

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 023**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

C07C 67/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2012 PCT/IN2012/000092**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO12111023**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 12710563 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2020 EP 2675879**

54 Título: **Proceso mejorado de preparación de ésteres alquílicos de ácido graso (biodiésel) a partir de aceites de triglicéridos usando catalizadores básicos sólidos ecológicos**

30 Prioridad:

14.02.2011 IN 371DE2011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.12.2020

73 Titular/es:

COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH AN INDIAN REGISTERED BODY INCORPORATED UNDER THE REGISTRATION OF SOCIETIES ACT (ACT XXI OF 1860) (100.0%) Anusandhan Bhawan, 2 Rafi Marg New Delhi 110 001, IN

72 Inventor/es:

SRINIVASAN, KANNAN; SANKARANARAYANAN, SIVASHUNMUGAM y ANTONYRAJ, CHURCHIL, ANGEL

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 800 023 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso mejorado de preparación de ésteres alquílicos de ácido graso (biodiésel) a partir de aceites de triglicéridos usando catalizadores básicos sólidos ecológicos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un proceso mejorado de preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos (comúnmente denominados biodiésel de FFAE) a partir de aceite de triglicéridos y, más en particular, se refiere a la preparación de FAME usando un catalizador básico sólido heterogéneo reutilizable a temperatura moderada y presión atmosférica ambiente. A diferencia de los procedimientos conocidos hasta la fecha, el catalizador y los productos son fácilmente separables por procesos físicos simples. Además, el catalizador usado es ecológico y no produce ningún subproducto peligroso.

Antecedentes de la invención

15 Debido al agotamiento de los combustibles fósiles de petróleo y sus efectos contaminantes ambientales asociados, la investigación ha sido centrada recientemente en combustibles verdes renovables ecológicos alternativos derivados de plantas. El biodiésel es una de esas alternativas para los combustibles diésel que es un combustible renovable no tóxico, ecológico y biodegradable. El biodiésel puede ser preparado a partir de aceites vegetales (o) grasas animales (o) aceites cocidos que están compuestos en gran parte de triglicéridos por ácidos grasos C₁₄-C₂₀.

20 Hace un siglo, Rudolf Diesel probó directamente el aceite de maní como combustible de transporte antes de que los combustibles de petróleo entraran al mercado. En el artículo titulado "Biodiesel production: a review1" de Fangrui Ma *et al.* in *Bioresource Technology*, 70 (1999) 1-15, son discutidos los inconvenientes de los triglicéridos como combustibles directos. Ha sido informado que algunos procedimientos de modificación tal como mezcla, microemulsión, craqueo térmico (pirólisis) y transesterificación (alcoholólisis) son necesarios para convertir los aceites en combustibles de transporte. En comparación con otros procesos, la transesterificación tiene muchas ventajas y es usada comúnmente para la producción de biodiésel. La transesterificación de triglicéridos con alcoholes de cadena corta proporciona biodiésel. Normalmente es usado metanol debido a su alta velocidad de reacción, bajo costo y abundante disponibilidad. En el documento titulado "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters" de Gerhard Knothe in *Fuel Processing Technology*, 86 (2005) 1059-1070, son discutidas las variaciones en las propiedades de diferentes ésteres alquílicos de ácido graso. Es sugerido que los ésteres isopropílicos tienen mejores propiedades de combustible que los ésteres metílicos; pero el costo del isopropanol es la principal desventaja en comparación con el metanol. La reacción de transesterificación generalmente es llevada a cabo usando condiciones de ácidos (o) bases (o) catalizadores enzimáticos (o) alcohol supercrítico. De acuerdo con el documento titulado "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils" de Hideki Fukuda *et al.* in *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 92, No. 5 (2001) 405-416, la transesterificación catalizada por ácido tiene una velocidad de reacción lenta. La catálisis enzimática consume mucho tiempo y es de costo más alto que con álcali y sus actividades son relativamente bajas. El uso de metanol supercrítico requiere una alta temperatura mayor que 350 °C, alta presión de 45 MPa y alta cantidad de metanol en condiciones libres de catalizador. Sobre la base de este conocimiento, la transesterificación catalizada con base es considerada adecuada para procedimientos industriales.

35 Actualmente, en la industria son usados catalizadores básicos homogéneos tal como NaOH y KOH para la producción de biodiésel. En el artículo titulado "Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis" de Dae-Won Lee *et al.* in *Catalysis Surveys from Asia*, 13 (2009) 63-77, son discutidos los inconvenientes de los catalizadores homogéneos tal como corrosión, recuperación del catalizador y limitación en proceso continuo. Además, también han sido informados los obstáculos/problemas, tal como la alta temperatura de reacción (100-250 °C), cantidad de catalizador (3-10% en peso), relación de metanol:aceite (10: 1-25: 1) mientras son usados catalizadores heterogéneos.

40 Los hidróxidos de capa doble (LDH; de otro modo denominados materiales de tipo hidrotalcita [tipo HT]) tanto en sus formas sintetizadas como tratadas con calor son clasificados como catalizadores básicos heterogéneos y pueden ser usados para diversas reacciones catalizadas por base debido a su alcalinidad adaptable. Hay varios informes que usan LDH tratados con calor como catalizadores para la producción de biodiésel.

45 El documento titulado "Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis" de David G. Cantrell *et al.* en *Applied Catalysis A: General*, 287 (2005) 183-190, revela la síntesis de biodiésel a partir de tributirato de glicerilo con metanol. Los autores informaron tanto la conversión de tributirato de glicerilo como los rendimientos de butanoato de metilo, diglicéridos y monoglicéridos. Ha sido concluido con que, en comparación con MgO, los óxidos derivados de las hidrotalcitas de MgAl tienen una mayor actividad para esta reacción. Sin embargo, la calcinación de hidrotalcita (HT) bajo flujo de nitrógeno y el uso de una gran cantidad de metanol son los principales inconvenientes de este informe.

55 El documento titulado "Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil" de Wenlei Xie *et al.* in *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 24-32, informa un rendimiento de 67% de biodiésel con una relación de metanol:aceite de 15: 1 en 9 h con 7,5% en peso de catalizador en condiciones de reflujo. Los

inconvenientes de este procedimiento son una alta relación de metanol:aceite, tiempo de reacción más prolongado, rendimiento relativamente menor de biodiésel y que no permiten la reutilización del catalizador.

El documento titulado "Biodiesel production from soybean oil using calcined Li-Al layered double hydroxides catalysts" de J. Link Shumaker *et al.* in *Catalysis Letters*, Vol,115, No,1-2 (2007) 56-61, informa > 80% de rendimiento de biodiésel usando una relación 15: 1 de metanol:aceite y 3% en peso de catalizador a una temperatura de reflujo en 1 h. En la presente, nuevamente, el rendimiento es menor incluso con una alta relación de metanol:aceite y usando litio más costoso.

En el documento titulado "Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts" de Yijun Liu *et al.* en *Applied Catalysis A: General*, 331 (2007) 138-148, es discutida la catálisis de catalizadores tipo HT calcinados y rehidratados para la síntesis de biodiésel a partir de grasas de aves de corral. Es informada una conversión máxima de 93% a 120 °C con una relación de metanol:aceite 30: 1 y 10% en peso de catalizador en 8 h. Los principales inconvenientes son las variables intensas del procedimiento, tal como calentamiento en condiciones inertes, alta temperatura de reacción, alta cantidad de catalizador y tiempo más prolongado.

En el documento titulado "Transesterification Catalysts from Iron Doped Hydrotalcite-like Precursors: Solid Bases for Biodiesel Production" por Gerald S. Macala *et al.* en *Catalysis Letters*, 122 (2008) 205-209, es discutida la transesterificación de la triacetina así como aceite de haba de soja con materiales tipo HT dopados. La hidrotalcita dopada con Fe 10% dio 38% de rendimiento de biodiésel después de 1 h a 80 °C y 1% en peso de catalizador para el aceite de haba de soja. Su principal inconveniente es la escasa actividad del catalizador regenerado.

El documento titulado "Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts" por J. Link Shumaker *et al.* in *Applied Catalysis B: Environmental*, 82 (2008) 120-130, informa la síntesis de biodiésel a partir de tributirato de glicerilo y aceite de haba de soja con metanol sobre diferentes óxidos derivados de LDH. Los autores usaron una alta relación de metanol:aceite de 15: 1 con los óxidos Mg-Al, Mg-Fe y Li-Al a temperatura de reflujo y entre sí los óxidos de Li-Al mostraron una mejor actividad que otros óxidos. Pero la poca estabilidad de estos catalizadores es un inconveniente importante para su empleo en operaciones industriales.

El documento titulado "Metal-Loaded MgAl Oxides for Transesterification of Glycerol Tributyrates and Palm Oil" de Tittabut *et al.* in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2008) 2176-2181, informa la transesterificación de tributirato de glicerilo y aceite de palma con metanol. Es informado un contenido de éster de 96% y un rendimiento de 87% de biodiésel con una relación molar de metanol:aceite de 45:1 a 100 °C, 8% en peso de catalizador y 9 h de tiempo de reacción para la hidrotalcita de MgAl cargada con K. El principal inconveniente de este procedimiento es el mayor tiempo necesario para la calcinación (35 h). Los autores informaron que la recalcinación seguida de la recarga del metal es la forma de hacer el experimento de reciclado, una operación de varias etapas que requiere mucha energía.

El documento titulado "MgCoAl-LDH derived heterogeneous catalysts for the ethanol transesterification of canola oil to biodiesel" de Eugena Li *et al.* in *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (2009) 42-49, informa la transesterificación de etanol del aceite de canola con MgCoAl calcinado y LDH que contienen MgCoAl. Es informado un rendimiento máximo de 96-97% a 200 °C usando una relación de 16:1 de etanol: aceite en 5 h. La alta temperatura y la relación molar de alcohol:aceite son sus desventajas.

