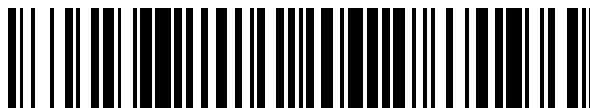


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 932 125**

21 Número de solicitud: 202130611

51 Int. Cl.:

**B01J 21/10** (2006.01)

**C11C 3/00** (2006.01)

**C01F 7/78** (2012.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**29.06.2021**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**13.01.2023**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (100.0%)**

**Avda. Medina Azahara, 5**

**14005 CÓRDOBA (Córdoba) ES**

72 Inventor/es:

**COSTARROSA MORALES, Laureano;**

**DORADO PÉREZ, María del Pilar y**

**LEIVA CANDIA, David Eduardo**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Nuria**

54 Título: **NUEVAS HIDROTALCITAS Y SU USO COMO CATALIZADORES PARA LA TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a nuevas hidrotalcitas de base Mg/Al en forma de partículas sólidas y el proceso para su preparación. En particular, se refiere al uso de estas partículas de hidrotalcita de base Mg/Al como catalizador en reacciones de transesterificación de aceites vegetales, así como en la producción de biodiesel. Además, también se refiere al proceso de obtención de dicho biodiesel en alta pureza el cual permite eliminar la glicerina como subproducto.

ES 2 932 125 A1

## NUEVAS HIDROTALCITAS Y SU USO COMO CATALIZADORES PARA LA TRANSESTERIFICACION DE ACEITE

### CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere a hidrotalcita de base Mg/Al y el proceso para su preparación. En particular, se refiere al uso de estas de hidrotalcita de base Mg/Al en forma de partículas sólidas como catalizador en la producción de transesterificación de aceites vegetales, así como al proceso de obtención de dicho biodiesel.

10

### ESTADO DE LA TÉCNICA

15

Las hidrotalcitas o sus óxidos mixtos derivados, son conocidas por su papel como catalizadores en la producción de biodiesel. Principalmente participan en la reacción de transesterificación de aceites como catalizadores heterogéneos básicos. Los principales activos de la reacción serían los correspondientes óxidos mixtos, derivados de las hidrotalcitas tras su calcinación, debido a su carácter más básico, importante en la catálisis de la reacción de transesterificación.

20

La mayoría de los métodos hasta ahora descritos para la síntesis de hidrotalcitas; tienen lugar en medios alcalinos, lo que le aporta el carácter básico buscado. Aun así, todas las publicaciones hasta la fecha, mantienen necesario el lavado del producto final que le devuelve a un pH=7 ya que elimina los iones alcalinos y los iones nitrato, como se describe en Xie et al., 2006.

25

Recientes publicaciones ya utilizan estas hidrotalcitas en la catálisis para la conversión de aceites en biodiesel, que conlleva la formación de glicerina como subproducto final. La eliminación de la glicerina supone un problema para la producción industrial, en costes y tiempo, lo cual, reduciría los beneficios de la utilización de hidrotalcitas en la obtención de biodiesel.

30

35

Por lo tanto, existe la necesidad de conseguir un biodiesel que cumpla con la normativa europea de biocombustibles (EN 14214) sin necesidad de extracción de glicerina, que conlleve un mayor rendimiento y mejora de la calidad del biodiesel añadido al abaratamiento de los costes de su producción. Se propone un procedimiento de obtención de dicho biocombustible a partir de la transesterificación de aceites usando nuevas

hidrotalcitas como catalizador heterogéneo básico de la reacción para proporcionar biodiesel en alta pureza sin presencia de glicerina o con cantidades indetectables de esta.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

5

El primer aspecto de la invención se refiere a Hidrotalcita a base Mg/Al de acuerdo a la de fórmula que comprende:



10

Donde n es un numero entre 0,17 hasta 0,33;

x es un numero entre 0,05 hasta 0,7;

y es un numero entre 0,05 hasta 0.2; y

m es un numero entre 1 hasta 2.

