

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 352**

21 Número de solicitud: 201130945

51 Int. Cl.:

C07C 309/28 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

07.06.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.12.2012

Fecha de la concesión:

22.10.2013

45 Fecha de publicación de la concesión:

04.11.2013

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE SALAMANCA (100.0%)
Patio de Escuelas, 1
37008 Salamanca (Salamanca) ES**

72 Inventor/es:

**RODRÍGUEZ MORÁN, Joaquín;
FUENTES DE ARRIBA, Ángel Luis y
CUÉLLAR ANTEQUERA, Jorge**

74 Agente/Representante:

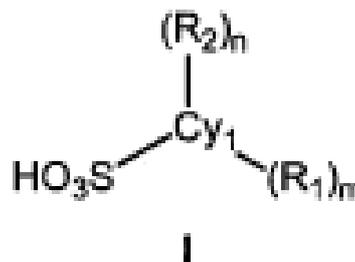
PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **DERIVADOS DE ÁCIDO SULFÓNICO PARA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL.**

57 Resumen:

Derivados de ácido sulfónico para síntesis de biodiésel.

Derivados de ácido sulfónico de fórmula I, donde Cy_1 es un grupo aromático. Estos compuestos son útiles como catalizadores en reacciones orgánicas, particularmente en reacciones de síntesis de biodiésel.



ES 2 393 352 B1

DESCRIPCIÓN

DERIVADOS DE ÁCIDO SULFÓNICO PARA SÍNTESIS DE BIODIÉSEL

5 La presente invención se refiere a un catalizador ácido y a su uso en las reacciones de esterificación y de transesterificación que tienen lugar en la síntesis de biodiésel (éster alquílico de ácido graso) a partir de aceites y grasas naturales.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 La sustitución de las fuentes energéticas tradicionales tales como el carbón, petróleo o gas natural por fuentes de tipo renovable es algo deseable e inevitable, tanto por razones de estrategias nacionales de suministro como por razones económicas y ambientales.

15 Dentro de las fuentes energéticas de tipo renovable se encuentran los biocombustibles y, dentro de estos, están los derivados de los triglicéridos que se conocen con el nombre de biodiésel. El biodiésel (un éster de un ácido graso) es un combustible producido a partir de la transesterificación de triglicéridos con un alcohol de cadena corta, generalmente metanol.

20 Actualmente, el biodiésel tiene el problema de que su coste de producción, con los procedimientos comerciales actuales, es todavía mucho más alto que el coste del diésel procedente del petróleo y por ello es ineludible la transición al uso de materias primas más baratas, como grasas o aceites no comestibles, o de procedimientos alternativos que hagan el proceso más económico.

25 Los distintos métodos de síntesis de biodiésel, tanto comerciales como de laboratorio, pueden clasificarse de acuerdo al tipo de catalizadores utilizados en los procesos de preparación. Así, pueden encontrarse antecedentes en los que se utilizan catalizadores homogéneos y heterogéneos y, dentro de

cada uno de estos grupos de catalizadores, existen catalizadores básicos, ácidos, enzimáticos y organocatalizadores (tanto básicos como ácidos).

5 La catálisis homogénea con hidróxidos alcalinos es el procedimiento predominante a escala industrial pero los problemas inherentes a este procedimiento son importantes, siendo el principal, desde el punto de vista económico, su no aplicabilidad para materias primas de bajo coste ya que estas contienen porcentajes significativos de ácidos grasos libres (FFA) y de agua. Las condiciones de operación ya están establecidas a nivel industrial y
10 no son esperables innovaciones significativas de esta tecnología.

La catálisis ácida homogénea con ácidos minerales tiene problemas como: la corrosión de equipos, condiciones de reacción más drásticas que en el caso de los catalizadores básicos y la necesidad de eliminar grandes
15 volúmenes de materiales residuales procedentes de la neutralización de los ácidos.

La investigación sobre la aplicación de la catálisis enzimática homogénea prosigue, y se estudia la utilización de enzimas de diversas procedencias,
20 con un coste que se pretende reducir, pero, en cualquier caso, parece un procedimiento que no podrá competir con la utilización de enzimas inmovilizadas.

El empleo de los actuales organocatalizadores básicos podría disminuir los
25 tiempos de reacción con respecto a la catálisis con hidróxidos alcalinos pero no han constituido una alternativa eficaz, probablemente por factores como el precio de los catalizadores, la necesidad de su recuperación para generar un biodiésel de pureza adecuada y el necesitar materias primas relativamente caras.

30 El uso de organocatalizadores ácidos, al igual que con los ácidos minerales, produce una cinética lenta, excepto en el caso de que su estructura

molecular sea adecuada para ser miscible en la fase oleosa de la mezcla reaccionante, como es el caso de la presente invención.

5 El uso de catalizadores heterogéneos podría resolver muchos de los problemas asociados a la fabricación de biodiésel. Así, el empleo de catalizadores heterogéneos podría solventar los problemas de recuperación que presentan los catalizadores homogéneos, con lo que se elimina el inconveniente de los vertidos. Sin embargo, el uso de estos catalizadores es limitado debido su coste, a la baja velocidad de reacción y a la existencia de
10 reacciones no deseadas.

A la vista de la tecnología existente, parece conveniente desarrollar nuevos tipos de catalizadores más versátiles que los hidróxidos alcalinos y más estables que los enzimáticos de tal manera que permitan obtener biodiésel a
15 partir de triglicéridos de bajo coste y por un procedimiento más simple que el procedimiento del hidróxido alcalino. Por ello, la presente invención consiste en un nuevo tipo de catalizador ácido, soluble en la fase oleosa de la mezcla reaccionante, capaz de catalizar la reacción de transesterificación de los triglicéridos con alcoholes de cadena corta, tanto en fase homogénea como
20 heterogénea, en cortos tiempos de reacción y a bajas temperaturas. Con un catalizador de este tipo es posible no solo rebajar los costes de producción actuales, sino también el de las instalaciones, ya que se pueden utilizar materiales más económicos para su fabricación, prescindiendo de calentadores o de materiales resistentes a la corrosión por ácidos a
25 temperaturas elevadas.

El proceso de transesterificación para la obtención de glicerina a partir de aceites, con hidróxidos de metales alcalinos como catalizador, se desarrolló en los años 40 (Trent, W. R. Process of treating fatty glycerides. U.S. Patent
30 No. 2,383,632). Este procedimiento solo es factible si los triglicéridos presentan una cantidad pequeña de ácidos grasos libres (menor del 4%) ya que, en caso contrario, se produce la neutralización del hidróxido por el

ácido graso. Se generaría así un jabón, que actuaría de tensioactivo, que favorecería la formación de emulsiones que pueden inhibir la separación de los productos de reacción. Con este procedimiento el exceso de hidróxido debe ser neutralizado (produciéndose un consumo adicional de ácido) y la glicerina se obtiene en presencia de sales que dificultan su purificación. Esto encarece el proceso, puesto que la venta de la glicerina es un requisito para que el proceso sea económicamente rentable.

Por otra parte, la catálisis ácida de todo el proceso con ácido sulfúrico, o con otros ácidos minerales, no parecía viable debido a que la esterificación de los FFA genera agua dificultando la transesterificación, ya que se reduce la solubilidad de la grasa en la fase polar del metanol y se forman clústers de iones hidronio. La transesterificación en estas condiciones es 4000 veces más lenta que la reacción catalizada por un catalizador básico.

Considerando los problemas de las catálisis alcalina y ácida, la investigación de otros catalizadores o procedimientos se hizo altamente necesaria dada la trascendencia económica del proceso, a causa de los grandes volúmenes de producción que se preveía que llegarían a alcanzar.