El documento titulado "Transesterification of Rice Bran Oil with Methanol Catalyzed by Mg(Al)La Hydrotalcites and Metal/MgAl Oxides" de Pacharaporn Chuayplod *et al.* en *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (2009) 4177-4183, informó un proceso catalizado en dos etapas, tal como la esterificación y la transesterificación posterior debido al alto contenido de FFA en el aceite de salvado de arroz. Los autores informaron un contenido de éster de 97% y un rendimiento de 78% para el producto con hidrotalcita MgAlLa rehidratada a 100 °C, relación de metanol:aceite 30: 1, 7.5% en peso de catalizador y tiempo de reacción de 9 h. Su principal inconveniente es el tiempo necesario para la preparación de óxido de Mg (Al) La (35 h) y la rehidratación bajo nitrógeno durante 24 h. Durante la reutilización es observada una drástica disminución en el rendimiento de biodiésel en comparación con el catalizador original. Con el fin de obtener los buenos resultados, los autores sugirieron el requisito de una recalcinación prolongada seguida de un proceso de rehidratación antes de cada ciclo.

El documento titulado "Biodiesel Production from Waste Oil Using Mg-Al Layered Double Hydroxide Catalysts" de A. Brito *et al.* in *Energy Fuels*, 23 (2009) 2952-2958, informa la producción de biodiésel a partir de aceite de girasol y aceite residual. Los autores informaron el alto rendimiento en el intervalo de temperatura de 120-160 °C, relación de metanol:aceite de 24: 1, 6% en peso de catalizador y 6 h de tiempo de reacción. Su principal inconveniente son las variables de procedimiento intensas.

El documento titulado "Synthesis, characterization, and activity in transesterification of mesoporous Mg-Al mixed- metal oxides" por Jonggol Tantirungrotechai *et al.* in *Microporous and Mesoporous Materials*, 128 (2010) 41-47, informa la transesterificación de la soja usando algunas series de óxidos mixtos de MgAl impregnado de metal. Los autores informaron > 90% de rendimiento de biodiésel con una relación de metanol:aceite de 20:1 a 70 °C, 5% en peso de catalizador y el tiempo de reacción de 8 h. Sus principales inconvenientes son la complicada síntesis del material y la alta cantidad de metanol. Los autores han usado un alto flujo de oxígeno para la calcinación y han realizado un secado

durante la noche antes del uso. Además, no se aborda la reciclabilidad de los catalizadores.

- En el documento titulado "Base Catalysts Derived from Hydrocalumite for the Transesterification of Sunflower Oil" de Maria Jose Campos-Molina *et al.* in *Energy Fuels*, 24 (2010) 979-984", es discutida la catálisis de la hidrocalumita calcinada para la producción de biodiésel. Los autores informaron el rendimiento de 97% de biodiésel con una relación de metanol:aceite 12: 1 a 60 °C, 1% en peso de catalizador y el tiempo de reacción de 3 h. Los principales inconvenientes son la síntesis de materiales que requieren muchos recursos (uso de etanol), periodo de activación más largo (13 h) y la necesidad de preactivación en atmósfera inerte, condiciones de reacción exigentes del procedimiento (condiciones inertes, relación de metanol:aceite alta) y no reutilizables para múltiples ciclos (se podrían usar solo durante dos ciclos después de los cuales no se pudo recuperar el catalizador).
- 5 El documento titulado "Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst" de Lijing Gao *et al.* in *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 1283-1288 informa la producción de biodiésel a partir de aceite de palma usando catalizador KF/Ca-Al. El rendimiento de FAME aumentó con un aumento en la carga de KF y en un tiempo de reacción más corto. La relación optimizada de metanol:aceite es 12: 1. El catalizador es reciclado sólo por dos ciclos. El uso de KF costoso como reactivo adicional y el protocolo sintético sensible y su demanda de tiempo son los inconvenientes principales.
- 10 En el documento titulado "Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil" de Hong-yan Zeng *et al.* in *Fuel*, Vol. 87 (2008), 3071-3076, es discutida la preparación de hidrotalcitas de Mg-Al con diferentes relaciones molares de Mg/Al. El documento se refiere además a la caracterización de dichas hidrotalcitas por difracción de rayos X, FITR, TGA-DTA y SEM. El análisis permite que el catalizador de hidrotalcita calcinado a 773K con una relación molar Mg/Al de 3.0 exhiba la actividad catalítica más alta en las condiciones de reacción de transesterificación.
- 15 En el documento titulado "Synthesis of biodiésel from the Methanolysis of Sunflower Oil using PURAL Mg-Al hydrotalcites as Catalyst Precursors" de A. Navajas *et al.* in *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 100 (2011), 299-309, es discutido el uso de una serie de hidrotalcitas de Mg-Al comerciales como catalizador para la metanólisis del aceite de girasol. En el documento son usadas bajas relaciones de Mg/Al en el intervalo de 0,5 a 2,3. El documento concluye con que sólo el material que consiste en MgO está significativamente activo.
- 20 En el documento titulado "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis" de L. Guerreiro *et al.* in *Catalysis Today*, Vol. 156 (2010), 191-197, es discutida la producción de biodiésel por transesterificación de aceite de haba de soja con metanol usando membranas de alcohol polivinílico como catalizadores básicos sólidos. En el documento también es estudiado el efecto de las propiedades hidrófobas/hidrófilas de las membranas sobre la actividad catalítica y se concluye con que los mejores resultados son obtenidos con la membrana más hidrófila.
- 25 La patente (documento CN 101608131 A) titulada "*Method of manufacturing bio-diesel oil without glycerol byproduct*" de *Zhong Xin et al.* informa la fabricación de biodiésel a partir de aceites vegetales y grasas animales sin glicerol como subproducto. Los autores usaron una relación de alcohol-aceite de 1-30: 1 a 30-450 °C, 0,05-30 MPa durante 2-18 h con una variedad de catalizadores ácidos/básicos sólidos y catalizadores básicos orgánicos junto con diferentes agentes transesterificantes tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etc. Su principal inconveniente es que la reacción es llevada a cabo bajo altas presiones y emplea productos químicos costosos.
- 30 La patente (documento WO 2010/112641 A1) titulada "*Method for the production of biofuels by heterogeneous catalysis employing a metal zincate as precursor of solid catalysts*" de *Pedro Jesus Maireles Torres et al.* informa la transesterificación de aceites o grasas vegetales (o) animales para la producción de biodiésel usando zincato calcinado de un metal alcalinotérreo (o) de un metal de transición divalente. Sus principales inconvenientes son la preactivación, una mayor relación de metanol:aceite y la necesidad de una atmósfera de reacción inerte.
- 35 La patente (documento CN 101559359 A) titulada "*Method for preparing modified hydrotalcite solid base catalyst for preparation of biodiesel*" de *Guomin Xiao et al.* informa la preparación de biodiésel a partir del gliceril éster del ácido trioleico usando CaO-ZrO₂ tratado con KOH a 140-180 °C durante 4-6 h. Sus principales inconvenientes son la preparación que demanda tiempo de los catalizadores costosos y las temperaturas de reacción más altas.
- 40 La patente (documento CN 101314131 A) titulado "*Method for preparing modified hydrotalcite solid base catalyst for preparation of biodiesel*" de *Guomin Xiao et al.* informa la hidrotalcita modificada para la preparación de biodiésel. Sus principales inconvenientes son los procesos que demandan productos químicos y requieren mucho tiempo para obtener el catalizador activo.
- 45 La patente (documento CN 1824735 A) titulada "*Method for preparing biological diesel fuel de Jatropha curcas oil using solid catalyst*" de *Hang Yin et al.* informa la preparación de biodiésel a partir de aceite de jatropha usando una sal orgánica de metal alcalino y/o metal alcalinotérreo (formiato de litio, propionato de sodio, etc.) y portador (Al₂O₃, zeolita NaY, etc.) como catalizador sólido. Sus principales inconvenientes son el uso de productos químicos costosos para la preparación del catalizador y la presión requerida (0,9 a 1,5 MPa) para la calcinación y también para la reacción.
- 50 La patente (documento US 7420073 B2) titulada "*Process for the alcoholysis of acid oils of vegetable or animal origin*" de *Gerard Hillion et al.* informa la producción de biodiésel usando aluminato de zinc como catalizador. Sus principales inconvenientes son el intervalo de temperatura alta (180 a 210 °C) y presiones altas (4 a 6 MPa).
- 55

La patente (documento CN 101358141 A) titulada "*Method for preparing biodiesel oil from idesia polycarpa maxim. var. vestita diels oil by using solid alkali catalyst*" por *Hang Song et. al.* informa el óxido compuesto de Mg-Al como catalizador para la preparación de biodiésel. Los principales inconvenientes son el procedimiento de múltiples etapas que requiere mucho tiempo y el requisito de muchos productos químicos adicionales.

5 La patente (documento CN 101294094 A) titulada "*Method for producing bio-diesel oil using nanoscale solid heteropoly acid or heteropoly base catalyst*" por *Heyou Han et al.* informa la producción de biodiésel usando un catalizador sólido de heteropoli ácido (o) heteropoli básica nanoescala con una relación de alcohol:aceite de 6-48: 1 a 60-90 °C a presión normal durante 1-10 h y 1-6% en peso de catalizadores. Los catalizadores de heteropoli ácido/básico son generalmente costosos.

10 La patente (documento US 7563915 B2) titulada "*Green biodiesel*" de *Jack Vincent Matson et al.* informa catalizadores básicos sólidos, tal como óxidos metálicos simples, óxidos metálicos mixtos, hidrotalcitas y silicatos para la fabricación de biodiésel. Los autores describieron la transesterificación del aceite vegetal con alcoholes (metanol, etanol) a 60-450 °C, 1-500 atmósferas durante 5-60 min. Sus principales inconvenientes son la alta relación de metanol:aceite y el alto intervalo de temperatura preferente de 150-260 °C.

15 La patente (documento CN 101249449 A) titulada "*Preparation and application of new-type solid base catalyst for synthesis of bio-diesel fuel*" de *Jianguo Yang et al.* informa el fluoruro de potasio en diferentes soportes tal como alúmina, calcita, dolomita, etc. como catalizador básico sólido para la síntesis de biodiésel. Los autores usaron aceite vegetal, grasa animal (o) aceite residual con alcoholes de bajo contenido de carbonos (metanol, etanol, propanol [o] butanol) con diferentes relaciones a 50-110 °C durante 1-3 h. Tales catalizadores son generalmente propensos a la lixiviación y la lixiviación de fluoruro puede causar problemas de separación/contaminación.