15

El segundo aspecto de la presente invención se refiere al proceso de obtención de las hidrotalcitas del primer aspecto que comprende por lo menos las etapas:

a. Proporcionar una mezcla de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y agua;

b. Incorporar a la mezcla obtenida en la etapa anterior, una disolución acuosa de NaOH gota a gota;

20

c. Someter la mezcla de la etapa anterior a agitación hasta que se obtenga un precipitado;

d. Separar el precipitado obtenido en la etapa anterior mediante métodos de separación seleccionados de la lista que consiste en, centrifugación, decantación o filtración y sedimentación;

25

e. Someter al precipitado de la etapa anterior a un proceso de secado entre 50 hasta 100 °C para obtener un sólido;

f. Someter el sólido obtenido en la etapa anterior a un proceso de reducción de tamaño de partícula, preferiblemente a un proceso de molienda, seguido de un proceso de calcinación en rango de temperatura entre 580 hasta 825 °C, preferiblemente durante un periodo de entre 2 hasta 10 horas; y

30

donde el producto obtenido de la etapa d) o e) no se somete a un proceso que consiste en el lavado o purificación con agua.

Adicionalmente, el tercer aspecto de la invención se refiere al uso de las hidrotalcitas del primer aspecto o las hidrotalcitas obtenidas según el segundo aspecto como catalizador. Preferiblemente como catalizador en procesos de transesterificación de aceites vegetales y/o como catalizador en la producción de biodiesel.

5

En un cuarto aspecto la presente invención se refiere al proceso de obtención del biodiesel que comprende por lo menos las etapas:

- i. Proporcionar una mezcla que comprende un aceite vegetal, un disolvente y la hidrotalcita según el primer aspecto o según las hidrotalcitas obtenidas del proceso de acuerdo al segundo aspecto;
- ii. Someter la mezcla de la etapa anterior a una reacción de transesterificación a una temperatura en un rango entre 40 hasta 80 °C para proporcionar biodiesel; y
- iii. Aislar el biodiesel obtenido en la etapa anterior, preferiblemente el biodiesel se somete a un proceso de eliminación del disolvente por tratamiento térmico o evaporación, seguido de una etapa de separación del catalizador.

## DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las hidrotalcitas de acuerdo al primer aspecto de la invención donde la ratio molar Mg/Al es 2:1, (HT 2:1) CAL

Figura 2: Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las hidrotalcitas de acuerdo al primer aspecto de la invención donde la ratio molar Mg/Al es 3:1, (HT 3:1) CAL

Figura 3: Patrones de difracción de rayos X (XRD) de las hidrotalcitas de acuerdo al primer aspecto de la invención donde la ratio molar Mg/Al es 4:1, (HT 4:1) CAL

Figura 4: Patrones de difracción de rayos X (XRD) del compuesto intermedio (hidrotalcitas no calcinada) obtenida según la etapa f) del proceso de acuerdo al segundo aspecto de la invención donde la ratio molar Mg/Al es 2:1, (HT 2:1)

Figura 5: Patrones de difracción de rayos X (XRD) del compuesto intermedio (hidrotalcitas no calcinada) obtenida según la etapa f) del proceso de acuerdo al segundo aspecto de la invención donde la ratio molar Mg/Al es 3:1, (HT 3:1)

Figura 6: Patrones de difracción de rayos X (XRD) del compuesto intermedio (hidrotalcitas no calcinada) obtenida según la etapa f) del proceso de acuerdo al segundo aspecto de la invención donde la ratio molar Mg/Al es 4:1 (HT 4:1)

Figura 7: Difractogramas de la hidrotalcita con un ratio molar Mg/Al 3:1 a) según el primer aspecto de la invención a) calcinado, b) Sin calcinar

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5

La presente invención soluciona los problemas técnicos del estado de la técnica expuestos anteriormente, puesto que proporciona un nuevo catalizador para la reacción de transesterificación de aceites vegetales, la producción de dicho catalizador y su uso en la obtención de biodiesel con una mayor calidad y rendimiento.

10

El primer aspecto de la invención se refiere a hidrotalcitas a base Mg/Al de acuerdo a la de fórmula que comprende:



15

Donde n es un numero entre 0,17 hasta 0,33;

x es un numero entre 0,05 hasta 0,7;

y es un numero entre 0,05 hasta 0,2; y

m es un numero entre 1 hasta 2.

20

En una realización preferida de las hidrotalcitas a base de Mg/Al del primer aspecto, la relación molar Mg/Al está en un rango entre 2:1 hasta 5:1. Preferiblemente, la relación molar Mg/Al está en un rango entre 2:1 hasta 4:1. Más preferiblemente, dicha relación molar Mg/Al está en un rango entre 3:1 hasta 4:1. Se ha observado que con estos rangos de relación molar Mg/Al se obtiene mayor rendimiento de los catalizadores y se reducen los tiempos de reacción, lo que supone una ventaja en la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales.

25

En otra realización preferida las hidrotalcitas del primer aspecto están en forma sólida, preferiblemente en forma de partículas sólidas.

