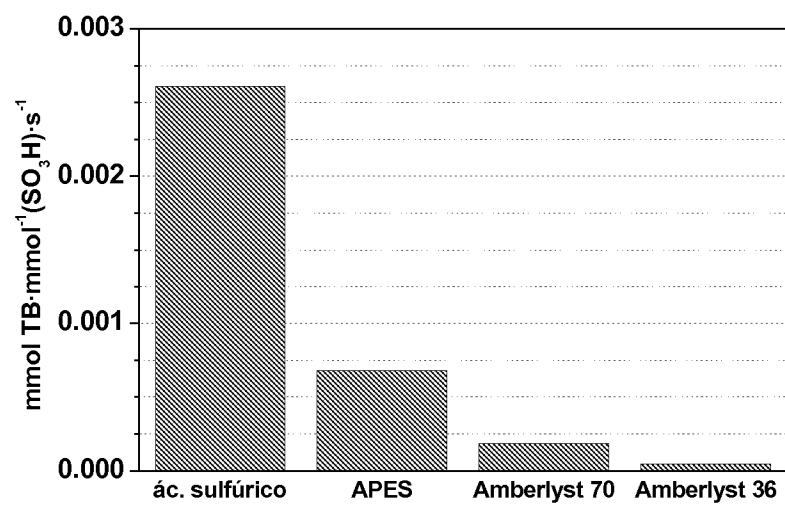


Fig. 3

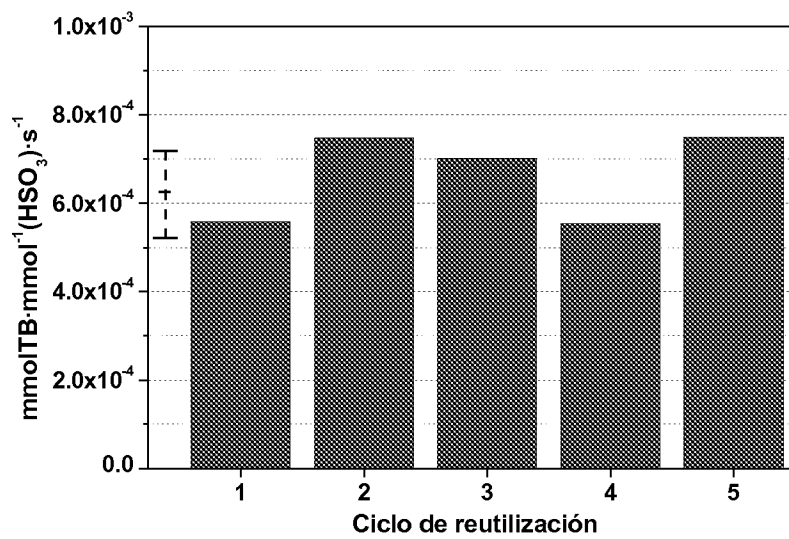


Fig. 4

3/5

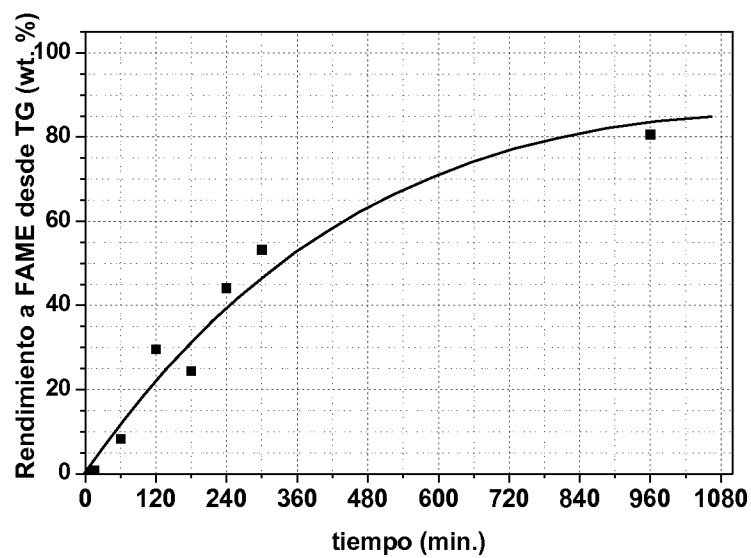


Fig. 5

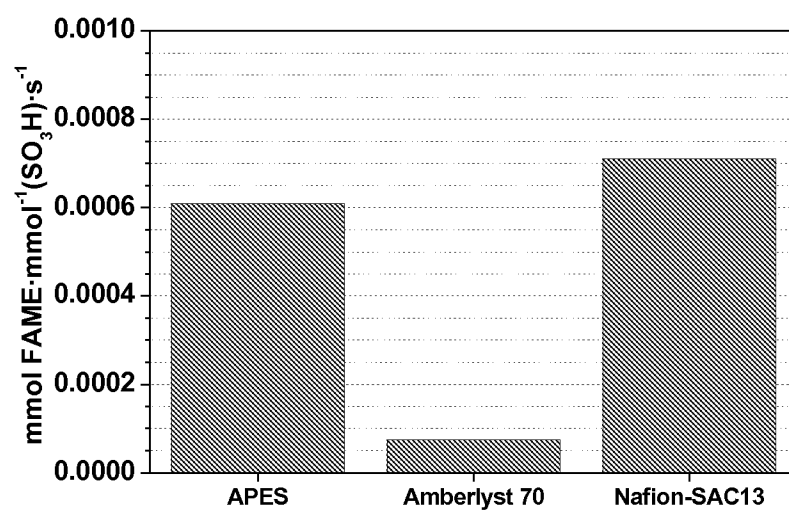


Fig. 6

4/5

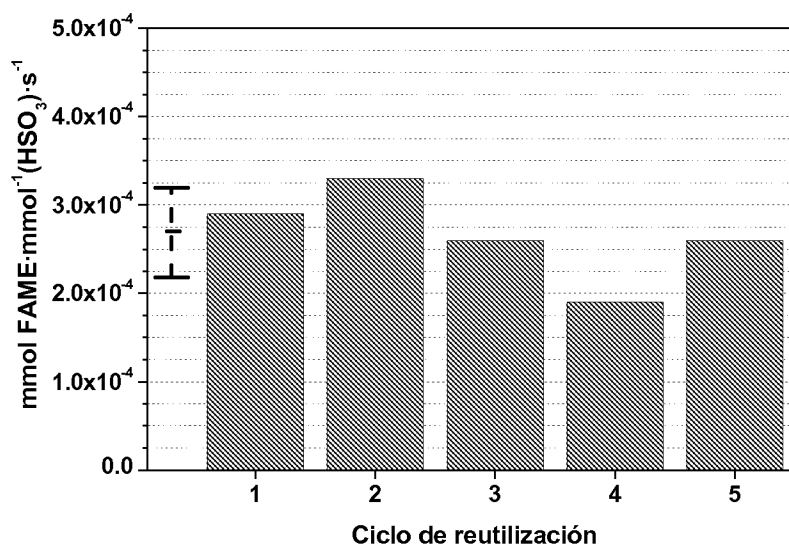


Fig. 7

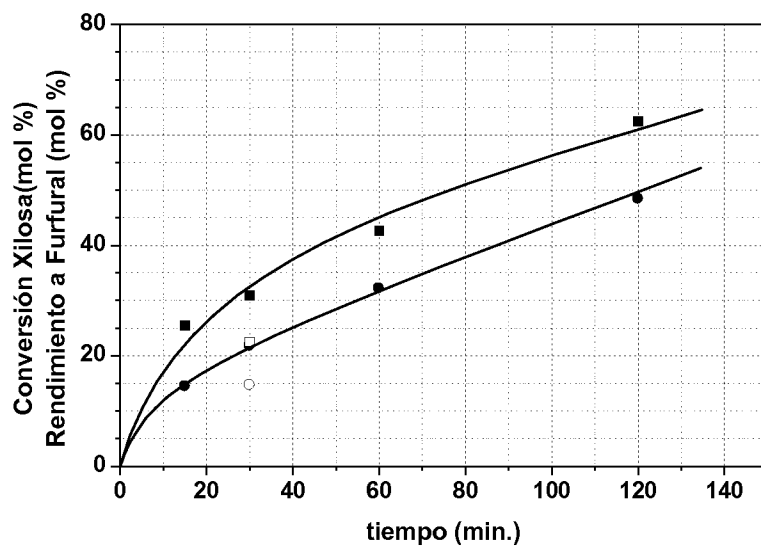


Fig. 8

5/5

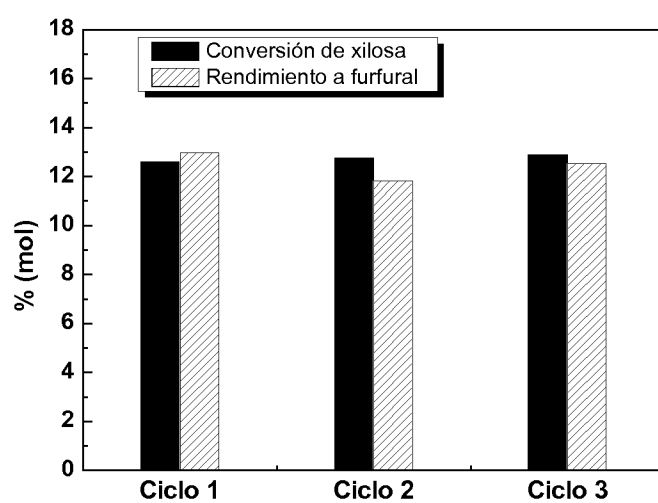


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G, C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	M. LOPEZ GRANADOS et al., "Poly(styrenesulphonic) acid: An active and reusable acid catalyst soluble in polar solvents", Green Chemistry, 2011 [accessible online 08.09.2011], vol. 13, pages 3203-3212	1-13
A	C. VIEIRA GROSSI et al., "Sulfonated polystyrene: A catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids", Fuel, 2010, vol. 89, n° 1, pages 257-259	1-13
A	C. S. CAETANO et al., "Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups", Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 359, n° 1-2, pages 41-46	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12/06/2012

Date of mailing of the international search report
(14/06/2012)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