20 La patente (documento CN 101185903 A) titulada "*Manufacture and application of solid base catalyst for synthesizing biodiesel oil*" de *Guosheng Zheng et al.* informa el metóxido de calcio como catalizador para la síntesis de biodiésel usando aceite animal y vegetal con metanol. El metóxido de calcio es preparado mediante el cocido de sales de calcio a la temperatura deseada y después el enfriamiento con metanol (o) vapor metanólico. Su principal inconveniente es el proceso de síntesis intenso del catalizador junto con la probabilidad de lixiviación de calcio.

25 La patente (documento CN 101113349 A) titulada "*Production of bio-diesel with convenient posttreatment by esterification of vegetable oil*" de *Tianbo Weng* informa el óxido de magnesio activado como catalizador para la síntesis de biodiésel. Es llevada a cabo la transesterificación de aceite vegetal con alcoholes (metanol, etanol [o] n-butanol) en una relación de 4-25:1 en presencia de diferentes % en peso (0,01-3%) de los catalizadores. Los principales inconvenientes son los procedimientos que requieren mucho tiempo para recuperar el biodiésel y el glicerol.

30 La patente (documento WO 2006/050925 A1) titulada "*Process for producing esters from vegetable oils or animal fats using heterogeneous catalysts*" de *Dante Siano et al.* informa el óxido de magnesio y los óxidos mixtos de magnesio y aluminio derivados de hidrotalcita tal como catalizadores para la producción de biodiésel. Los autores usaron una relación de alcohol:aceite de 4 a 30: 1 a 100 a 250 °C. Su principal inconveniente es la alta temperatura usada para esta reacción.

35 La patente (documento CN 101024189 A) titulada "*Preparation and application of magnetic solid base catalyst for preparation of biodiesel fuel by transesterification*" de *Xiaoyong Lu et al.* informa esta mezcla de diferentes % en peso de material magnético, óxido/sal de metal con sal de metal alcalino como catalizador para la preparación de biodiésel. Los autores llevaron a cabo una reacción de transesterificación para diferentes aceites. Su principal inconveniente es el requisito de una preparación que demanda tiempo del catalizador más costoso separable magnéticamente.

40 La patente (documento CN 1891786 A) titulada "*Production technology of bio-diesel fuel from tallowseed oil*" por *Yinyu Gao et al.* informa la producción de biodiésel usando catalizadores magnéticos alcalinos, ácidos, enzimáticos y sólidos. Los autores llevaron a cabo la transesterificación de aceite de semilla de sebo con alcoholes inferiores a 20-120 °C durante 0,5-24 h con 0,1-10% en peso de catalizadores. Su principal inconveniente es el uso de catalizadores homogéneos, tal como álcalis y ácidos, que hacen que el proceso no sea ecológico. El uso de enzimas demanda mucho tiempo y es costoso.

45 La patente (documento WO 2006/043281 A1) titulada "*Improved process for the preparation of fatty acid methyl ester (biodiesel) from triglyceride oil through tranesterification through tranesterification*" de *Pushpito Kumar Ghosh et al.* informa la preparación de biodiésel a partir de aceite de *Jatropha curcus* usando una solución metanólica-KOH. El principal inconveniente es el uso de catalizadores homogéneos a base de álcali no reutilizables corrosivos y la limpieza posoperatoria asociada.

50 La patente (documento US 7151187 B2) titulada "*Process for transesterification of vegetable oils or animal oils by means of heterogeneous catalysts based on zinc or bismuth, titanium and aluminum*" de *Bruno Delfort et al.* informa la producción de biodiésel usando catalizadores heterogéneos. Sus principales inconvenientes son el uso de una gran cantidad de metanol y una alta temperatura de reacción (200 °C).

55

Objetos de la invención

El principal objeto de la presente invención es proporcionar un proceso mejorado de preparación de ésteres alquílicos de ácido graso a partir de aceites de triglicéridos.

Otro objeto de la presente invención es usar catalizador básico sólido heterogéneo reutilizable.

- 5 Aún otro objeto de la presente invención es usar óxido metálico mixto derivado de hidróxido de doble capa como catalizador.

Otro objeto adicional de la presente invención es preparar los precursores del catalizador usando agua como disolvente y dispensar la necesidad de cualquier otro disolvente.

Otro objeto adicional de la presente invención es hacer uso de una relación molar muy baja de metanol:aceite.

- 10 Otro objeto adicional de la presente invención es la ausencia de requisito de preactivación del catalizador antes de la reacción.

Otro objeto adicional de la presente invención es llevar a cabo la reacción a temperatura moderada y presión atmosférica ambiente.

- 15 Otro objeto adicional de la presente invención es adoptar una técnica simple para la separación del catalizador, glicerol y FAME.

Otro objeto adicional de la presente invención es disponer de un tiempo de reacción menor a temperatura moderada y atmósfera ambiental para obtener un mayor rendimiento.

Otro objeto adicional de la presente invención es obtener FAME con > 95% de pureza.

- 20 Otro objeto adicional de la presente invención es reutilizar el catalizador durante al menos cuatro ciclos sin pérdida de eficiencia/actividad.

Otro objeto adicional de la presente invención es obtener el subproducto, es decir, glicerol con > 97% de pureza.

Otro objeto adicional de la presente invención es obtener FAME, cuya especificación coincide con los valores DIN establecidos.

Sumario de la invención

- 25 En consecuencia, la presente invención proporciona un proceso mejorado de preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de aceites de triglicéridos. La presente invención desvela la producción de FAME por transesterificación usando catalizadores básicos sólidos ecológicos. Se logra la producción de biodiésel en altos rendimientos a partir de diferentes aceites de triglicéridos (comestibles, no comestibles y cocidos) en condiciones cercanas al ambiente, con un menor uso de alcohol. Es adoptado un procedimiento simple de separación de productos con alta recuperación tanto de glicerol como de FAME con alta pureza. El catalizador es reutilizable. Algunas de las propiedades importantes del biodiésel obtenido coinciden bien con los valores estándares DIN y pueden ser usadas directamente como combustible.
- 30

- De acuerdo con un aspecto es proporcionado un proceso mejorado de preparación de ésteres alquílicos de ácido graso (FAAE) de aceites de triglicéridos seleccionados del grupo que consisten en aceite de girasol (*Helianthus annuus*), aceite de maní (*Arachis hypogaea*), aceite de mostaza (*Brassica juncea*), aceite de palmoleína (*Elaeis guineensis*), aceite indio del sésamo (sésamo/ajonjolí; *Sesamum indicum*), aceite de salvado de arroz (*Oryza sativa*), aceite de semilla de algodón (*Gossypium arboretum*), aceite de maíz (*Zea mays*), aceite de haba de soja (*Glycine max*), aceite de ricino (*Ricinus communis*), aceite de neem (*Azadirachta indica*), aceite de jatrofa (*Jatropha curcus*), aceite de karingatta (*Quassia indica*), aceite de marotti (*Hydnocarpus wightiana*), aceite de pungai (*Pongamia pinnata*) y aceite de pinnai (*Calophyllum inophyllum*) usando un catalizador básico sólido, el proceso comprende las etapas de:
- 40

(i) mezclar alcohol y aceite de triglicéridos en una relación molar de alcohol:aceite en el intervalo de 1,5:1 a 30:1;

(ii) añadir un catalizador a la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (i) en el intervalo de 1 a 12% en peso con respecto al aceite de triglicéridos, en el que el catalizador es un hidróxido de doble capa con la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-}]^{x-} \cdot nH_2O$, en la que

- 45 M (II) es Ca^{2+} ;

M (III) es Al^{3+} ; y

A es aniones de la intercapa seleccionados del grupo que consiste en CO_3^{2-} , Cl^- y NO_3^- ; y en el que el catalizador es calcinado a una temperatura de 700 °C durante 1 a 12 horas antes de su uso en la etapa (ii);

(iii) calentar la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (ii) en un baño de aceite que tiene temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C durante un período en el intervalo de 1 a 24 horas para formar una mezcla de reacción;

(iv) filtrar la mezcla de reacción obtenida en la etapa (iii) para separar el catalizador de los productos de reacción y obtener un filtrado, el filtrado contiene glicerol y ésteres alquílicos de ácido graso; y

- 5 (v) separar glicerol del filtrado obtenido en la etapa (iv) para obtener los ésteres alquílicos de ácido graso, en el que el valor ácido de aceite de triglicéridos usados en la etapa (i) oscila de 0,5 a 31 mg de KOH/g.

De acuerdo con un segundo aspecto, es proporcionado un proceso de preparación de ésteres alquílicos de ácido graso (FAAE) de aceite de girasol (*Helianthus annuus*) usando un catalizador básico sólido, el proceso comprende las etapas de:

- 10 (i) mezclar alcohol y aceite de triglicéridos en una relación molar de alcohol:aceite en el intervalo de 1,5:1 a 30:1;

(ii) añadir un catalizador a la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (i) en el intervalo de 1 a 12% en peso con respecto al aceite de triglicéridos, en el que el catalizador es un hidróxido de doble capa con la fórmula general $[M(I)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-}]^x \cdot nH_2O$, en la que

M (I) es Li^+ ;

- 15 M (III) es Al^{3+} ; y

A es aniones de la intercapa seleccionados del grupo que consiste en CO_3^{2-} , Cl^- y NO_3^- ; y en la que el catalizador es calcinado a una temperatura de 450 °C durante 1 a 12 horas antes de su uso en la etapa (ii);

(iii) calentar la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (ii) en un baño de aceite que tiene temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C durante un período en el intervalo de 1 a 24 horas para formar una mezcla de reacción;

- 20 (iv) filtrar la mezcla de reacción obtenida en la etapa (iii) para separar el catalizador de los productos de reacción y obtener un filtrado, el filtrado que contiene glicerol y ésteres alquílicos de ácido graso; y

(v) separar glicerol del filtrado obtenido en la etapa (iv) para obtener los ésteres alquílicos de ácido graso.

En otra realización de la presente invención el aceite de girasol cocido y doblemente cocido con valores ácidos de 1,4 y 2,16 mg de KOH/g respectivamente son usados para la conversión.

- 25 En otra realización de la presente invención, el alcohol usado en la etapa (i) es seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o n-butanol. En otra realización de la presente invención la reutilización del catalizador se llevó a cabo durante 2 a 4 ciclos.