30

En otra realización preferida las hidrotalcitas a base de Mg/Al del primer aspecto, se refiere a hidrotalcita a base Mg/Al de acuerdo a la de fórmula que comprende:



Donde n es 0,2;

x es un numero entre 0,05 hasta 0,9;

y es un numero entre 0,05 hasta 0.12; y

5 m es un numero entre 1 hasta 2.

En otra realización preferida las hidrotalcitas a base de Mg/Al del primer aspecto, se refiere a hidrotalcita a base Mg/Al de acuerdo a la de fórmula que comprende:



Donde n es 0,25;

10 x es un numero entre 0,4 hasta 0,9;

y es un numero entre 0,8 hasta 2; y

m es un numero entre 1 hasta 2.

En una realización preferida, las hidrotalcita según el primer aspecto, están en forma de  
15 partículas sólidas cuyo tamaño medio de poro s está en un rango entre 1nm hasta 7nm, medido por escáner de microscopia electrónica de barrido (SEM). Para la caracterización por SEM, se utilizó el microscopio electrónico “Sirion FEI” según el método descrito en Cantrell, Gillie et al. Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. Applied catalysis A: General 287 (2005):183-190.#

20

En otra realización preferida la hidrotalcita de la presente invención según el primer aspecto, donde el área de superficie BET específica está en un rango entre 3 m<sup>2</sup>/g hasta 60 m<sup>2</sup>/g medido por el método BET, preferiblemente entre 10 m<sup>2</sup>/g hasta 50 m<sup>2</sup>/g. Dichos valores de superficie específica proporcionan una buena absorción de compuestos como  
25 glicerina por parte de las hidrotalcitas de la invención. La mezcla de las hidrotalcitas de la primera invención con un alcohol, preferiblemente metanol, mejoran la capacidad catalítica de las hidrotalcitas a la vez que aumenta significativamente su superficie especifica BET mejorando así, la absorción en su superficie de compuestos como la glicerina.

30

El método BET según descrito en Navarro, Guil-Lopez et al. 2018 se basa en la absorción-desorción isoterma de N<sub>2</sub>. En una realización preferida, el área de la superficie especifica de las partículas sólidas de la hidrotalcita del primer aspecto, es calculada dentro de un

rango de presión relativa entre 0,05 a 0,30. En otra realización particular, donde el valor de la sección transversal de la molécula de N<sub>2</sub> absorbida es 0,162nm<sup>2</sup>.

En una realización preferida, la hidrotalcita del primer aspecto, está caracterizada por que tiene un patrón de difracción de rayos (XRD) que comprende por lo menos los picos con un valor aproximado de 2-theta, 29,3, 42,8, 38,7 y 62,2 2-theta ± 0.2.

Preferiblemente, la hidrotalcita del primer aspecto, está caracterizada por que tiene un patrón de difracción de rayos (XRD) que comprende por lo menos los picos con un valor aproximado de 2-theta, 29,3, 31,3, 36,6, 38,7, 42,8, 47,7, 62,2, 63.5, 78,7 2-theta ± 0.2.

El término “valor aproximado” usado en dicha realización en el contexto de medidas en patrones XRD hace referencia a la incertidumbre en las medidas de grados 2-theta de ± 0.2 (expresado en grados 2-theta).

En una realización preferida la hidrotalcita del primer aspecto, en forma sólida, se caracteriza porque tiene un ratio molar Mg/Al 2:1, caracterizada por un patrón XRD de acuerdo con la figura 1.

En una realización preferida la hidrotalcita del primer aspecto, en forma sólida, se caracteriza porque tiene un ratio molar Mg/Al 3:1, caracterizada por un patrón XRD de acuerdo con la figura 2.

En una realización preferida la hidrotalcita del primer aspecto, en forma sólida, se caracteriza porque tiene un ratio molar Mg/Al 4:1, caracterizada por un patrón XRD de acuerdo con la figura 3.

Adicionalmente, los picos correspondientes se caracterizan por los índices de Miller, (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (112).

En otra realización preferida, donde los picos característicos de compuestos tipo hidrotalcitas caracterizados por índices de Miller, (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (112), son estrechos y simétricos. Dichos picos con estas características descritas recogidos en los difractogramas indican un alto grado de cristalinidad del sólido, lo que le confiere mejoras debido a la ordenación y periodicidad de sus átomos en el espacio. El resultado será una estructura tridimensional. La mejora de la cristalinidad de la hidrotalcita del primer aspecto proporciona una mayor absorción de componentes no deseados,

preferiblemente una mayor absorción de glicerina. El alto grado de cristalinidad de las hidrotalcitas del primer aspecto, proporciona una mayor actividad catalítica, preferiblemente durante reacciones de transesterificación de aceites vegetales para la obtención de biodiesel.