En la bibliografía se describen muchos procedimientos que permiten transformar directamente aceites con elevados contenidos en ácidos grasos libres en sus ésteres metílicos: reacción con metanol en condiciones supercríticas, utilización de catalizadores ácidos de Lewis, etc., pero, en general, se requieren temperaturas elevadas, presiones por encima de la atmosférica, tiempos de reacción largos y cantidades grandes de metanol, lo que les hace ser poco atractivos para un proceso industrial.

Parece evidente, que para mejorar la eficiencia de los catalizadores se hace necesario conocer los detalles del mecanismo de la reacción de transesterificación.

Aunque en la bibliografía apenas se encuentra información sobre los mecanismos de las reacciones de transesterificación, se puede conseguir alguna información relacionada con este proceso comparando con las reacciones de hidrólisis de las grasas. Estas reacciones fueron muy estudiadas antes de los años 50, debido al interés que había entonces por obtener jabones. Aunque la aparición de los detergentes hizo perder atractivo a este tema, las conclusiones a las que se llegaron, resumidas a continuación, son un buen punto de partida para el desarrollo de catalizadores para la transesterificación de grasas con metanol:

10

-La reacción de hidrólisis de ésteres que presentan solubilidad parcial en agua puede transcurrir tanto en la fase acuosa como en la fase orgánica.

15

-Si la solubilidad del éster en agua es relativamente elevada y el catalizador ácido es hidrosoluble, la reacción transcurre en la fase acuosa. Se obtienen cinéticas de orden cero en el éster, debido a que su concentración en el agua es constante. Las moléculas de éster consumidas en el proceso de hidrólisis se reponen rápidamente con otras provenientes de la fase orgánica.

20

-Si la solubilidad del éster en agua es muy pequeña (este es el caso de los triglicéridos, que son muy insolubles tanto en agua como en metanol), la velocidad de reacción en la fase acuosa es muy lenta. En este caso, resulta preferible utilizar un catalizador ácido que sea soluble en la grasa. Se obtienen así cinéticas que son de orden uno en el triglicérido y velocidades de reacción razonablemente altas.

25

30

Los catalizadores que se han utilizado para llevar a cabo la reacción de esterificación en la fase orgánica son ácidos sulfónicos con una cadena alquílica larga (Twitchell, E. J. Ind. Eng. Chem. 1917, 194) la cual les da un carácter hidrofóbico y favorece su solubilidad en la fase apolar. Pueden ser de dos tipos: ácidos sulfónicos alifáticos, obtenidos por sulfonación directa

de la grasa con ácido sulfúrico, o bien, ácidos arilsulfónicos obtenidos por alquilación de compuestos aromáticos con ácidos grasos insaturados (oleico es el más popular) en medio ácido, seguida de sulfonación (reactivo de Twitchell). Este tipo de reactivo fue muy popular en los años cuarenta, comercializándose bajo los nombres de Divuslon, Pfeilring (se obtiene por alquilación de naftaleno con aceite de ricino y sulfonación) y Neokontakt. Aunque en las publicaciones originales se sugiere que la función del ácido sulfónico es disolver la grasa en la fase acuosa (o en la interfase), donde sufriría la hidrólisis, se ha demostrado para los reactivos de Twitchell que la reacción de hidrólisis transcurre en la grasa, gracias a la pequeña cantidad de moléculas de agua que se encuentran en su seno. No se conoce con exactitud la estructura de estos catalizadores, tratándose de mezclas complejas de ácidos sulfónicos debido a la aparición de carbocationes.

Las conclusiones extraídas de los estudios de las reacciones de hidrólisis de grasas son extrapolables para la reacción de transesterificación de triglicéridos con metanol. En las reacciones de transesterificación existen también dos fases y la reacción puede transcurrir en cualquiera de las dos. En cualquier caso, la falta de miscibilidad de los reactivos conduce a concentraciones efectivas de reactivos en cada una de las fases menores que las teóricas. Por ello, teniendo en cuenta que la concentración de triglicéridos en el seno del metanol (1:300 mol/mol) es más pequeña que la concentración de metanol en los triglicéridos (0,8:1,0 mol/mol), resulta apropiado buscar catalizadores que promuevan la reacción en la fase apolar. Por esto, parece lógico pensar que los catalizadores tipo Twitchell puedan jugar un papel importante en este tipo de reacciones. Estos reactivos tienen la ventaja de que el agua que se genera en la esterificación de los ácidos grasos libres apenas perjudica la transesterificación debido a que no se disuelve en el triglicérido, que es donde transcurre la reacción.

30

Por todo ello, esta invención se refiere a un compuesto químico de carácter ácido capaz de disolverse en triglicéridos, que tiene actividad catalítica para

la reacción de transesterificación de los triglicéridos, y de esterificación de los ácidos grasos libres, con alcoholes de cadena corta para producir biodiésel

5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Para la síntesis de biodiésel, los compuestos de la presente invención presentan una serie de ventajas respecto a los conocidos en el estado de la técnica:

10

Ventajas por ser catalizador ácido:

15

-En el caso de que en la materia prima (aceites o grasas naturales) existan ácidos grasos libres, no se producen jabones y con ello no se forman emulsiones que dificulten la separación de los componentes de la mezcla resultante.

20

-En el caso de que en la materia prima (aceites o grasas naturales) haya agua, como se trata de un catalizador ácido, la hidrólisis de los ésteres se puede producir y esto podría afectar a la composición de la mezcla reaccionante en el punto de equilibrio de la reacción reversible de transesterificación, pero este problema está mitigado ya que el agua pasa a la fase polar. Por otra parte, este problema se puede minimizar añadiendo un mayor porcentaje de catalizador o de metanol.

25

-La glicerina se obtiene en ausencia de sales.

Ventajas por ser un catalizador soluble en la fase oleosa de la mezcla reaccionante:

30

-La velocidad de transesterificación se incrementa sustancialmente con respecto a la conseguida con ácidos minerales, ya que la reacción transcurre

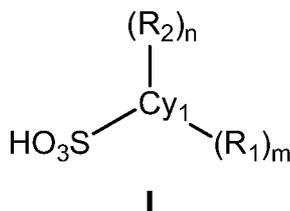
en la fase oleosa de la mezcla de transesterificación, en donde la concentración de metanol es siempre suficiente por tener éste una solubilidad significativa en la fase oleosa. Se evita así el problema de la limitación de velocidad de la reacción, que ocurre cuando se utilizan catalizadores no solubles en la fase oleosa, debido a la lenta velocidad de la transferencia de materia desde la fase oleosa a la alcohólica.

-La presencia de ácidos grasos libres no tiene mucho efecto en la velocidad de transesterificación porque estos catalizadores catalizan la esterificación y la transesterificación y, además, no se forman jabones.

-En el caso de haber agua en la mezcla reaccionante, ésta estará en la fase polar por lo que su influencia en la composición de la mezcla reaccionante, en el punto de equilibrio de la reacción reversible de transesterificación, será mucho menor que en el caso de los ácidos minerales.

-No se forman sales por lo que la separación de la glicerina se simplifica.

Así pues, un aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I:

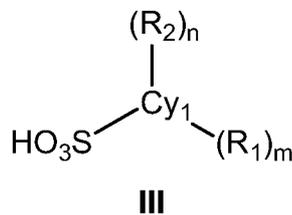


donde:

Cy₁ representa benceno, naftaleno, antraceno o fenantreno;
 cada R₁ independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, donde (C₁₀-C₅₀)alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₃;
 cada R₂ independientemente representa -SO₃H;
 cada R₃ independientemente representa halógeno;
 n representa un valor entre 0 y 4; y

m representa un valor entre 1 y 5,
 con la condición de que cuando Cy_1 representa benceno, n representa 0, m
 representa 1 y R_1 está situado en 4- respecto al grupo $-SO_3H$, entonces R_1
 representa $(C_{10}-C_{50})$ alquilo de cadena ramificada, donde $(C_{10}-C_{50})$ alquilo
 5 está opcionalmente sustituido por uno o más R_3 .