En otra realización de la presente invención, el rendimiento de ésteres alquílicos de ácido graso está en el intervalo de 3-99%.

- 30 En otra realización de la presente invención la pureza de los ésteres alquílicos de ácido graso es > 95%.

En otra realización de la presente invención, los precursores usados para la conversión catalítica se pueden preparar por procedimientos de coprecipitación, hidrólisis de urea e hidrólisis de hexamina usando agua como disolvente.

En aún otra realización de la presente invención, el glicerol puede ser recuperado como subproducto y la cantidad puede estar en el intervalo de 90 a 100% (v/v) con pureza en el intervalo de 92 a 98%.

- 35 En aún otra realización de la presente invención, el tamiz molecular 3A en formas granulares (malla 8-12) puede ser usado en el intervalo de 3 a 20% (P/V) para reducir el contenido de agua en el intervalo de 500-2000 ppm.

Breve descripción de los dibujos

Fig. 1: Esquema de reacción para preparación de FAME.

Fig. 2: PXRD del CaAl-LDH.

- 40 **Fig. 3:** PXRD de CaAl-LDH calentado a temperatura diferente.

Fig. 4: 1H RMN de FAME.

Fig. 5: Rendimiento de FAME a diferente temperatura.

Fig. 6: Rendimiento de FAME con diferente cantidad de catalizador.

Descripción detallada de la invención

La presente invención tiene como objetivo reemplazar el proceso convencional de transesterificación homogéneo y poco ecológico de producción de FAME por el proceso heterogéneo ecológico mediante el uso de LDH calentados como catalizadores básicos sólidos, lo que hace que el proceso sea más ecológico.

5 Los diferentes aceites de triglicéridos (comestibles, no comestibles y cocidos) son convertidos en FAAE de la forma más económica mediante este enfoque ambientalmente benigno. Los precursores del catalizador son preparados mediante el uso de procedimientos simples de precipitación/hidrólisis usando solo agua como disolvente sin muchos otros productos químicos. Los precursores se calentaron en aire estático para obtener un catalizador activo que no necesitaba preactivación antes de la reacción. A una relación molar muy baja de metanol:aceite (5,6:1) y a temperatura moderada (65 °C) en atmósfera ambiente, se obtuvieron altos rendimientos de biodiésel. El catalizador, glicerol y FAME son separados mediante técnicas de separación física simples y que ahorran tiempo. Es obtenido un rendimiento de FAME > 95% dentro de las 5 h del tiempo de reacción. En consecuencia, el catalizador preparado muestra una excelente capacidad de reutilización de hasta cuatro ciclos sin pérdida significativa de la actividad. El glicerol obtenido mostró > 97% de pureza. La reacción se escaló para uno de los niveles de aceite de hasta 1 Kg con una eficiencia similar (> 95% de rendimiento). Las propiedades tales como densidad, viscosidad, glicerol libre, glicerol total, número de neutralización y contenido de agua del FAME así obtenido cumplieron con las propiedades de los valores de biodiésel estándares (norma DIN).

20 La presente invención se refiere a un proceso mejorado de preparación de FAME a partir de diferentes aceites de triglicéridos (comestibles, no comestibles y cocidos; composiciones de ácidos grasos, valor ácido, valor de saponificación y pesos moleculares promedio se dan en las tablas 1 y 2) usando óxidos metálicos mixtos derivados de LDH como catalizadores básicos sólidos heterogéneos reutilizables. Los precursores del catalizador se sintetizaron mediante diversos procedimientos usando agua como disolvente. El catalizador activo se obtuvo mediante el calentamiento del precursor en el intervalo de temperatura de 100 a 900 °C durante un período en el intervalo de 1 a 12 h en aire estático en un horno. La transesterificación de diferentes aceites de triglicéridos se llevó a cabo con metanol en el intervalo de relación molar metanol:aceite de 1,5: 1 a 30: 1 en el intervalo de temperatura de 30 a 100 °C usando 1 a 12% en peso de catalizador. El catalizador se filtró usando una técnica de filtración simple conocida y el glicerol y FAME son separados por procedimientos convencionales conocidos. El contenido de agua en el FAME se redujo mediante el paso a través de los tamices moleculares precalentados 3A (malla 8-12). El rendimiento de FAME es calculado por ¹H RMN. Son evaluadas las propiedades de FAME (tal como viscosidad, densidad, glicerol total, glicerol libre, número de neutralización) y pureza del glicerol mediante procedimientos conocidos. El catalizador es reciclado mediante lavado con n-hexano y recalentamiento a temperatura óptima en aire estático antes de su reutilización.

Nombre de los aceites de triglicéridos	Ácidos grasos																						
	8:0	10:0	12:0	14:0	15:0	16:1	16:0	17:0	18:2	18:1	18:1	18:1	18:1	18:1									
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c								
Acéite de girasol	-	-	-	0,2	0,04	0,3	15,3	0,1	55,4	13,1	-	-	10,9	0,3	0,4	0,8	-	-	2,2	0,1	-	0,8	
Acéite de maní	-	-	-	0,1	-	0,1	19,2	0,1	48,0	10,2	-	-	8,7	-	1,3	2,9	-	-	0,2	6,6	0,1	-	2,6
Acéite de palmitoleína	-	0,3	1,9	0,1	0,2	44	0,2	1,8	34,6	3,9	-	-	11,5	-	0,4	0,9	-	-	0,2	0,04	-	0,2	
Acéite de gingelly	-	-	-	0,02	-	0,2	15,7	0,1	52,9	16,1	-	-	12,8	-	0,3	1,4	-	-	-	0,3	0,1	-	0,2
Acéite de mostaza	-	-	-	0,03	-	0,1	2,3	0,02	19,6	15,3	-	-	1,5	-	9,3	1,4	-	-	42,9	2,8	0,1	3,5	1,3
Acéite de soja	-	-	-	0,1	-	0,1	17,5	0,1	60,9	10,6	-	-	8,3	-	0,4	0,8	0,07	-	-	0,8	0,1	-	0,3
Acéite de algodón	-	-	-	1,2	-	0,8	29,0	0,2	50,2	9,8	-	-	5,9	-	0,4	0,8	-	-	1,1	0,5	0,1	0,1	0,2
Acéite de maíz	-	0,1	0,1	-	-	0,2	23,0	0,2	57,8	9,7	-	-	5,6	-	0,8	1,3	-	-	0,1	0,4	-	-	0,6
Acéite de sésamo	-	-	-	0,4	-	0,2	25,1	0,1	50,3	17,9	-	-	3,1	-	0,7	1,2	-	-	-	0,4	-	-	0,6
Acéite de jatropha	-	-	-	-	-	1,0	18,6	-	50,0	18,9	-	-	11,3	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-
Acéite de punjai	0,4	0,4	3,8	2,3	-	0,1	23,5	0,1	2,6	48,1	-	-	8,8	0,3	1,0	1,6	-	-	0,7	4,9	-	-	1,5
Acéite de pinnal	-	0,1	0,6	0,6	-	0,2	21,6	0,1	41,7	17,5	-	-	12,7	-	0,5	1,4	-	-	0,5	1,9	-	-	0,7
Acéite de karingata	-	-	-	0,3	-	0,1	19,0	0,2	52,6	12,0	-	-	14,6	-	0,5	0,5	-	-	-	0,1	-	-	0,1
Acéite de neem	-	-	-	-	-	-	24,8	-	17,5	32,3	-	-	23,6	-	-	1,8	-	-	-	-	-	-	-
Acéite de castor	-	-	-	-	-	-	1,6	-	6,0	3,9	0,7	86,1	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acéite de maroti	-	-	-	-	-	0,2	5,4	-	1,1	3,5	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acéite (girasol) cocido una vez	-	-	-	-	-	-	10,2	-	71,1	11,4	-	-	5,0	-	-	0,8	-	-	-	1,5	-	-	-
Acéite (girasol) cocido doble	-	-	-	0,3	-	0,9	12,0	-	57,8	17,3	-	-	9,7	-	0,3	0,5	-	-	-	1,0	-	-	0,4

(XX:Y = Núm. de átomos de carbono: centros insaturados)

8:0-Ácido caprílico, 10:0-Ácido cáprico, 12:0-Ácido láurico, 14:0-Ácido mirístico, 15:0-Ácido pentadecanoico, 16:1-Ácido palmítico, 16:0-Ácido palmítico, 17:0-Ácido margaríico, 18:2-Ácido linoleico

18:1 (a)-Ácido oleico, 18:1 (b)-Ácido eláidico, 18:1(c)-Ácido ricinoleico, 18:0-Ácido esteárico, 20:3-Ácido homo-g-linolénico, 20:1-(11)-Ácido eicosenoico, 20:0-Ácido araquídico, 21:0-Ácido heneicosanoico,

22:1-Ácido erúico, 22:0-Ácido behénico, 23:0-Ácido tricosenoico, 24:1-(15)-Ácido tetracosénico, 24:0-Ácido lignocérico, Ácido 2-ciclopenteno-1-undecanoico-48:78, Ácido 2-ciclopenteno-1-tridecanoico -40,1%

TABLA 1

Nombre de los aceites de triglicéridos	Valor ácido (mg de KOH/g)	Valor de saponificación (mg de KOH/g)	Peso molecular promedio (g/mol)
Aceite de girasol	0,47	189,7	899
Aceite de maní	4,49	219,7	782
Aceite de palmoleína	1,68	238,9	710
Aceite indio del sésamo (sésamo/ajonjolí)	3,93	219,6	780
Aceite de mostaza	1,12	203,6	831
Aceite de haba de soja	0,56	218,1	774
Aceite de semilla de algodón	0,56	210	803
Aceite de maíz	0,56	214,9	785
Aceite de salvado de arroz	2,81	216,5	788
Aceite de jatropha (<i>Jatropha curcus</i>)	30,82	259,7	736
Aceite de pungai (<i>Pongamia pinnata</i>)	10,1	235,7	714
Aceite de pinnai (<i>Calophyllum inophyllum</i>)	20,76	234,1	789
Aceite de karingatta (<i>Quassia indica</i>)	22,44	226,1	827
Aceite de neem (<i>Azadirachta indica</i>)	28,05	243,7	780
Aceite de ricino (<i>Ricinus communis</i>)	3,93	211,6	810
Aceite de marotti (<i>Hydnocarpus wightiana</i>)	10,1	243,7	720
Aceite (girasol) cocido una vez	1,40	235	723
Aceite (girasol) doblemente cocido	2,16	267,72	634