5

En particular, el pico con un valor 2-theta aproximadamente de  $29,3 \pm 0,2$  corresponde a nitrato sódico ( $\text{NaNO}_3$ ), y los picos con un valor 2-theta aproximadamente de  $42,8 \pm 0,2$  y  $63,5 \pm 0,2$  corresponden a óxidos de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) respectivamente. Los picos 31,3, 38,7, 47,7, corresponden a la presencia de nitrato sódico

10

( $\text{NaNO}_3$ ). Esto supone que el nitrato sódico está presente en las hidrotalcitas de la presente invención donde se encuentra fuertemente integrado y unido a la estructura sólido, diferenciándolo claramente de otros catalizadores del estado de la técnica y proporcionándole las ventajas

15

previamente citadas. En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al proceso de obtención de las hidrotalcitas según el primer aspecto que comprende por lo menos las etapas:

20

- a. Proporcionar una mezcla de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y agua;
- b. Incorporar a la mezcla obtenida en la etapa anterior, una disolución acuosa de  $\text{NaOH}$  gota a gota;
- c. Someter la mezcla de la etapa anterior a agitación hasta que se obtenga un precipitado;
- d. Separar el precipitado obtenido en la etapa anterior mediante métodos de

25

separación seleccionados de la lista que consiste en, centrifugación, decantación o filtración y sedimentación;

e. Someter al precipitado de la etapa anterior a un proceso de secado entre 50 hasta  $100^\circ\text{C}$  para obtener un sólido; preferiblemente  $80^\circ\text{C}$ .

30

f. Someter el sólido obtenido en la etapa anterior e) a un proceso de reducción de tamaño de partícula, preferiblemente a un proceso de molienda, seguido de un proceso de calcinación en rango de temperatura entre  $580$  hasta  $825^\circ\text{C}$ , preferiblemente durante un periodo de entre 2 hasta 10 horas; y

donde el producto obtenido de la etapa d) o e) no se somete a un proceso que consiste en el lavado o purificación con agua.

Mas preferiblemente, el producto obtenido de la etapa d) o e) no se somete a un proceso de lavado o purificación que comprende esencialmente agua.

Incluso, más preferiblemente, el producto obtenido en la etapa d) o e) no se somete a un proceso de lavado o purificación.

5

El proceso del segundo aspecto se conoce como co-precipitación en medio básico.

En una realización preferida, el soluto es una mezcla de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , cuyas cantidades fueron preparadas con relaciones molares de Mg/Al de 2:1 hasta 5:1.

10 Preferiblemente el disolvente es agua, preferiblemente agua destilada, desmineralizada o agua purificada.

En otra realización preferida, la disolución acuosa de la etapa b) del segundo aspecto que comprende, NaOH a una concentración molar entre 1M hasta 3M, preferiblemente 2,5 M y un disolvente seleccionado de la lista que comprende agua destilada, desmineralizada o agua purificada. Preferiblemente, agua destilada.

15

La disolución preparada en la anterior realización, se incorpora a la mezcla resultado de la etapa a) del segundo aspecto, gota a gota. Preferiblemente, gota a gota se refiere a añadir cantidades pequeñas entre 0,01ml hasta 0,1ml, de una sustancia líquida con un dispositivo dosificador. El dispositivo de goteo se selecciona de una lista que comprende cuentagotas, gotero, pipeta, y bureta. En esta realización preferida, la incorporación de la disolución que comprende NaOH y agua destilada, a la mezcla de la etapa a gota a gota, tiene lugar durante un tiempo entre 1 hora y 4 horas, preferiblemente 2 horas.

20

25

En una realización preferida, donde la mezcla de la etapa b) del segundo aspecto, se somete a un proceso de agitación durante un tiempo entre 30 minutos y 2 horas, preferiblemente 1 hora. Preferiblemente, la mezcla de la etapa b), tras el proceso de agitación, es sometida a un método físico de separación de mezclas seleccionado entre evaporación, cristalización, destilación, cromatografía, sedimentación, decantación, filtración, centrifugación e imantación. Preferiblemente el método de separación de la mezcla es decantación.

30

En una realización preferida, el método de decantación tiene lugar durante 12 horas a 48 horas, preferiblemente 24 horas.