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de
 fórmula III como catalizador, preferiblemente como catalizador en reacciones
 de esterificación o de transesterificación, y más preferiblemente como
 10 catalizador en reacciones de esterificación o de transesterificación en
 procesos de transformación de aceites o grasas en biodiésel:



15 donde:
 Cy_1 representa benceno, naftaleno, antraceno o fenantreno;
 cada R_1 independientemente representa $(C_{10}-C_{50})$ alquilo, donde $(C_{10}-$
 $C_{50})$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_3 ;
 cada R_2 independientemente representa $-SO_3H$;
 20 cada R_3 independientemente representa halógeno;
 n representa un valor entre 0 y 4; y
 m representa un valor entre 1 y 5.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la
 25 obtención de biodiésel mediante la transesterificación de un aceite o grasa
 con un alcohol de cadena corta (C_1-C_6) caracterizado porque el catalizador
 utilizado es un compuesto de fórmula I tal y como se ha descrito
 anteriormente.

En una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el aceite o grasa es de origen natural.

5 En una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el aceite o grasa se puede seleccionar entre un aceite comestible, un aceite no comestible, un aceite residual, una grasa animal, o mezclas de los mismos.

10

En una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el proceso de transesterificación transcurre a temperaturas mayores que 10 °C y menores que 150 °C.

15

En una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el alcohol es butanol o metanol.

20

En una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el alcohol es metanol.

25

En una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque en el proceso la proporción molar inicial de alcohol a aceite o grasa es mayor que 2 y menor que 50.

30

En una realización preferida la presente invención se refiere a un procedimiento tal y como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el porcentaje inicial en moles de catalizador a aceite o grasa es mayor que 1 y menor que 20.

A lo largo de la presente invención, un radical halógeno o su abreviatura halo significa fluoro, cloro, bromo o yodo.

5 El término "(C₁₀-C₅₀)alquilo", como grupo o parte de un grupo, significa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada, saturada o insaturada, es decir, que opcionalmente puede contener uno o más dobles enlaces, que contiene de 10 a 50 átomos de carbono. Preferiblemente, la cadena es ramificada. Ejemplos incluyen, entre otros, los grupos 2-decenilo, undecanilo, 2,3-
10 diundecenilo, 2-metildecenilo, 2,3-dimetildecenilo, 2-metilun-5-decenilo, -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃).

El término "biodiésel" se refiere a un biocombustible líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales,
15 mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación.

La expresión "opcionalmente sustituido por uno o más" significa la posibilidad de un grupo de estar sustituido por uno o más, preferiblemente por 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes, más preferiblemente por 1, 2 ó 3 sustituyentes y
20 aún más preferiblemente por 1 ó 2 sustituyentes, siempre que dicho grupo disponga de suficientes posiciones disponibles susceptibles de ser sustituidas. Si están presentes, dichos sustituyentes pueden ser iguales o diferentes y pueden estar situados sobre cualquier posición disponible.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención.

30 La invención se refiere pues a los compuestos de fórmula I según se han definido anteriormente.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más preferiblemente cada R_1 independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃).

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde Cy_1 se selecciona de benceno.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más preferiblemente cada R_1 independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃); y Cy_1 se selecciona de benceno.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más preferiblemente cada R_1 independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃); y

n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

5 cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más preferiblemente cada R_1 independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃); y

10 m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

Cy₁ se selecciona de benceno; y

15 n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

Cy₁ se selecciona de benceno; y

20 m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

25 n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0;

y

m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

30 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más preferiblemente cada R_1 independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃);

- 5 Cy_1 se selecciona de benceno; y
n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

- 10 cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más preferiblemente cada R_1 independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃);

n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0;

- 15 y
m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

- 20 cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más preferiblemente cada R_1 independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃);

- 25 Cy_1 se selecciona de benceno; y
m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I, donde:

- 30 Cy_1 se selecciona de benceno;

n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0;
 y
 m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

5

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula **I**,
 donde:

cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, preferiblemente
 cada R_1 independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, y más
 10 preferiblemente cada R_1 independientemente representa
 -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃);

Cy₁ se selecciona de benceno;

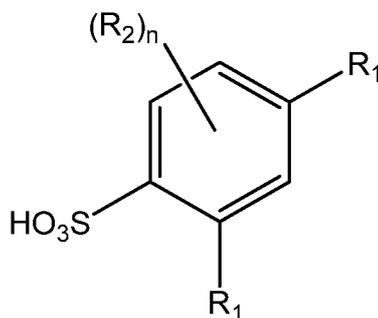
n representa un valor de 0 ó 1, y preferiblemente n representa un valor de 0;
 y

15 m representa un valor de 1 ó 2, y preferiblemente m representa un valor de 1.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula **I**,
 donde:

20 Cy₁ representa benceno; y

es de fórmula **Ila**:



Ila

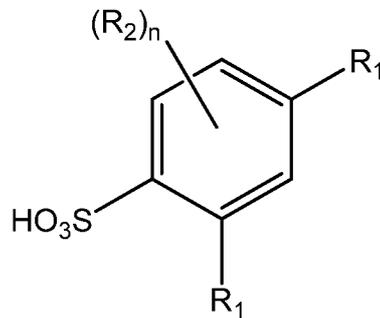
donde:

25 cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, donde (C₁₀-
 C₅₀)alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₃;
 cada R_2 independientemente representa -SO₃H;

cada R_3 independientemente representa halógeno; y
 n representa un valor entre 0 y 1, preferiblemente n representa un valor de 0.

5 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula **I**,
 donde:

Cy_1 representa benceno; y
 es de fórmula **IIa**:

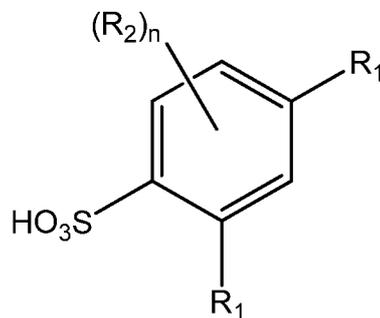


IIa

10 donde:
 cada R_1 independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo;
 cada R_2 independientemente representa -SO₃H; y
 n representa un valor entre 0 y 1, preferiblemente n representa un valor de 0.

15 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula **I**,
 donde:

Cy_1 representa benceno; y
 es de fórmula **IIa**:



IIa

20 donde:

cada R_1 independientemente representa $(C_{15}-C_{40})$ alquilo, preferiblemente cada R_1 independientemente representa $-CH(C_{17}H_{35})(C_{16}H_{33})$ o $-CH(C_{16}H_{33})(C_{16}H_{33})$;

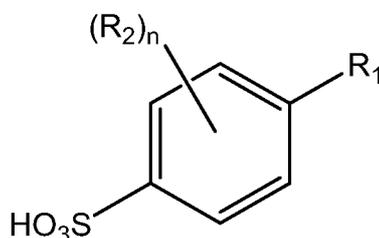
cada R_2 independientemente representa $-SO_3H$; y

5 n representa un valor entre 0 y 1, preferiblemente n representa un valor de 0.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula **I**, donde:

Cy_1 representa benceno; y

10 es de fórmula **IIb**:



IIb

donde:

15 R_1 representa $(C_{10}-C_{50})$ alquilo, donde $(C_{10}-C_{50})$ alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_3 ;

cada R_2 independientemente representa $-SO_3H$;

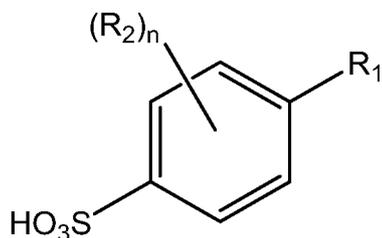
cada R_3 independientemente representa halógeno; y

n representa un valor entre 0 y 1, preferiblemente n representa un valor de 0.