Tabla 2

La presente invención proporciona un proceso de preparación de FAAE a partir de diferentes aceites de triglicéridos usando catalizadores básicos sólidos ecológicos que comprenden las siguientes etapas:

- 5 (i) hidróxido de doble capa con fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-}]^x \cdot nH_2O$, en la que, M(II) – ion metal divalente Ca^{2+} ; M(III) – ion metálico trivalente es Al^{3+} ; A – aniones de la intercapa son CO_3^{2-} , Cl^- y NO_3^- usados como precursores;
- (ii) los precursores mencionados en la etapa (i) son preparados por procedimientos tal como coprecipitación, hidrólisis de urea e hidrólisis de hexamina usando agua como único disolvente;
- 10 (iii) calcinar los precursores en la etapa (ii) a la temperatura de 700 °C durante un período en el intervalo de 1 a 12 h en un horno de aire estático para obtener los catalizadores activos;
- (iv) tomar alcohol, en particular metanol y aceite de triglicéridos en un matraz de fondo redondo y variar la relación molar de metanol:aceite en el intervalo de 1,5:1 a 30:1;
- (v) añadir el catalizador a la mezcla de metanol:aceite en el intervalo de 1 a 12% en peso;

(vi) calentar la mezcla de reacción obtenida en la etapa (v) en un baño de aceite en el intervalo de temperatura de 30 a 100 °C durante un período en el intervalo de 1 a 24 h a atmósfera ambiente;

(vii) filtrar la mezcla de reacción para separar el catalizador de los productos de reacción;

(viii) separar el subproducto glicerol de FAME;

5 (ix) recuperación del exceso de metanol por técnica convencional para su reutilización;

(x) tratar el FAME con un tamiz molecular activado tipo 3A (malla 8-12) en el intervalo de 3 a 20% (P/V) para reducir el contenido de agua.

La presente invención proporciona un proceso mejorado de preparación de FAME a partir de diferentes aceites de triglicéridos usando hidróxido de doble capa calentado como catalizador básico heterogéneo. La característica única de la invención es que el uso de hidróxido de doble capa calentado, tal como catalizador básico a temperatura moderada y atmósfera ambiente para diversos aceites de triglicéridos, es informado por primera vez. Además, ninguna técnica anterior conocida hasta ahora desvela ni enseña la forma en que puede ser usado el hidróxido de doble capa como catalizador básico que puede ser reutilizado hasta cuatro ciclos sin ninguna pérdida de actividad y eficacia. El catalizador así preparado produce FAME cuyas propiedades coinciden con los valores de DIN. Al ser un catalizador heterogéneo, su separación de los productos de reacción es simple y carece de subproductos indeseables. Las etapas de la invención adoptadas en la presente invención son (i) el precursor de la transformación del catalizador en aire estático solo una vez y prescinde de la necesidad de preactivación a una temperatura más alta antes de la reacción; (ii) el uso de hidróxido de doble capa calentado como catalizadores elimina la necesidad del uso de catalizador homogéneo; (iii) este catalizador base permite > 95% de rendimiento a temperatura y presión ambiente y no requiere mayor temperatura (o) presión y/o ambiente de gas inerte para diferentes aceites de triglicéridos; (iv) el proceso requiere una relación muy baja de metanol:aceite y requiere una cantidad muy menor de metanol en comparación con la técnica anterior citada; y (v) el proceso evita la necesidad de un tiempo de reacción muy largo en un ambiente de gas inerte.

Ejemplos:

25 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar el proceso de la presente invención y no deben ser interpretados para limitar el ámbito de la presente invención.

Ejemplo comparativo: 1

Son tomados 5 g (0,0056 mol) de aceite de *Helianthus annuus* (comúnmente denominado aceite de girasol) y 3,2 g (0,0998 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo (R.B.) de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 18:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del MgAl-LDH sintetizado por catalizadores derivados de coprecipitación (sintetizados y calentados a 450 °C). Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Se llevaron a cabo procedimientos tales como filtración y centrifugación para la recuperación del catalizador. Son llevadas a cabo técnicas tal como lavado con solución saturada de NaCl, lavado con agua caliente y separación de fases para separar el glicerol del FAME. Después es recogido el FAME y es destilado el exceso de metanol. El FAME libre de metanol es analizado mediante el uso de ¹H RMN. Los rendimientos de FAME son de 1% para catalizadores sintetizados y 4% para catalizadores tratados con calor.

Ejemplo: 2

40 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 3,2 g de metanol en un matraz de fondo redondo (R.B.) de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite 18:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del LiAl-LDH sintetizado por catalizadores derivados de coprecipitación (sintetizados y calentados a 450 °C). Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. El catalizador y el glicerol son separados del FAME mediante el uso de condiciones de separación optimizadas derivadas del Ejemplo 1. Después es recogido el FAME y es destilado el exceso de metanol. El FAME libre de metanol es analizado mediante el uso de ¹H RMN (mostrado en la Fig. 2). Los rendimientos de FAME son de 1% para catalizadores sintetizados y 40% para catalizadores tratados con calor.

Ejemplo: 3

50 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 3,2 g de metanol en un matraz de fondo redondo (R.B.) de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite 18:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del CaAl-LDH sintetizado por catalizadores derivados de coprecipitación (sintetizado y calentado a 700 °C). Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Se realizaron procesos adicionales como se mencionó anteriormente en el Ejemplo: 2. Los rendimientos de FAME son de 1% para catalizadores sintetizados y 85% para catalizadores tratados con calor.

Ejemplo: 4

- 5 Son tomados 5 g (0,0056 mol) de aceite de girasol y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo (R.B.) de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite 5,6:1. Son añadidos al matraz 50 mg (1% en peso con respecto a aceite) del catalizador CaAl-LDH calentado a 700 °C. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2 y el rendimiento de FAME es de 60%. En estas condiciones de reacción, los rendimientos de FAME para diferentes catalizadores son proporcionados en la tabla 3.

Tabla 3

Nombre del precursor del catalizador	Nombre del precursor del catalizador	Rendimiento de FAME (%)
CoAl-LDH	Co-precipitación	0
MgAl-LDH	Co-precipitación	< 2
NiAl-LDH	Co-precipitación	0
ZnAl-LDH	Co-precipitación	0
CaAl-LDH	Co-precipitación	60
MgAl-LDH	Hidrólisis de urea	0
MgAl-LDH	Hidrólisis de hexamina	0
CoAl-LDH	Hidrólisis de hexamina	0
NiFe-LDH	Co-precipitación	0
ZnCr-LDH	Co-precipitación	0

Ejemplo: 5

- 10 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,6:1. Son añadidos al matraz 50 mg (1% en peso con respecto a aceite) del catalizador. CaAl-LDH (PXRD mostrado en la Fig. 3) es calentado a diferentes temperaturas en el intervalo de temperatura de 100-900 °C (PXRD mostrado en la Fig. 4) en aire estático y es usado como catalizadores para esta reacción. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Los resultados son proporcionados en la tabla 4.
- 15

Tabla 4

Temperatura de calcinación (°C)	Rendimiento de FAME (%)
100	< 1
200	2
450	0
700	60
900	20

Ejemplo: 6

- 20 Son tomados 5 g de aceite de girasol y una cantidad calculada (0,27-5,48 g) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:agua es variada de 1,5:1 a 30:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del catalizador CaAl-LDH calentado a 700 °C (de aquí en adelante denominado como CSMCRI-CAT). Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Los rendimientos de FAME son proporcionados en la tabla 5.
- 25

Tabla 5

Metanol:aceite de girasol (relación molar)	Rendimiento de FAME (%)
1,5:1	3
3:1	40
5,6:1	80
10:1	83
15:1	90
30:1	95

Ejemplo: 7

- 5 En una modificación parcial del Ejemplo: 6, son verificadas la influencia de la adición múltiple de metanol bajo condiciones estequiométricas, la mitad de exceso de la cantidad estequiométrica y el exceso equivalente de la cantidad estequiométrica para esta reacción.

10 Son tomados 5 g de aceite de girasol y la cantidad calculada de metanol (0,1-0,75 g) en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. La cantidad calculada de metanol (1 g, la relación molar inicial de metanol:aceite es de 5,6:1) es añadida en partes que oscilan de 2 a 10 veces. La cantidad calculada de metanol (0,1-0,75 g) es añadida a la mezcla de reacción a diferentes intervalos de tiempo de 0 a 4,5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Este proceso junto con los rendimientos de FAME son proporcionados en la tabla 6.

15

Tabla 6

Adición de cantidad de metanol con el tiempo	Rendimiento de FAME (%)
Adición de una vez de 1 g	80
Inicialmente 0,25 g después de 2,5 horas 0,75 g	74
Inicialmente 0,50 g después de 2,5 horas 0,50 g	58
Inicialmente 0,75 g después de 2,5 horas 0,25 g	47
Inicialmente 0,25 g después de 1,5 horas 0,25 g y después de 3 horas 0,50 g	59
Inicialmente 0,25 g cada 1,5 horas 0,25 g (1,5 a 4,5 horas)	31
Inicialmente 0,50 g después de 1,5 hora 0,25 g después de 3 horas 0,25 g	69
Inicialmente 0,20 g cada 1 hora 0,20 g (1 a 4 horas)	33
Inicialmente 0,10 g después de cada media hora 0,10 g (0,5 a 4,5 horas)	< 4

20 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite inicial es de 5,6:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. La mitad del exceso del metanol estequiométrico inicial (0,5 g) es añadida a la mezcla de reacción después de 3 h y la reacción se dejó continuar durante 5, 10 y 15 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Los rendimientos de FAME son de 93, 96 y 98% durante 5, 10 y 15 h respectivamente.

25 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar inicial de metanol:aceite es de 5,6:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a

reflujo (65 °C) durante 5 h. Es añadida un exceso equivalente del metanol estequiométrico inicial (1 g) a la mezcla de reacción después de 3 h y la reacción se dejó continuar durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 99%.