E. Davila Muro

Telephone No. 91 3495545

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070147

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	E. LORETO et al., "Synthesis of biodiesel via acid catalysis", Ind. Eng. Chem. Res., 2005, vol. 44,n° 14, pages 5353-5363	1-13
A	R. A. SOLDI et al., "Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis", Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 361, n° 1-2, pages 42-48	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2012/070147

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G75/24 (2006.01)

C11C3/10 (2006.01)

C07C69/24 (2006.01)

C07C67/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ES2012/070147

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08G, C07C

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
P,X	M. LOPEZ GRANADOS et al., "Poly(styrenesulphonic) acid: An active and reusable acid catalyst soluble in polar solvents", Green Chemistry, 2011 [accesible en línea 08.09.2011], vol. 13, páginas 3203-3212	1-13
A	C. VIEIRA GROSSI et al., "Sulfonated polystyrene: A catalyst with acid and superabsorbent properties for the esterification of fatty acids", Fuel, 2010, vol. 89, n° 1, páginas 257-259	1-13
A	C. S. CAETANO et al., "Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups", Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 359, n° 1-2, páginas 41-46	1-13

☒ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☐ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
12/06/2012

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
14 de junio de 2012 (14/06/2012)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
N° de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
E. Davila Muro
N° de teléfono 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2012/070147

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	E. LORETO et al., "Synthesis of biodiesel via acid catalysis", Ind. Eng. Chem. Res., 2005, vol. 44,nº 14, páginas 5353-5363	1-13
A	R. A. SOLDI et al., "Soybean oil and beef tallow alcoholysis by acid heterogeneous catalysis", Applied Catalysis A: General, 2009, vol. 361, nº 1-2, páginas 42-48	1-13

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08G75/24 (2006.01)

C11C3/10 (2006.01)

C07C69/24 (2006.01)

C07C67/02 (2006.01)