20 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula **I**, donde:

Cy_1 representa benceno; y

es de fórmula **IIb**:



IIb

donde:

R₁ representa (C₁₀-C₅₀)alquilo;

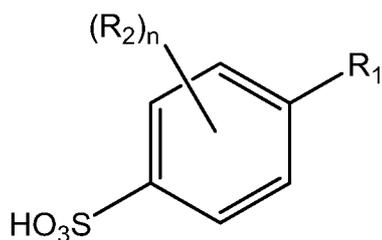
5 cada R₂ independientemente representa -SO₃H; y

n representa un valor entre 0 y 1, preferiblemente n representa un valor de 0.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I,
donde:

10 Cy₁ representa benceno; y

es de fórmula **IIb**:



IIb

donde:

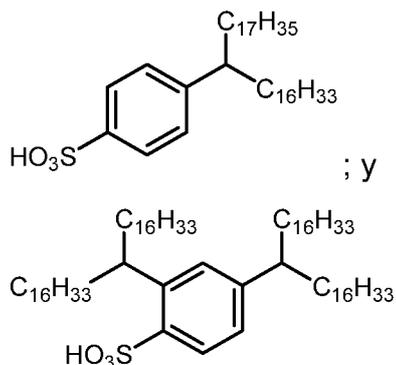
15 R₁ representa (C₁₅-C₄₀)alquilo, preferiblemente R₁ representa
-CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃);

cada R₂ independientemente representa -SO₃H; y

n representa un valor entre 0 y 1, preferiblemente n representa un valor de 0.

20 Asimismo, la presente invención cubre todas las combinaciones posibles de
las realizaciones particulares y preferidas descritas aquí arriba.

En otra realización, la invención se refiere a un compuesto de fórmula I seleccionado de:



5

Los compuestos de la presente invención pueden formar complejos con disolventes en los que se hacen reaccionar o desde los que se hacen precipitar o cristalizar. Estos complejos se conocen como solvatos. Tal como se utiliza aquí, el término solvato se refiere a un complejo de estequiometría variable formado por un soluto (un compuesto de fórmula I) y un disolvente. Ejemplos de disolventes incluyen los disolventes farmacéuticamente aceptables como agua, etanol y similares. Un complejo con agua se conoce como hidrato. Los solvatos de los compuestos de la invención (o sus sales), incluyendo hidratos, quedan incluidos dentro del ámbito de la invención.

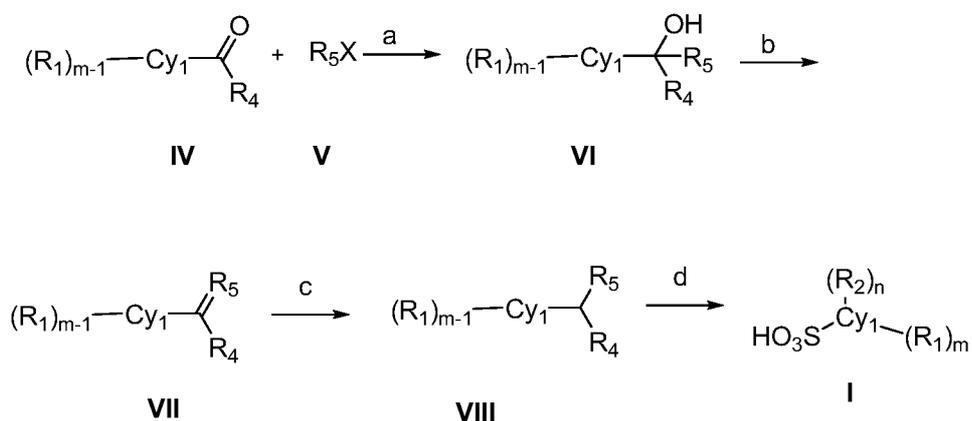
15

Los compuestos de fórmula I pueden existir en diferentes formas físicas, es decir en forma amorfa y formas cristalinas. Asimismo, los compuestos de la presente invención pueden tener la capacidad de cristalizar de más de una forma, una característica que se conoce como polimorfismo. Los polimorfos se pueden diferenciar por varias propiedades físicas bien conocidas por los entendidos en la materia como por ejemplo sus difractogramas de rayos X, puntos de fusión o solubilidad. Todas las formas físicas de los compuestos de fórmula I, incluyendo todas sus formas polimórficas ("polimorfos"), quedan incluidas dentro del ámbito de la presente invención.

25

Los compuestos de fórmula I pueden obtenerse siguiendo los procedimientos descritos a continuación. Como será evidente para un

- experto en la materia, el método preciso utilizado para la preparación de un compuesto dado puede variar en función de su estructura química. Asimismo, en alguno de los procedimientos que se detallan a continuación puede ser necesario o conveniente proteger los grupos reactivos o lábiles mediante grupos protectores convencionales. Tanto la naturaleza de dichos grupos protectores como los procedimientos para su introducción y eliminación son bien conocidos y forman parte del estado de la técnica (véase por ejemplo, Wuts P.G.M y Greene T.W., "Greene's Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley & Sons, 4th edition, 2006).
- Siempre que esté presente algún grupo protector, será necesaria una posterior etapa de desprotección, que se realiza en las condiciones habituales en síntesis orgánica, como las descritas en la referencia mencionada más arriba.
- Excepto que se indique lo contrario, en los métodos que se describen a continuación los significados de los distintos sustituyentes son los significados descritos anteriormente en relación con un compuesto de fórmula I.
- En general, los compuestos de fórmula I se pueden obtener por el método descrito en el esquema 1:



Esquema 1

donde R_1 , R_2 , n y m tienen el significado descrito anteriormente en relación con un compuesto de fórmula **I**, X representa un grupo halógeno y R_4 y R_5 independientemente representan (C_{10} - C_{50})alquilo opcionalmente sustituido por uno o más R_3 (donde R_3 tiene el significado descrito anteriormente en relación con un compuesto de fórmula **I**).

En una primera etapa (etapa a), un compuesto de fórmula **IV** reacciona con un compuesto de fórmula **V** en presencia de magnesio y yodo en un disolvente, preferiblemente éter dietílico para obtener un compuesto de fórmula **VI**.

En una etapa b, un compuesto de fórmula **VI** se transforma en un compuesto de fórmula **VII** en presencia de un ácido, tal como *p*TsOH calentando, preferiblemente a reflujo, y en presencia de un disolvente, tal como tolueno.

En la etapa c, se produce una reducción de un compuesto de fórmula **VII** en presencia de un agente reductor, tal como H_2 , Pd/C, en un disolvente, tal como etanol o tetrahidrofurano, preferiblemente a una temperatura de entre 20 °C y 40 °C obteniéndose un compuesto de fórmula **VIII**.

En la etapa d, un compuesto de fórmula **VIII** reacciona en presencia de un ácido, tal como ácido sulfúrico fumante al 20%, en un disolvente, tal como diclorometano, para obtener un compuesto de fórmula **I**.