Ejemplo: 8

5 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,6:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante diferentes tiempos de 1 a 24 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Los rendimientos de FAME son proporcionados en la tabla 7.

10

Tabla 7

Tiempo (h)	Rendimiento de FAME (%)
1	30
3	61
5	80
7,5	88
10	87
15	84
24	84

Ejemplo: 9

15 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:agua es de 5,6:1. Son añadidos al matraz 150 mg (3% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después el matraz se mantuvo a diferentes temperaturas de 35 a 100 °C en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2 y los rendimientos de FAME son mostrados en la Fig. 5.

Ejemplo: 10

20 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,6:1. Son añadidos al matraz diferentes pesos en el intervalo de 50 a 400 mg (1 a 8% en peso con respecto al aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. En ausencia del catalizador el rendimiento de FAME es de 0%. Los rendimientos de FAME son mostrados en la Fig. 6.

25 Para verificar la heterogeneidad del catalizador, son tomados 250 mg de CSMCRI-CAT junto con 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 1 h. El catalizador es recuperado por centrifugación y el centrifugado metanólico es mezclado con aceite de girasol y la reacción es llevada a cabo a 65 °C durante 5 h. El rendimiento de FAME es de 0%, lo que confirma que la reacción es catalizada heterogéneamente.

Ejemplo: 11

30 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,6:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El catalizador recuperado se lavó bien con n-hexano y se recalentó a 700 °C y se reutilizó. Los rendimientos de FAME son de 96, 87, 85 y 77% para los ciclos posteriores.

Ejemplo: 12

40 Son realizados estudios de aumento de escala con respecto al Ejemplo 11 a las 2, 5, 20 y 200 veces. La cantidad calculada de aceite de girasol (10, 25, 100 y 1000 g) y la cantidad calculada de metanol (2, 5, 20 y 200 g respectivamente) son tomadas en un matraz R.B. a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,6:1. Es añadida

al matraz la cantidad calculada (0,5, 1,25, 5 y 50 g respectivamente) de CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h, excepto por 1000 g de reacción mantenidos durante 6 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Los rendimientos de FAME son proporcionados en la tabla 8.

5

Tabla 8

Cantidad de aceite (g)	Rendimiento de FAME (%)
10	95
25	96
100	95
1000	97

En una reacción aumentada de escala 5 veces, la densidad de FAME es de 880 kg/m³, la viscosidad a 40 °C es de 5,1 cp, el glicerol libre es de 0,103 g/100 g, y el glicerol total es de 0,388 g/100 g. La cantidad de FAME obtenida es de ~20 g y la cantidad de glicerol obtenida es de ~2,5 g.

10 En una reacción aumentada de escala 20 veces, la densidad del FAME es de 870 kg/m³, la viscosidad a 25 °C es de 7,3 cp, el número de neutralización es de 0,14 mg de KOH/g, el glicerol libre es de 0,208 g/100 g, el glicerol total es de 0,461 g/100 g. La cantidad de FAME obtenida es de ~ 90 g y la cantidad de glicerol obtenida es de ~ 9,5 g.

15 En una reacción aumentada de escala 200 veces, la densidad de FAME es de 857 kg/m³, la viscosidad a 25 °C es de 7,4 cp, el número de neutralización es de 0,53 mg de KOH/g, el glicerol libre es de 0,166 g/100 g, el glicerol total es de 0,516 g/100 g y el contenido de agua es de 2000 mg/kg. Para reducir el contenido de agua, se pasó la cantidad calculada de FAME a través de la cantidad calculada de los tamices moleculares 3A (malla 8-12) activados. El contenido de agua es reducido a 780 mg/kg. La cantidad de FAME obtenida es de ~ 800 g (excluyendo la pérdida por manipulación) y la cantidad de glicerol obtenida es de ~ 85 g. La pureza de FAME y glicerol es > 95 y > 97% respectivamente.

20 **Ejemplo: 13**

Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,6:1. Son añadidos 250 mg de CSMCRI-CAT al matraz. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h en atmósfera de aire y nitrógeno. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Los rendimientos de FAME son de 92 y 91% respectivamente. El uso de metanol de grado LR que tenía un contenido de agua considerable (0,05%) también dio un rendimiento similar de biodiésel. Incluso la adición deliberada de agua (hasta 2%) muestra sólo una disminución marginal en el rendimiento de FAME (de 95% a 88% con 1% de agua y 80% con 2% de agua).

25 **Ejemplo: 14**

30 Son tomados 5 g de aceite de girasol y 1 g de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,6:1. CaO/101,5 mg (o) Al₂O₃/42,5 mg (o) mezcla física de CaO/101,5 y Al₂O₃/42,5 mg (igual a la cantidad presente en los óxidos derivados de LDH) que se derivan de los hidróxidos correspondientes es añadida al matraz. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. Los rendimientos de FAME son de 81, 0 y 62% para CaO, Al₂O₃ y la mezcla física mencionada anteriormente, respectivamente.

35 **Ejemplo: 15**

40 En otro ejemplo, son usados diferentes alcoholes tal como etanol, n-propanol, isopropanol y n-butanol en lugar de metanol. Es tomada una relación molar de 5,6:1 de alcohol:aceite en el matraz de R.B. de 25 ml a 28 °C. Son añadidos 250 mg de CSMCRI-CAT al matraz. El matraz es colocado después en un baño de aceite precalentado cerca de su punto de ebullición y se deja calentar a reflujo (etanol = 80 °C, n-propanol = 97 °C, isopropanol = 84 °C, n-butanol = 118 °C) durante 5 h. El rendimiento de FAME (biodiésel) es calculado sobre la base del peso de glicerol aislado. Los resultados son mostrados en la Tabla 9.

Tabla 9

Nombre del alcohol	Rendimiento del FAAE (biodiésel) (%)
Etanol	88
n-propanol	86
Isopropanol	86
n-butanol	85

Ejemplo: 16

5 Son tomados 5 g (0,0064 mol) de aceite de *Arachis hypogaea* (denominado comúnmente aceite de maní) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,9:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 95%.

Ejemplo: 17

10 Son tomados 5 g (0,006 mol) de aceite de *Brassica juncea* (denominado comúnmente aceite de mostaza) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,2:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CSMCRICAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 93%.

Ejemplo: 18

15 Son tomados 5 g (0,007 mol) de aceite de *Elaeis guineensis* (denominado comúnmente aceite de palmoleína) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,5:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 97%.

Ejemplo: 19

20 Son tomados 5 g (0,0064 mol) de aceite de *Sesamum indicum* (denominado comúnmente como aceite inidio del de sésamo/sésamo/ajónjolí) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,9:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 97%.

Ejemplo: 20

30 Son tomados 5 g (0,0063 mol) de aceite de *Oryza sativa* (denominado comúnmente aceite de salvado de arroz) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,9:1. Son añadidos al matraz 500 mg (10% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 91%.

Ejemplo: 21

35 Son tomados 5 g (0,0062 mol) de aceite de *Gossypium arboretum* (denominado comúnmente aceite de algodón) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 97%.

Ejemplo: 22

40 Son tomados 5 g (0,0064 mol) de aceite de *Zea mays* (denominado comúnmente aceite de maíz) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,9:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales

como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 97%.

Ejemplo: 23

5 Son tomados 5 g (0,0064) de aceite de *Glycine max* (denominado comúnmente aceite de haba de soja) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,9:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 94%.

Ejemplo: 24

10 Son tomados 5 g (0,0062 mol) de aceite de *Ricinus communis* (denominado comúnmente aceite de ricino) y 2 g (0,0624 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 10,1:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es calculado sobre la base de ¹H-RMN y también el peso de glicerol aislado. El rendimiento de FAME es de 70%.

15 **Ejemplo: 25**

Son tomados 5 g (0,0064 mol) de aceite de *Azadirachta indica* (denominado comúnmente aceite de neem) y 2 g (0,0624 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 9,7:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 99%.

Ejemplo: 26

25 Son tomados 5 g (0,0068 mol) de aceite de *Jatropha curcus* (denominado comúnmente aceite de jatrofa) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,6:1. Son añadidos al matraz 600 mg (12% en peso con respecto a aceite) de CSMCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 95%.

Ejemplo: 27

30 Son tomados 5 g (0,0060 mol) de aceite de *Quassia indica* (denominado comúnmente aceite de karingatta) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 5,2:1. Son añadidos al matraz 300 mg (6% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 99%.

Ejemplo: 28

35 Son tomados 5 g (0,0069 mol) de aceite de *Hydnocarpus wightiana* (denominado comúnmente aceite de marotti) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,5:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (100 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 62%.

40 **Ejemplo: 29**

45 Son tomados 5 g (0,0070 mol) de aceite de *Pongamia pinnata* (denominado comúnmente aceite de pungai/honge/karanja) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,5:1. Son añadidos al matraz 250 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 96%.

Ejemplo: 30

50 Son tomados 5 g (0,0063 mol) de aceite de *Calophyllum inophyllum* (denominado comúnmente aceite de pinnai) y 2 g (0,0624 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 9,9:1. Son añadidos al matraz 50 mg (5% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 99%.

Ejemplo: 31

5 Son tomados 5 g de aceite de girasol cocido (una vez; 0,0069 mol/ dos veces; 0,0079 mol) y 1 g (0,0312 mol) de metanol en un matraz de fondo redondo R.B. de 25 ml a 28 °C. La relación molar de metanol:aceite es de 4,5:1 y 4:1 respectivamente. Son añadidos al matraz 350 mg (7% en peso con respecto a aceite) del CMSCRI-CAT. Después, el matraz es colocado en un baño de aceite precalentado y se deja calentar a reflujo (65 °C) durante 5 h. Son realizados procesos adicionales como es mencionado con anterioridad en el Ejemplo: 2. El rendimiento de FAME es de 95 % para ambos casos.