35

El resultado del proceso de agitación y decantación caracterizado en la etapa c) del segundo aspecto, tiene como resultado la formación final de un sólido, en particular un precipitado y/o sedimento, de color blanco, blanquecino, pálido, níveo y albo. Mas en particular el precipitado es de color blanco.

Las hidrotalcitas en forma sólida son más fácil de manejar para su utilización como catalizadores. Además, aportan la ventaja de ser separadas fácilmente de la reacción.

10 En otra realización preferida, el precipitado obtenido de la etapa c) es sometido a un proceso de separación caracterizado en la etapa d) que comprende un método de separación de una mezcla seleccionado entre evaporación, cristalización, destilación, cromatografía, sedimentación, decantación, filtración, centrifugación e imantación. Preferiblemente, centrifugación y/o filtración.

15 En otra realización preferida el sólido seco de la etapa e) se somete a un proceso de desintegración mecánica de solidos entre corte, molienda, trituración y pulverización. Preferiblemente el proceso de desintegración mecánica del solido es molienda. Con ello, se consigue que el tamaño de la partícula que forma el sólido de dicha invención disminuya y por tanto que la superficie del catalizador sólido sea más homogénea.

En otra realización preferida, los sólidos resultantes de la etapa e) del segundo aspecto sufren un proceso de calcinación.

25 Entendiendo el término “calcinación” como el proceso de calentar una sustancia a altas temperaturas, preferiblemente temperatura de descomposición, a la cual un compuesto químico sufre una termólisis o descomposición en elementos más simples.

30 En una realización preferida donde el proceso de calcinación de la etapa f) del segundo aspecto tiene lugar en un rango de temperatura entre 580 °C hasta 825 °C, preferiblemente 600 °C. En otra realización preferida, el proceso de calcinación de la etapa f) del segundo aspecto tiene lugar durante un periodo entre 2 hasta 10 horas, preferiblemente 4 horas.

35 El compuesto sólido obtenido en la etapa e) previo a la etapa de calcinación f) muestra poca actividad catalítica, por ejemplo, en reacciones de transesterificación de aceites vegetales, en concreto la producción de biodiésel. Sin embargo, la hidrotalcita obtenida

tras la etapa de calcinación f) presenta una buena y mejorada actividad catalítica en reacciones de transesterificación de aceites vegetales, en concreto la producción de biodiésel. Además, las hidrotalcitas obtenidas del proceso del segundo aspecto de la invención, proporcionan una buena superficie específica BET así como una absorción de compuestos no deseados, tales como la glicerina.

La ausencia de lavado o purificación de la etapa d) o e) permite la presencia de especies químicas como  $\text{NO}_3^-$  y/o  $\text{Na}^+$  en la composición de los catalizadores sólidos de tipo hidrotalcita, dicha composición contribuye a las ventajas anteriormente mencionadas de dichos catalizadores, buena actividad catalítica y buena absorción de impurezas o compuestos no deseados, tales como la glicerina.

Estas especies químicas se han visto como resultado del no lavado o purificación del precipitado de la etapa d) o el sólido de la etapa e). La aparición de estas especies químicas aumenta el carácter básico de los catalizadores y se mejora la actividad catalítica en la reacción de transesterificación de aceites vegetales y/o producción de biodiesel.

El tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de las hidrotalcitas según el primer aspecto o de las hidrotalcitas obtenidas según el segundo aspecto, como catalizador, preferiblemente como catalizador en procesos de transesterificación de aceites vegetales.

El término “catalizador” usado en dicho aspecto es una sustancia capaz de acelerar o retardar la velocidad de una reacción química, sin que dicha sustancia sea consumida en el proceso.

El término “transesterificación” usado en el tercer aspecto es una reacción química que consiste en un intercambio entre el grupo orgánico de un éster con el grupo orgánico de un alcohol, en presencia de un catalizador ácido o básico.

En una realización preferida, el proceso de transesterificación tiene lugar entre un aceite vegetal y un alcohol. Preferiblemente, el alcohol, se selecciona de alcoholes lineales  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ , o alcoholes ramificados  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$  o cíclicos,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{10}$ . Mas preferiblemente al alcohol se selecciona de una lista que consiste en, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentanol y hexanol. Incluso más preferiblemente, preferiblemente al alcohol se selecciona de una lista que consiste en, metanol, etanol, propanol e isopropanol.

Preferiblemente, el aceite vegetal se selecciona de una lista que consiste en aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de coco y aceite de orujo. Más preferiblemente el aceite vegetal es aceite de girasol.