Como se ha mencionado anteriormente, la invención describe derivados de ácido sulfónico activos en reacciones de esterificación y de transesterificación que, en consecuencia, pueden catalizar la transformación de aceites y grasas naturales en biodiésel. Particularmente, la invención se refiere a un compuesto de un tamaño y estructura molecular adecuada para ser miscible con los aceites o grasas que forman la fase oleosa en la mezcla reaccionante en las reacciones de transesterificación. Como consecuencia

de que el compuesto sea soluble en la fase oleosa de la mezcla reaccionante, la reacción de transesterificación transcurre mayoritariamente en esta fase y la velocidad de reacción es mucho mayor que en el caso de las transesterificaciones catalizadas con ácidos minerales en las que la reacción transcurre en la fase alcohólica, en cuyo caso la velocidad de reacción está limitada por la velocidad de transferencia de materia del aceite desde la fase oleosa a la fase alcohólica.

Este catalizador es capaz de catalizar esta transesterificación a temperaturas de 60 °C, con un rendimiento próximo al 100%, en menos de 6 horas. El carácter ácido de este catalizador le permite trabajar con materias primas de bajo coste conteniendo un significativo porcentaje de ácidos grasos libres y de agua.

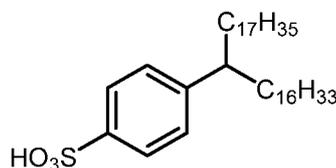
Las siguientes figuras y ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- En la Figura 1 se muestra una comparativa de las conversiones a FAME conseguida con los tres catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis de ácido 4-(tetratriacontano-17-il)bencenosulfónico



Una solución de 1-feniloctadecano-1-ona (26,5 g, 77 mmol) en dietiléter (100 mL) se añadió gota a gota a un reactivo de Grignard preparado a partir de

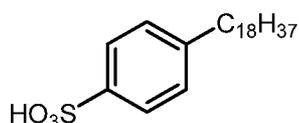
una mezcla de 1-iodohexadecano (2,0 g, 5,7 mmol) y 1-clorohexadecano (27,6 g, 106 mmol) con virutas de magnesio (7,5 g) y un pequeño cristal de yodo en éter (80 mL). Después de la adición, la mezcla reaccionante se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. A continuación la mezcla se trató con hielo y se acidificó con HCl 2M. Se descartó la fase acuosa y la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y el disolvente se evaporó a sequedad. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna con gel de sílice utilizando cloruro de metileno como eluyente, produciendo el correspondiente alcohol 17-feniltetracontan-17-ol, como un sólido blanco (37,4 g, 85 % de rendimiento).

Este alcohol (13,7 g, 24 mmol) y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico (162 mg, 0,94 mmol) se sometieron a reflujo con tolueno (280 mL) hasta que se eliminó todo el agua. La mezcla se lavó con NaHCO₃ acuoso y el tolueno se evaporó a presión reducida. El residuo crudo se purificó mediante cromatografía en columna con hexano como eluyente para producir 11,0 g (83 % yield) del compuesto deshidratado. Este compuesto insaturado (11,0 g, 19,9 mmol) se disolvió en THF (40 mL) y se hidrogenó (4 bar) en presencia de Pd/C (5%) (450 mg) a temperatura ambiente. Después de 12 horas, el catalizador se filtró y se retiró el solvente. La percolación con gel de sílice produjo el esperado hidrocarburo saturado, tetracontan-17-ilbenceno (9,40 g, 85%).

Finalmente se añadió ácido sulfúrico fumante (20% SO₃, 6,8 g) a una solución de tetracontan-17-ilbenceno (9,40 g, 17 mmol) en CH₂Cl₂ (100 mL) seco. Después de agitar 5 minutos, el análisis ¹H NMR de una alícuota reveló que la reacción había finalizado. Se añadió entonces hielo a la mezcla de reacción y se separaron las fases. La capa orgánica se secó sobre celulosa y el solvente se separó a presión reducida para conseguir 10,5 g (98%) del compuesto deseado, como un sólido blanco.

p.f. 33-35°C. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 7,74 (d, J = 8,0 Hz, 2H); 7,16 (d, J = 8,0 Hz, 2H); 2,50 (m, 1H); 1,50 (m, 4H); 1,25 (s, 58H); 0,88 (t, J = 6,6 Hz, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 151,1; 138,7; 128,2; 126,3; 46,3; 36,9; 32,2; 30,0; 29,8; 29,6; 27,8; 22,9; 14,3; IR (nujol): ν = 3409, 2916, 2851, 1735, 1469, 1378, 1150, 1041, 1002 cm^{-1} ; HR-MS: m/z = 679,5065, calculada para $\text{C}_{40}\text{H}_{73}\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}-\text{H}+\text{Na}]+\text{Na}^+$: 679,5070.

Ejemplo 2: Síntesis de ácido 4-octadecilbencenosulfónico



10

En primer lugar se prepara el cloruro de ácido del ácido esteárico para lo cual se refluje ácido esteárico (13,0 g, 45,6 mmol) en cloruro de tionilo (30 mL) hasta que dejen de salir burbujas. Evaporar a presión reducida para obtener el cloruro de ácido (13,8 g, 100%), el cual se hace reaccionar con benceno (30 mL) y AlCl_3 (8,0 g, 60 mmol) a 0 °C. Después se añade sobre una disolución 1:1 $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$. El compuesto, 1-feniloctadecano-1-ona, se purifica por cromatografía sobre gel de sílice con hexano y cloruro de metileno.

20

En el siguiente paso, se refluje durante 10 minutos la cetona obtenida (2,0 g, 5,8 mmol) con Zn (6,0 g, 91,7 mmol), en presencia de ácido metanosulfónico (10 mL) y ácido acético (10 mL). A continuación, si quedan restos del doble enlace, puede ser necesario añadir ácido metacloroperbenzoico en cloruro de metileno para generar el epóxido, y llevar a cabo la purificación por cromatografía en gel de sílice con hexano. Se obtiene así octadecilbenceno (1.5 g, 70 %).

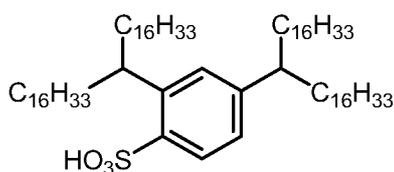
25

En el último paso, se añade ácido sulfúrico fumante (20 % SO_3 , 6,7 g) sobre una disolución de octadecilbenceno (5.6 g, 16.9 mmol) en cloruro de

30

metileno seco (50 mL). Posteriormente se añade hielo, se separa la fase orgánica y se seca con papel. Por último se evapora a presión reducida la fase orgánica obteniendo el compuesto deseado (6,8 g, 98 %).

5 Ejemplo 3: Síntesis de ácido 2,4-di(tritriacontan-17-il)bencenosulfónico



Una disolución de isoftalato de dimetilo (3,9 g, 20,2 mmol) en dietiléter (30 mL) se añadió gota a gota a un reactivo de Grignard preparado a partir de una mezcla de 1-iodohexadecano (2,1 g, 6 mmol) y 1-clorohexadecano (28,4, 109 mmol), virutas de magnesio (8.0 g) y un pequeño cristal de yodo en éter (80 mL). Después de la adición, la mezcla resultante se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se trabajó de la misma manera que en el caso del ejemplo 1, produciendo el correspondiente diol 17, 17'-(1,3-fenilén)ditritriacontan-17-ol (19,0 g, 89 %).