Ventajas de la invención

- 10 • Proceso mejorado y más verde de preparación de FAAE a partir de diferentes aceites de triglicéridos (comestibles, no comestibles y cocidos) (los valores ácidos oscilan de 0,5 a 31 mg de KOH/g) usando LDH calentados como catalizadores básicos heterogéneos sólidos económicos sin uso de reactivos o promotores adicionales.
- Uso de agua sola como medio de reacción (o disolvente) para la síntesis de precursores de LDH.
- 15 • Baja relación molar de metanol:aceite usada en el proceso de la presente en comparación con otros sistemas heterogéneos conocidos en la técnica anterior.
- Rendimiento máximo de > 95% a una relación baja de metanol:aceite y a temperatura moderada en atmósfera ambiente dentro de 5 h.
- Obtención de alto rendimiento de FAME usando el catalizador sin ninguna preactivación.
- 20 • Separación del catalizador, glicerol de FAME por procedimientos físicos simples que hacen que el proceso sea eficiente en términos de tiempo.
- El catalizador es reciclable, lo que es una de las muchas ventajas en el proceso de la presente.
- Alta actividad catalítica de óxidos mixtos derivados de LDH en comparación con la mezcla física de óxidos individuales.
- Alto rendimiento y pureza del biodiésel obtenido.
- 25 • Alta recuperación de glicerol (90 a 100% (v/v)) con alta pureza (92 a 98%).
- Aumento de escala hasta un nivel de 1 Kg (para aceite de girasol) con una eficiencia similar a la de la escala de laboratorio.
- Las propiedades del FAME de la presente cumplen los valores de biodiésel estándares (norma DIN) y puede ser usado directamente como combustible de transporte.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos (FAAE) a partir de aceites de triglicéridos seleccionados del grupo que consiste en aceite de girasol (*Helianthus annuus*), aceite de maní (*Arachis hypogaea*), aceite de mostaza (*Brassica juncea*), aceite de palmoleína (*Elaeis guineensis*), aceite indio del sésamo (sésamo/ajonjolí; *Sesamum indicum*), aceite de salvado de arroz (*Oryza sativa*), aceite de semilla de algodón (*Gossypium arboretum*), aceite de maíz (*Zea mays*), aceite de haba de soja (*Glycine max*), aceite de ricino (*Ricinus communis*), aceite de neem (*Azadirachta indica*), aceite de jatrofa (*Jatropha curcus*), aceite de karingatta (*Quassia indica*), aceite de marotti (*Hydnocarpus wightiana*), aceite de pungai (*Pongamia pinnata*) y aceite de pinnai (*Calophyllum inophyllum*) usando un catalizador básico sólido, el procedimiento comprende las etapas de:
- 5 (i) mezclar alcohol y aceite de triglicéridos en una relación molar de alcohol:aceite en el intervalo de 1,5:1 a 30:1;
- 10 (ii) añadir un catalizador a la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (i) en el intervalo de 1 a 12% en peso con respecto al aceite de triglicéridos, en el que el catalizador es un hidróxido de doble capa con la fórmula general $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-}]^x \cdot nH_2O$, en la que
- 15 M (II) es Ca^{2+} ;
- M (III) es Al^{3+} ; y
- A es aniones de la intercapa seleccionados del grupo que consiste en CO_3^{2-} , Cl^- y NO_3^- ; y en el que el catalizador es calcinado a una temperatura de 700 °C durante 1 a 12 horas antes de su uso en la etapa (ii);
- 20 (iii) calentar la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (ii) en un baño de aceite que tiene temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C durante un período en el intervalo de 1 a 24 horas para formar una mezcla de reacción;
- (iv) filtrar la mezcla de reacción obtenida en la etapa (iii) para separar el catalizador de los productos de reacción y obtener un filtrado, el filtrado contiene glicerol y ésteres alquílicos de ácido graso; y
- 25 (v) separar glicerol del filtrado obtenido en la etapa (iv) para obtener los ésteres alquílicos de ácido graso,
- en el que un valor ácido de un aceite de triglicéridos usado en la etapa (i) oscila de 0,5 a 31 mg de KOH/g.
2. El procedimiento reivindicado en la reivindicación 1, en el que el aceite de triglicéridos usado es aceite de girasol.
3. El procedimiento reivindicado en la reivindicación 2, en el que el aceite de girasol es aceite de girasol cocido o doblemente cocido que tiene un valor ácido de 1,4 y 2,16 mg de KOH/g respectivamente.
- 30 4. El procedimiento reivindicado en la reivindicación 1, en el que el alcohol usado en la etapa (i) es seleccionado del grupo que consiste en metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, y n-butanol.
5. El procedimiento reivindicado en la reivindicación 1, en el que el catalizador es reutilizado durante 2 a 4 ciclos, en el que la reutilización del catalizador comprende lavado con n-hexano y recalentamiento a una temperatura de 700 °C en aire estático del catalizador separado de la etapa (iv).
- 35 6. El procedimiento reivindicado en la reivindicación 1, en el que el rendimiento de los ésteres alquílicos de ácido graso está en el intervalo de 3-99%.
7. El procedimiento reivindicado en la reivindicación 1, en el que la pureza de los ésteres alquílicos de ácido graso es > 95%.
- 40 8. Un procedimiento de preparación de ésteres alquílicos de ácido graso (FAAE) a partir de aceite de girasol (*Helianthus annuus*) usando un catalizador básico sólido, el procedimiento comprende las etapas de:
- (i) mezclar alcohol y aceite de triglicéridos en una relación molar de alcohol:aceite en el intervalo de 1,5:1 a 30:1;
- 45 (ii) añadir un catalizador a la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (i) en el intervalo de 1 a 12% en peso con respecto al aceite de triglicéridos, en el que el catalizador es un hidróxido de doble capa con la fórmula general $[M(I)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/m}^{m-}]^x \cdot nH_2O$, en la que
- M (I) es Li^+ ;
- M (III) es Al^{3+} ; y

ES 2 800 023 T3

A es aniones de la intercapa seleccionados del grupo que consiste en CO_3^{2-} , Cl^- y NO_3^- ; y en el que el catalizador es calcinado a una temperatura de 450 °C durante 1 a 12 horas antes de su uso en la etapa (ii);

5 (iii) calentar la mezcla de alcohol-aceite obtenida en la etapa (ii) en un baño de aceite que tiene temperatura en el intervalo de 30 a 100 °C durante un período en el intervalo de 1 a 24 horas para formar una mezcla de reacción;

(iv) filtrar la mezcla de reacción obtenida en la etapa (iii) para separar el catalizador de los productos de reacción y obtener un filtrado, el filtrado contiene glicerol y ésteres alquílicos de ácido graso; y

10 (v) separar glicerol del filtrado obtenido en la etapa (iv) para obtener los ésteres alquílicos de ácido graso.