- 5 El cuarto aspecto de la presente invención se refiere al proceso de obtención de biodiesel que comprende por lo menos las etapas:
- i. Proporcionar una mezcla que comprende un aceite vegetal, un disolvente y la hidrotalcita según el primer aspecto o según las hidrotalcitas obtenidas del proceso de acuerdo al segundo aspecto;
  - 10 ii. Someter la mezcla de la etapa anterior a una reacción de transesterificación a una temperatura en un rango entre 40 hasta 80 °C para proporcionar biodiesel;
  - iii. Aislar el biodiesel obtenido en la etapa anterior ii).

15 Este proceso lleva a la obtención de biodiesel sin la presencia de elementos contaminantes como la glicerina. Es por ello una ventaja frente a los documentos y procesos del estado de la técnica, ya que se obtiene un biodiesel más puro, con mayor rendimiento y cuya producción es menos contaminante. Adicionalmente, se elimina la fase final de purificación y lo que reduce el número de etapas, el tiempo de producción y elimina el uso de disolventes orgánicos para la obtención de un producto de alta pureza.

20 La actividad y eficacia del proceso del cuarto aspecto, se puede medir por la cantidad, en tanto por ciento, de éster metílico de ácido graso obtenido, también referido como FAME. Preferiblemente, el éster metílico de ácido graso presente en el proceso del cuarto aspecto es el biodiesel.

25 En el proceso del cuarto aspecto, las cantidades FAME obtenidas fueron superiores al 70%, preferiblemente superiores al 80%, más preferiblemente superiores al 90%. La actividad del catalizador es mayor cuanto mayor es el porcentaje de FAME obtenido tras la reacción de transesterificación, esto supone que las hidrotalcitas de la presente invención  
30 actúan como catalizador a un alto rendimiento.

En una realización preferida, el biodiesel obtenido en el la etapa ii) se aísla en la etapa iii) mediante los métodos seleccionados de la lista que consiste en, tratamiento térmico por evaporación, cromatografía, sedimentación, decantación, filtración y centrifugación.  
35 Preferiblemente, centrifugación o decantación.

En otra realización preferida, el biodiesel obtenido en la etapa ii), se aísla en la etapa iii) mediante un proceso de eliminación del disolvente por tratamiento térmico o evaporación seguido de un proceso seleccionado de la lista que consiste en, sedimentación, filtración, centrifugación o decantación.

- 5 En otra realización preferida, el biodiesel de la etapa iii) se somete a un proceso de proceso de eliminación del disolvente por tratamiento térmico o evaporación, preferiblemente entre 40-120 °C, mas preferiblemente entre 60-100 °C, seguido de una etapa de separación del catalizador, preferiblemente el proceso de separación del catalizador se selecció de la lista que consiste en, cromatografía, sedimentación, decantación, filtración y  
10 centrifugación. Preferiblemente, centrifugación o decantación.

El catalizador comprende, los productos secundarios no deseados obtenidos en la etapa de transesterificación ii), tales como la glicerina, absorbidos en su superficie

- En una realización preferida, el aceite vegetal de la etapa i), del cuarto aspecto, se  
15 selecciona de una lista que consiste en, aceite de girasol, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de coco y aceite de orujo.

- En otra realización preferida del proceso el cuarto aspecto, la el aceite vegetal y la hidrotalcita de la etapa i) se encuentran en un ratio en peso entre 15% hasta el 5%,  
20 preferiblemente entre 12-8 %. Se ha observado que con esta relación en peso entre el aceite vegetal y la hidrotalcita de la presente invención, se obtiene mayor actividad catalítica en la producción de biodiesel en tiempos de reacción más cortos.

- En una realización preferida, el proceso del según el cuarto aspecto, donde la ratio molar  
25 entre el aceite vegetal y el disolvente es desde 30:1 hasta 5:1, preferiblemente, desde 20:1 hasta 10:1.

- En otra realización preferida el proceso según el cuarto aspecto, el disolvente de la etapa i) es un alcohol. Mas preferiblemente, el alcohol se selecciona de la lista que consiste en,  
30 alcoholes lineares  $C_1$ - $C_{10}$ , o alcoholes ramificados  $C_3$ - $C_{10}$  o cíclicos,  $C_3$ - $C_{10}$ . Mas preferiblemente al alcohol se selecciona de una lista que consiste en, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, pentanol y hexanol. Incluso más preferiblemente, preferiblemente al alcohol se selecciona de una lista que consiste en, metanol, etanol, propanol e isopropanol.

35

En una realización preferida, la etapa de transesterificación ii) del cuarto aspecto, se lleva a cabo a una temperatura en un rango entre 50 hasta 70 °C.