Este diol (17,0 g, 16,5 mmol) se deshidrató con ácido *p*-toluensulfónico a reflujo en tolueno, siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, generando el hidrocarburo insaturado (16,0 g, 96 %). La hidrogenación de este compuesto (7,0 g, 7,0 mmol) se llevó a cabo en THF (40 mL) con una presión de hidrógeno de 4 bares a 40 °C con Pd/C (5 %) (500 mg) en 12 horas. El catalizador se separó por filtración, el disolvente se evaporó y el residuo se purificó por percolación a través de una columna de sílica gel (hexano como eluyente) para producir el hidrocarburo saturado, 1,3-di(tritriacontan-17-il)benceno (6,1 g, 86 %).

La sulfonación de este compuesto (6,1 g, 6 mmol) se llevó a cabo en las condiciones descritas previamente en el ejemplo 1, produciendo el compuesto esperado (6,2 g, 96 %) como un sólido blanco.

5 p.f. 79-80°C. ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 7,85 (d, J = 8,4 Hz, 2H); 7,14 (s, 1H); 7,00 (d, J = 8,4 Hz, 2H); 2,51 (m, 2H); 1,60 (m, 8H); 1,25 (s, 112H); 0,88 (t, J = 6,4 Hz, 12H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 151,8; 146,5; 135,7; 128,2; 127,7; 124,9; 50,9; 46,2; 40,6; 37,1; 36,9; 32,2; 30,4; 30,0; 29,9; 29,6; 27,8; 27,6; 22,9; 14,3; IR (nujol): ν = 3403, 2916, 2365, 1599, 1456, 1378,
10 1314, 1164, 1074, 1002, 892, 710 cm^{-1} ; HR-MS: m/z =1128,0108, calculado para $\text{C}_{72}\text{H}_{138}\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}-\text{H}+\text{Na}]^+\text{Na}^+$: 1128,0078.

Ejemplo 4: Aplicación del catalizador en la síntesis de biodiésel

15 Se ha estudiado el efecto de algunas variables de operación en el rendimiento de la reacción. Se ha utilizado como triglicérido aceite de girasol comestible comercial y como alcohol metanol con una pureza superior al 99,8%. El catalizador empleado corresponde al compuesto sintetizado en el ejemplo 1.

20

Los experimentos se han realizado con diferentes valores de las siguientes condiciones de operación: temperaturas desde 40 a 80 °C, la relación molar inicial entre metanol y triglicérido ha variado desde 1,24 al 24,76 y el porcentaje en moles de catalizador del 1 al 11% con respecto al triglicérido.

25

Las reacciones de transesterificación se han realizado en viales cerrados de 20 ml agitados y termostatados en los que siempre se partió de 5 gramos de aceite y las proporciones correspondientes de catalizador y metanol fueron según la tabla de experimentos (Tabla 1) en la que se recoge también en la
30 última columna la conversión a éster metílico de ácido graso (Fat acid methyl ester, FAME)

Valores codificados			Valores Reales			Conversión FAME, % 7 horas
Tempe- ratura	Meta- nol	Catali- zador	Tempe- ratura °C	Metanol (mol por cada mol de aceite)	Catalizador (% molar respecto al aceite)	
0	1,68	0	50	24,76	6	60
-1	1	1	40	20	9	48
0	0	0	50	13	6	64
1	1	-1	60	20	3	79
-1,68	0	0	33,2	13	6	25
-1	-1	-1	40	6	3	20
0	0	0	50	13	6	60
1	1	1	60	20	9	89
1	-1	-1	60	6	3	62
0	0	1,68	50	13	11,04	86
-1	1	-1	40	20	3	19
0	-1,68	0	50	1,24	6	39
0	0	-1,68	50	13	0,96	11
0	0	0	50	13	6	66
1	-1	1	60	6	9	88
1,68	0	0	66,8	13	6	94
0	0	0	50	13	6	61
-1	-1	1	40	6	9	60
0	0	0	50	13	6	61

Tabla 1

En la tabla 1 se puede comprobar que con el catalizador del ejemplo 1 se pueden alcanzar rendimientos superiores al 90% a aproximadamente 67 °C en 7 horas.

Las muestras se han analizado mediante ¹H RMN.

5

Se han sometido estos resultados a regresión lineal múltiple y se ha obtenido el siguiente modelo que permite predecir la conversión en función de los valores codificados de las variables de operación.

10
$$\text{FAME} = 33,1 + 16,3 \cdot T + 12,13 \cdot \text{Cat} + 4,0 \cdot T \cdot \text{Cat}$$

Siendo FAME el porcentaje de conversión a biodiésel, y T y Cat los valores, en unidades codificadas según la Tabla 1, de la temperatura y del porcentaje en moles de catalizador con respecto al aceite respectivamente.

15

Ejemplo 5: Conversiones a FAME

En la Figura 1 se muestra una comparativa de las conversiones a FAME conseguida con los tres catalizadores de los ejemplos 1, 2 y 3 cuya síntesis se ha descrito anteriormente. La proporción de metanol a triglicérido fue 6/1 y la temperatura 60 °C.

20

REIVINDICACIONES

1.- Compuesto de fórmula I:



donde:

Cy₁ representa benceno, naftaleno, antraceno o fenantreno;

10 cada R₁ independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, donde (C₁₀-C₅₀)alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₃;

cada R₂ independientemente representa -SO₃H;

cada R₃ independientemente representa halógeno;

n representa un valor entre 0 y 4; y

m representa un valor entre 1 y 5,

15 con la condición de que cuando Cy₁ representa benceno, n representa 0, m representa 1 y R₁ está situado en 4- respecto al grupo -SO₃H, entonces R₁ representa (C₁₀-C₅₀)alquilo de cadena ramificada, donde (C₁₀-C₅₀)alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₃.

20 2.- Un compuesto según la reivindicación 1, donde cada R₁ independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo.

3.- Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde cada R₁ independientemente representa (C₁₅-C₄₀)alquilo.

25

4.- Un compuesto según la reivindicación 3, donde cada R₁ independientemente representa -CH(C₁₇H₃₅)(C₁₆H₃₃) o -CH(C₁₆H₃₃)(C₁₆H₃₃).

5.- Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde Cy₁ se selecciona de benceno.

30

6.- Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde n representa un valor de 0 ó 1.

5 7.- Un compuesto según la reivindicación 6, donde n representa un valor de 0.

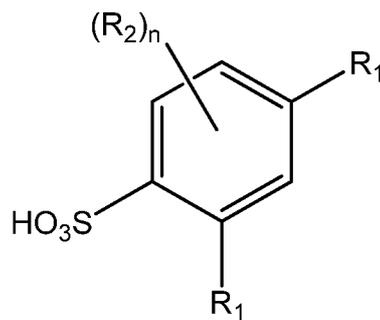
8.- Un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde m representa un valor de 1 ó 2.

10

9.- Un compuesto según la reivindicación 8, donde m representa un valor de 1.

10.- Un compuesto según la reivindicación 1, donde:

15 Cy_1 representa benceno; y
es de fórmula **IIa**:



IIa

donde:

20 cada R₁ independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, donde (C₁₀-C₅₀)alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₃;

cada R₂ independientemente representa -SO₃H;

cada R₃ independientemente representa halógeno; y

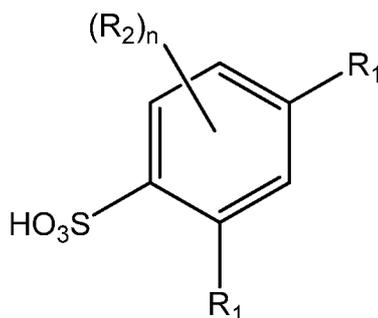
n representa un valor entre 0 y 1.