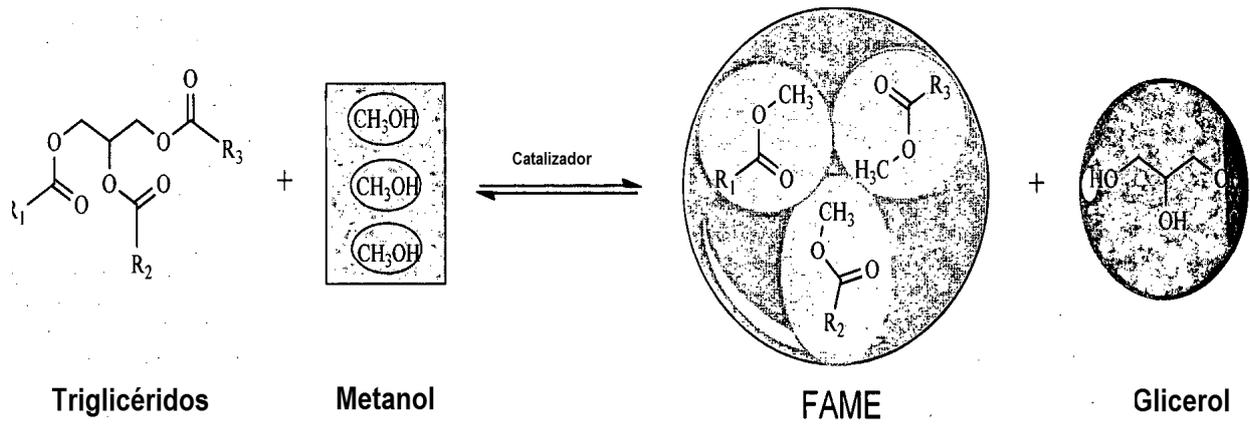


Figura 1

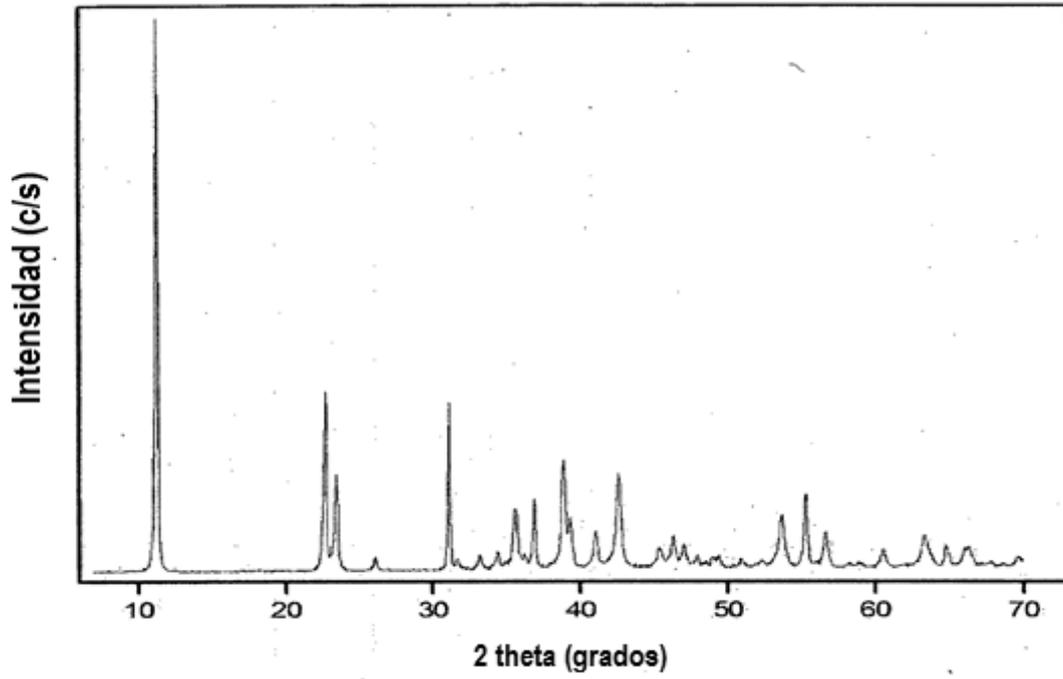


Figura 2

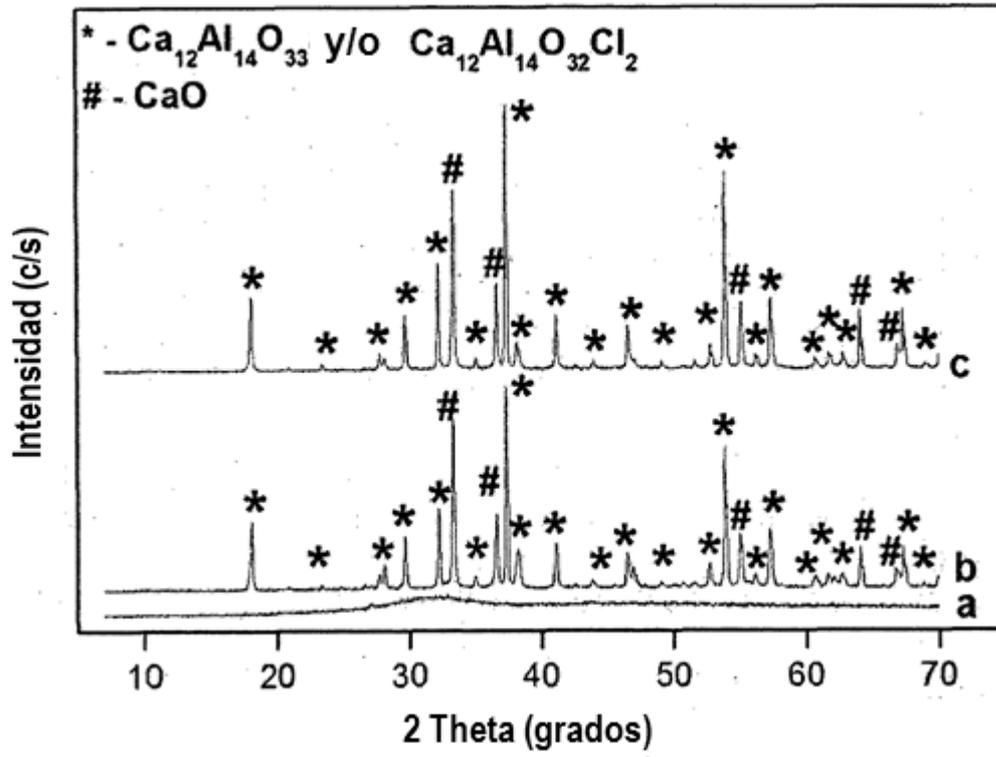


Figura 3

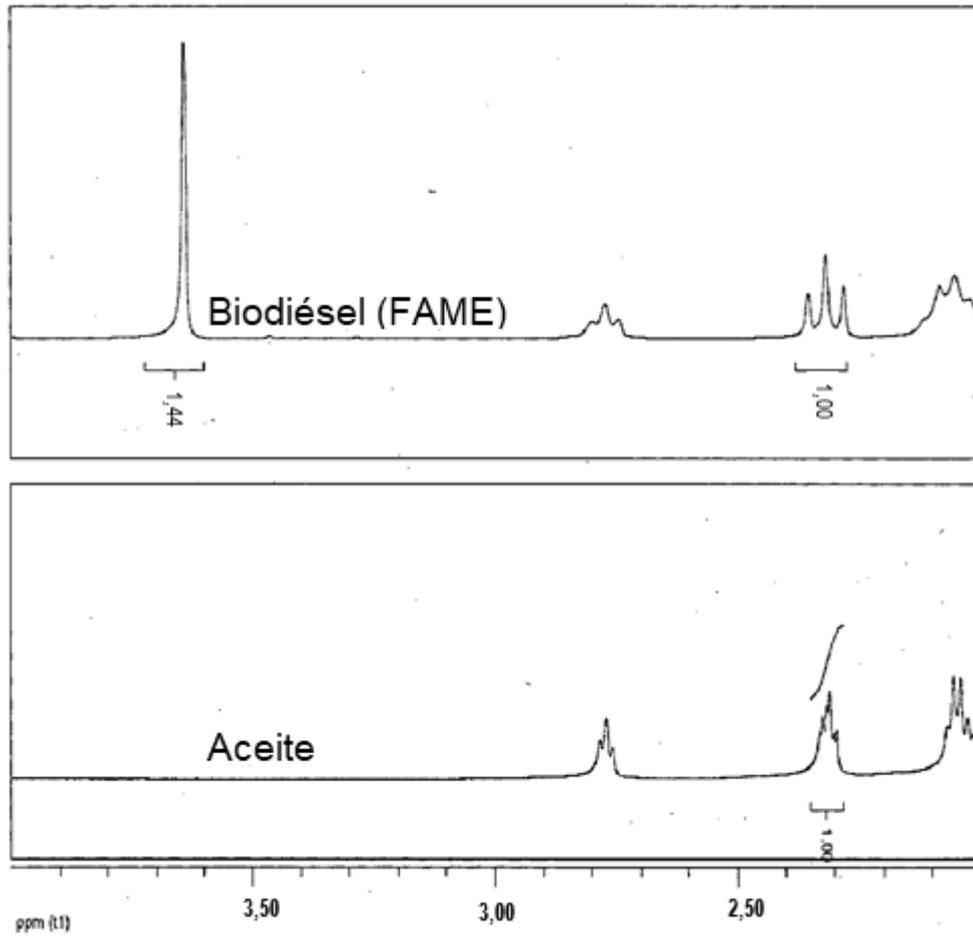


Figura 4

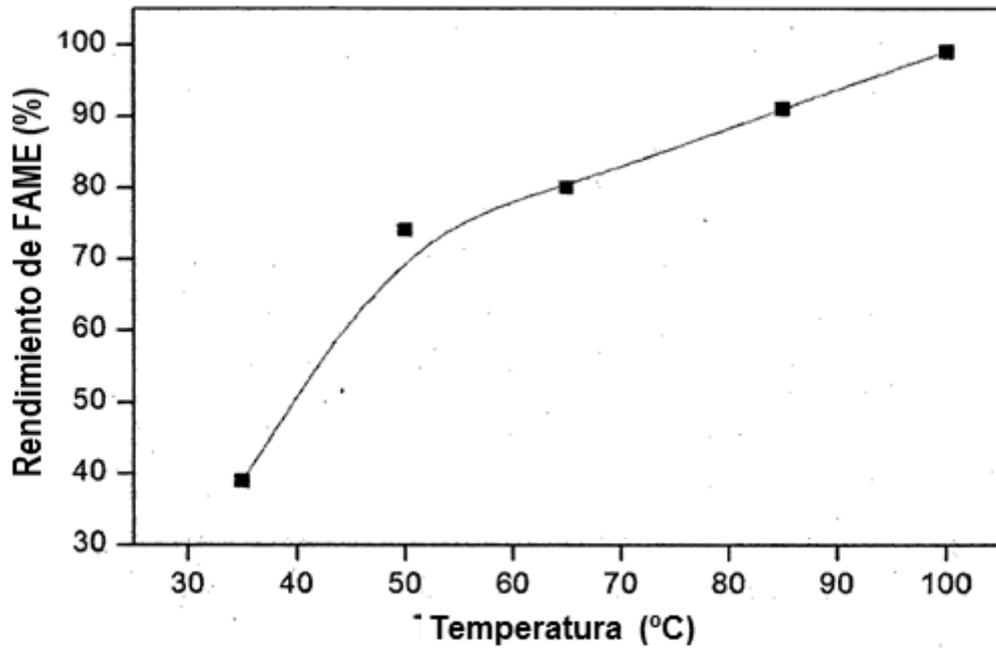


Figura 5

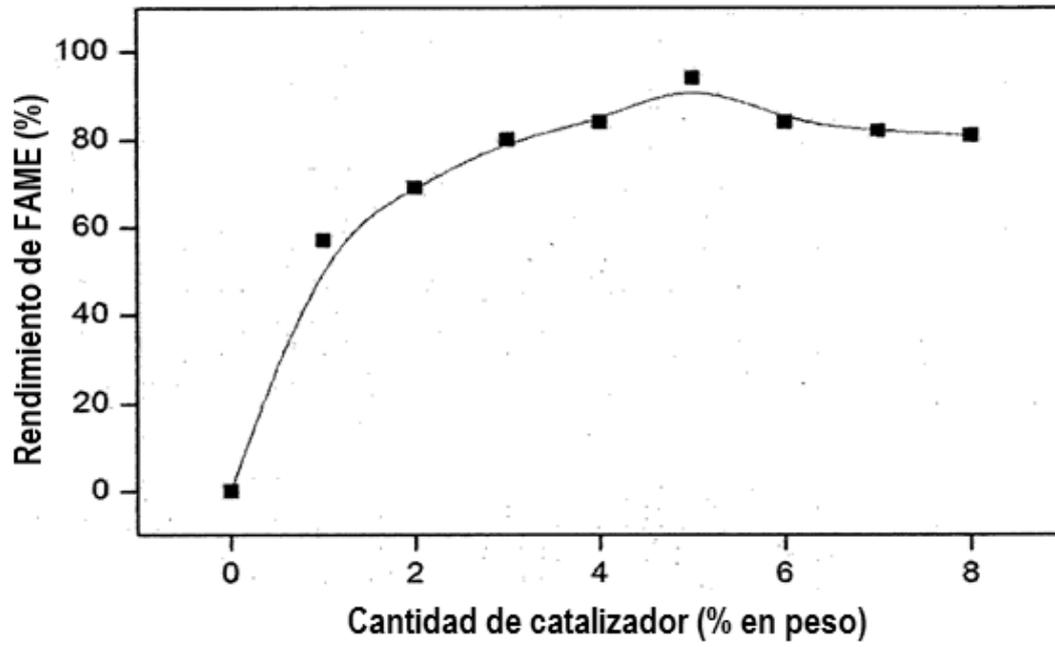


Figura 6