5 En una realización preferida del proceso según del cuarto aspecto, el biodiesel obtenido comprende menos del 5% de glicerina en peso, preferiblemente menos de 2%, incluso más preferiblemente, menos del 1%, más preferiblemente menos del 0,05%.

Por lo tanto, el proceso del cuarto aspecto evita recurrir a los procesos standard de eliminación de glicerina en la obtención de biodiesel.

10 En otra realización preferida, el proceso del cuarto aspecto proporciona biodiesel con un grado de pureza en peso un rango entre 90% hasta 100%, preferiblemente entre 95% hasta 99,9%, más preferiblemente entre un 98 hasta un 99,99%.

15 El término “pureza” del biodiesel se refiere a una mayor conversión de los aceites vegetales en FAME. La pureza del biodiesel fue medida y cuantificada según la normativa UNE EN 14103. El método utilizado en la medida y cuantificación de la pureza del biodiesel fue cromatografía de gases.

## EJEMPLOS

20 *Ejemplo 1: Síntesis de hidrotalcitas y óxidos mixtos.*

Las hidrotalcitas del primer aspecto usadas como catalizadores en la obtención del biodiésel fueron preparadas con unas relaciones Mg/Al de 2:1, 3:1, 4:1 mediante el método de co-precipitación en medio básico. Para ello se disolvieron las correspondientes  
25 cantidades de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en 200 mL de agua destilada. La disolución así obtenida se añadió gota a gota durante 2 h a otra disolución consistente en 20 g de NaOH en 200 mL de agua destilada. Después la mezcla se dejó en agitación durante una hora más y se dejó decantar durante 24 h. Tras la decantación se obtuvo un precipitado blanco que se separó por centrifugación y, directamente y sin llevar a cabo  
30 lavado alguno, se secó a 80 °C durante 48 h. Después de molerlo, el sólido se calcinó a 600 °C durante 4 h. Los catalizadores obtenidos se nombraron HT21, HT31 y HT41 y los óxidos mixtos tras la calcinación HT21 CAL, HT31 CAL y HT41 CAL.

*Ejemplo 2: Obtención de biodiesel.*

Se introdujeron 25 mL de metanol (relación molar 15:1) en un matraz de 250 mL de dos bocas, equipado con un condensador de reflujo y un sistema de agitación magnética, y se  
 5 añade la cantidad de hidrotalcita según el porcentaje requerido (1.6-3 g). La mezcla se agita y se calienta durante 20 minutos hasta que alcanza los 50 °C. En ese momento se añaden al reactor 40 g de aceite, previamente calentado hasta alcanzar la temperatura de la mezcla anterior, 50 °C. Se aumenta la temperatura hasta llegar a los 65 °C. La mezcla se mantiene en agitación a 750 rpm, durante el tiempo de reacción seleccionado. Al finalizar  
 10 la reacción, la masa de reacción se transfiere primero al rotavapor con el fin de eliminar el metanol sobrante. Finalmente, la mezcla se centrifuga obteniéndose una sola capa de biodiésel y el catalizador sólido en el fondo. El catalizador se separa por métodos conocidos en el estado de la técnica como, por ejemplo, filtración, decantación o cromatografía. El biodiesel se obtiene en alta pureza y los productos secundarios como la glicerina no son  
 15 detectados en el biodiesel final.

*Ejemplo 3: Caracterización de las hidrotalcitas de acuerdo al primer aspecto de la invención.*

20 Los patrones de difracción de hidrotalcitas de acuerdo al primer aspecto de la invención donde la ratio Mg/AL es 2:1 (HT2:1 CAL), 3: 1 (HT3:1 CAL) y 4:1 (HT4:1 CAL) y se exponen en las figuras 1, 2 y 3.

En todos los difractogramas hidrotalcitas de acuerdo al primer aspecto de la  
 25 invención se observan los picos característicos de compuestos tipo hidrotalcita con índices de Miller (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (112). Son picos estrechos y simétricos, lo que indica que todas las muestras sintetizadas tienen un alto grado de cristalinidad. Además de la hidrotalcita, se encuentra también presente una cantidad variable de nitratina ( $\text{NaNO}_3$ ) que se corresponde con el pico ( $2\theta \sim 29,3^\circ$ ) entre otros. En los difractogramas de  
 30 la derecha, que corresponden a los óxidos mixtos, desaparecen los picos correspondientes a la HT y se pueden observar claramente los picos característicos a  $2\theta \approx 42,8^\circ$  y  $63,5^\circ$  de los óxidos de Mg y Al [164]. Sin embargo, también se siguen apreciando los picos específicos del nitrato sódico, lo que indica que esta especie permanece tras la calcinación.