25

11.- Un compuesto según la reivindicación 10, donde:

Cy_1 representa benceno; y

es de fórmula **Ila**:



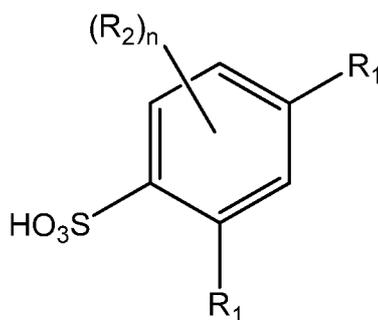
Ila

donde:

- 5 cada R_1 independientemente representa $(C_{10}-C_{50})$ alquilo;
 cada R_2 independientemente representa $-SO_3H$; y
 n representa un valor entre 0 y 1.

12.- Un compuesto según la reivindicación 11, donde:

- 10 Cy_1 representa benceno; y
 es de fórmula **Ila**:



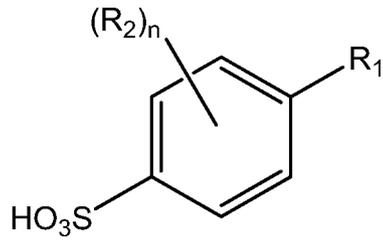
Ila

donde:

- 15 cada R_1 independientemente representa $(C_{15}-C_{40})$ alquilo;
 cada R_2 independientemente representa $-SO_3H$; y
 n representa un valor entre 0 y 1.

13.- Un compuesto según la reivindicación 1, donde:

- 20 Cy_1 representa benceno; y
 es de fórmula **Ilb**:



IIb

donde:

5 R_1 representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, donde (C₁₀-C₅₀)alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R_3 ;

cada R_2 independientemente representa -SO₃H;

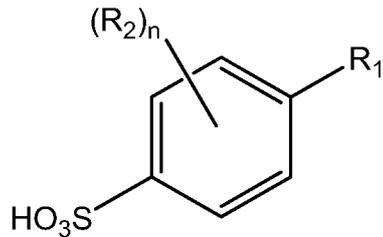
cada R_3 independientemente representa halógeno; y

n representa un valor entre 0 y 1.

10 14.- Un compuesto según la reivindicación 13, donde:

Cy₁ representa benceno; y

es de fórmula **IIb**:



IIb

15 donde:

R_1 representa (C₁₀-C₅₀)alquilo;

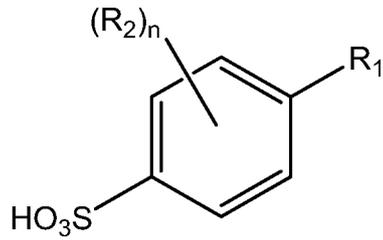
cada R_2 independientemente representa -SO₃H; y

n representa un valor entre 0 y 1.

20 15.- Un compuesto según la reivindicación 14, donde:

Cy₁ representa benceno; y

es de fórmula **IIb**:



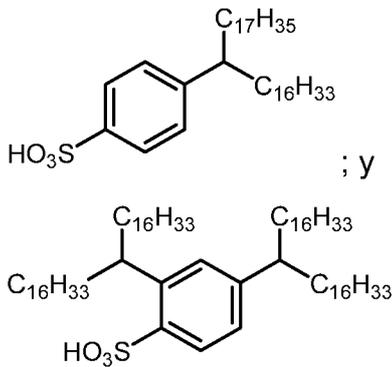
IIb

donde:

R₁ representa (C₁₅-C₄₀)alquilo;

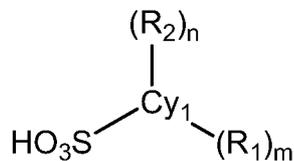
- 5 cada R₂ independientemente representa -SO₃H; y
n representa un valor entre 0 y 1.

16.- Un compuesto según la reivindicación 1, seleccionado de:



10

17.- Uso de un compuesto de fórmula **III** como catalizador:



III

15

donde:

Cy₁ representa benceno, naftaleno, antraceno o fenantreno;

cada R₁ independientemente representa (C₁₀-C₅₀)alquilo, donde (C₁₀-C₅₀)alquilo está opcionalmente sustituido por uno o más R₃;

cada R_2 independientemente representa $-SO_3H$;
cada R_3 independientemente representa halógeno;
n representa un valor entre 0 y 4; y
m representa un valor entre 1 y 5.

5

18.- Uso del compuesto según la reivindicación 17, como catalizador en reacciones de esterificación o de transesterificación.

10 19.-Uso del compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 17 ó 18, como catalizador en procesos de transformación de aceites o grasas en biodiésel.

15 20.- Procedimiento para la obtención de biodiésel mediante la transesterificación de un aceite o grasa con un alcohol de cadena corta (C_1 - C_6), caracterizado porque el catalizador utilizado es un compuesto descrito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

20 21.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el aceite o grasa es de origen natural.

25 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado porque el aceite o grasa se puede seleccionar entre un aceite comestible, un aceite no comestible, un aceite residual, una grasa animal, o mezclas de los mismos.

23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque el proceso de transesterificación transcurre a temperaturas mayores que $10\text{ }^\circ\text{C}$ y menores que $150\text{ }^\circ\text{C}$.

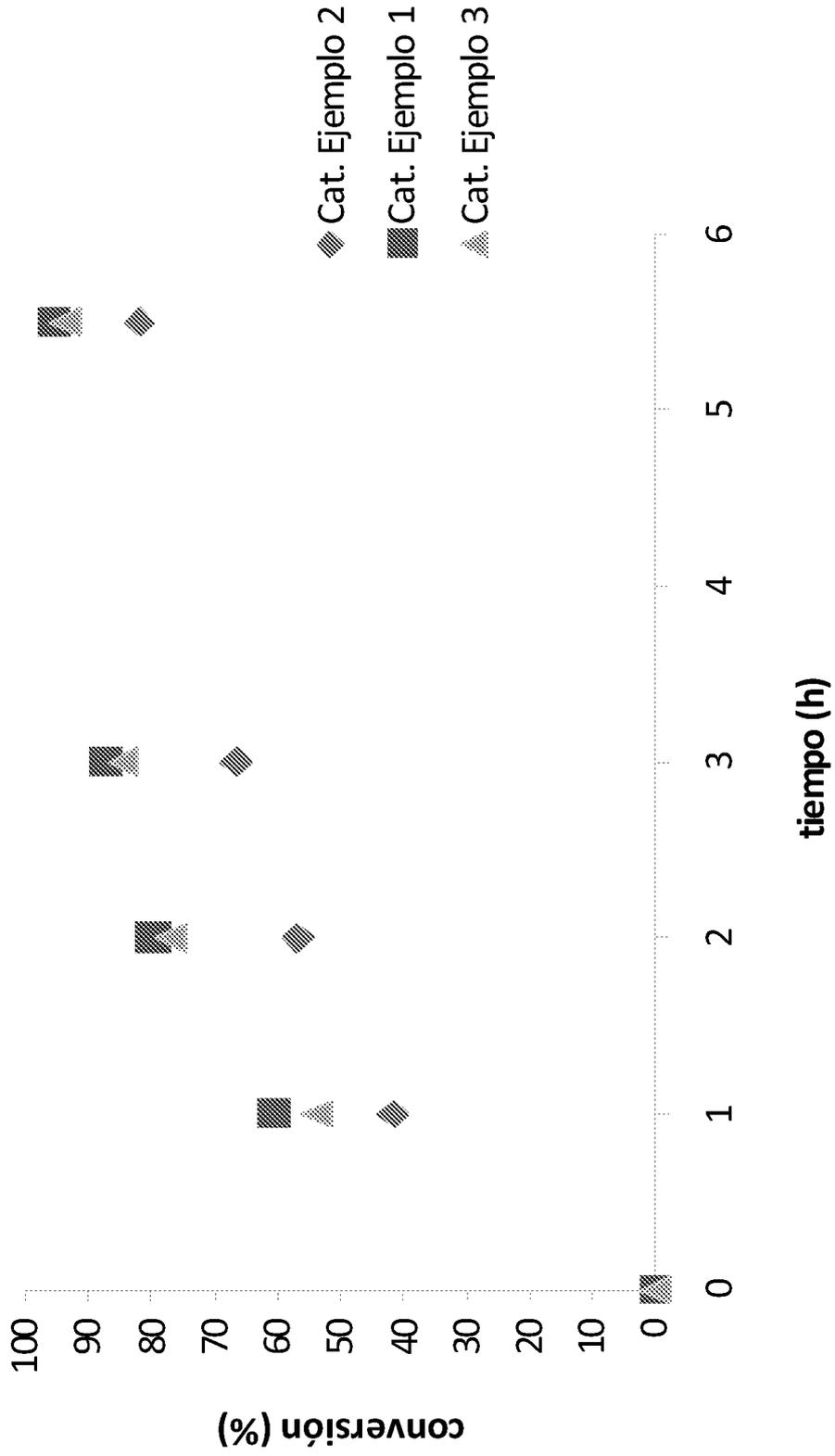


FIGURA 1



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130945

②② Fecha de presentación de la solicitud: 07.06.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	Base de datos Registry [recuperado el 03.09.2012]. STN International, Columbus, Ohio (EEUU). Compuesto con RN 1246397-47-6. Fecha de entrada en Registry 10.10.2010.	1-3,5-9,13-15
X	Base de datos Registry [recuperado el 03.09.2012]. STN International, Columbus, Ohio (EEUU). Compuesto con RN 365453-14-1. Fecha de entrada en Registry 30.10.2001.	1-3,5-8,10-12
X	US 5536424 A (DELFORT BRUNO et al.) 16.07.1996. columna 1, líneas 1-13; columna 2, líneas 5-25.	1-3,5-8,10-12
X	US 7464580 B2 (OAKLAND UNIVERSITY) 16.12.2008. figura 1; reivindicaciones 1-3.	1,2,5-9,13-14
X	US 1170468 A (TWITCHELL ERNST) 01.02.1916. columna 1, líneas 9-13,53-55.	1-3,6-9,17
X	US 4695411 A (STERN ROBERT et al.) 22.09.1987. columna 2, líneas 45-58; columna 3, líneas 1-57.	17-23
X	"Sulfonic acids". Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. [En línea], 18.04.2010 [recuperado el 03.09.2012]. Recuperado de Internet < http://es.scribd.com/doc/30122688/Sulfonic-Acids >. Ver apartado 10.1, párrafo 2, figuras 11 y 12.	17,18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
13.09.2012

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C309/28 (2006.01)

B01J31/02 (2006.01)

C11C3/00 (2006.01)

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

C07C, B01J, 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, XPESP, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 13.09.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 4,16	SI
	Reivindicaciones 1-3, 5-15, 17-23	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 4,16	SI
	Reivindicaciones 1-3, 5-15, 17-23	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	Base de datos Registry [recuperado el 03.09.2012]. STN International, Columbus, Ohio (EEUU). Compuesto con RN 1246397-47-6.	10.10.2001
D02	Base de datos Registry [recuperado el 03.09.2012]. STN International, Columbus, Ohio (EEUU). Compuesto con RN 365453-14-1.	30.10.2001
D03	US 5536424 A (DELFORT BRUNO et al.)	16.07.1996
D04	US 7464580 B2 (OAKLAND UNIVERSITY)	16.12.2008
D05	US 1170468 A (TWITCHELL ERNST)	01.02.1916
D06	US 4695411 A (STERN ROBERT et al.)	22.09.1987

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

La solicitud se refiere a ácidos sulfónicos aromáticos de fórmula general I, al uso de ácidos sulfónicos de fórmula general III como catalizadores y a un procedimiento para la obtención de biodiesel mediante la transesterificación de aceites o grasas en el que se utiliza como catalizador un compuesto de fórmula general I o III.

Los documentos D01 y D02 divulgan ácidos bencensulfónicos sustituidos en para por una cadena alquílica ramificada de 38 C y 24C respectivamente, compuestos cuya fórmula es concordante con la de los compuestos I y IIb definidos en la solicitud cuando n=0 (Resumen).

La invención definida en las reivindicaciones 1-3, 5-9 y 13-15 se encuentra recogida en cualquiera de los documentos D01 y D02, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D03 divulga ácidos bencensulfónicos que presentan dos sustituyentes R1 y R2. Entre otras posibilidades los sustituyentes R1 y R2 pueden ser cadenas alquílicas ramificadas de 8-36 C, concordando así con las fórmulas generales I y IIa definidas en la solicitud. Dichos compuestos se utilizan como aditivos de fuel o para la preparación de productos coloidales (columna 1, líneas 1-13; columna 2, líneas 5-25).

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1-3, 5-8 y 10-12 carece de novedad a la vista de dicho documento.

El documento D04 divulga el ácido dodecilbencen sulfónico, compuestos cuya fórmula es concordante con la de los compuestos I y IIb definidos en las reivindicaciones 1 y 13 cuando n es 0 y R1 es una cadena alquílica ramificada (Figura 1; reivindicaciones 1-3).

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1,2, 5-9 y 13-14 carece de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D05 divulga el ácido naftalenesteáero sulfónico, cuya fórmula es concordante con la de los compuestos de fórmula general I y III definidos en las reivindicaciones 1 y 17 cuando el grupo Cy1 es un naftaleno, n representa 0, m representa 1 y el grupo R1 es una cadena alquílica de 18C. Dicho compuesto se utiliza como catalizador en reacciones de hidrólisis de grasas para la obtención de glicerina y ácidos grasos (columna 1, líneas 9-13 y 53-55).

La invención tal y como se encuentra definida en las reivindicaciones 1-3, 6-9 y 17 de la solicitud carece de novedad a la vista de dicho documento D05 (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D06 divulga el uso de ácidos dodecilbencen y diodecilbencen-sulfónicos (compuesto concordante con la fórmula general III definida en la solicitud) como catalizadores para llevar a cabo la reacción de transesterificación de aceites o grasas de origen vegetal o animal con monoalcoholes de 1-5C. La reacción de transesterificación transcurre a una temperatura de 80-130° C (columna 2, líneas 45-58; columna 3, líneas 1-57).

Por lo tanto, la invención tal y como se encuentra definida en las reivindicaciones 17-23 de la solicitud carece de novedad a la vista de dicho documento D06 (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D07 divulga el uso de los reactivos Twitchell (compuestos concordantes con la formula general III definida en la reivindicación 17 de la solicitud) como catalizadores en reacciones de esterificación (apartado 10.1, párrafo 2, figuras 11 y 12).

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 17 y 18 carece de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

En relación a las reivindicaciones 4 y 16, no se han encontrado en el estado de la técnica documentos que divulguen o dirijan al experto en la materia hacia ácidos sulfónicos de formula general I en los que los sustituyentes R1 sean un grupo ramificado $\text{CH}(\text{C}_{17}\text{H}_{35})(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$ o $\text{CH}(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$, donde dichas cadenas ramificadas confieren a los ácidos sulfónicos una determinada lipofilia, actuando como catalizadores de las reacciones de transesterificación con rendimientos próximos al 100% y en tiempos de reacción cortos.

Por lo tanto la invención definida en las reivindicaciones 4 y 16 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).