En la figura 7 se muestra con más detalle una comparativa entre los patrones de difracción de la HT3:1 antes y después de calcinar según la etapa f) del segundo aspecto de la invención.

Por tanto, nuestro sistema catalítico está basado en la estructura de la hidrotalcita y sus óxidos mixtos, pero contiene también otras especies, como es el nitrato sódico. Estas especies no se eliminan tras la calcinación a 600 °C.

*Ejemplo 4: Caracterización de composición de las hidrotalcitas.*

Las hidrotalcitas se caracterizaron por SEM y XPS. Ambas técnicas confirmaron el alto contenido en sodio de las hidrotalcitas calcinadas como se ve en la tabla 1.

	C	O	N	Na	Mg	Al
HT3:1CAL, XPS	9.42	52.69	3.14	19.7	8.47	6.58
HT4:1CAL, XPS	7.05	53.22	1.04	16.56	14.87	7.26

**Tabla 1.** Datos de composición de los catalizadores HT3:1 CAL y HT4:1 CAL por XPS

Las hidrotalcitas del primer aspecto tiene la ventaja de que pueden ser reutilizadas como catalizadores en reacciones de transesterificación de aceites vegetales, como los procesos de acuerdo al aspecto cuatro de la presente invención. Pudiendo ser reutilizados, por lo menos hasta 3 veces, ofreciendo muy buenos resultados en relación a su actividad catalítica, rendimientos y a la absorción se eficaz de glicerina en su superficie. Una manera de reutilizarlos, es someterlos a un lavado con metanol, preferiblemente seguido de un proceso de secado del disolvente, en este caso metanol.

Las propiedades texturales, por ejemplo, de la hidrotalcita de acuerdo al primer aspecto donde el ratio Mg/Al es 3:1 (HT3:1 CAL) frente a la misma hidrotalcita después de 30 min en contacto con metanol para su activación (HT3:1 CAL, met) y después de la reacción una vez lavada con metanol para su reutilización posterior (HT3:1 CAL, reut) se muestran en la tabla 2.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño medio de SEM (Å)
HT3:1 CAL	5.96	20
HT3:1 CAL, met	57.97	55
HT3:1 CAL, reut	26.01	70

**Tabla 2.** Propiedades texturales del catalizador mixto HT3:1 CAL.

*Ejemplo 5: Reacción de transesterificación.*

- 5 Se proporciona una mezcla de 40 g de aceite y metanol en una relación molar de 15:1 y esta se sometió a una reacción de transesterificación a una temperatura de 70 °C. Las hidrotalcitas (catalizadores) usados esta descritos en la tabla 3.

10 Los resultados de conversión (FAME) obtenidos se exponen en la tabla 3. En ella se puede observar que la hidrotalcita que se sintetiza por el método común con lavado final donde se ha usado agua, no muestra apenas actividad (6-7 % FAME), y que en tiempos cortos de reacción se alcanzan conversiones altas (96 % FAME), siempre que se usen porcentajes de catalizador relativamente altos (10 %).

Catalizador	Tiempo (h)	%FAME
HT3:1 CAL (4%) Lavada	5	7
HT4:1 CAL (4%) Lavada	5	6.4
HT3:1 CAL (4%)	5	75
HT3:1 CAL (5%)	2	83
HT3:1 CAL (7.5%)	1	95
HT2:1 CAL (7.5%)	1	89
HT4:1 CAL (7.5%)	1	89
HT3:1 CAL (10%)	1	96

15 **Tabla 3.** Valores de conversión obtenidos en la transesterificación de aceite de girasol usando metanol en relación 15:1

\*Los números entre paréntesis indican el porcentaje de catalizador respecto al aceite

Para estudiar la evolución de la conversión, se hizo un estudio cinético de la reacción de transesterificación con el catalizador HT3:1 CAL. Para ello se llevó a cabo la reacción en las siguientes condiciones: 40 g de aceite de girasol, 25 mL de metanol (15:1) y 4 g (10

%) de catalizador. Se tomaron muestras a diversos tiempos y los valores de conversión obtenidos aparecen en la tabla 4.

	Tiempo (min)								
	5	10	15	20	30	45	60	90	120
Conversión (% FAME)	0	64.5	97.4	97.5	99.6	98.3	97.6	97.9	96.7

**Tabla 4.** Estudio cinético de la reacción de transesterificación con el catalizador HT3:1

5 CAL

En esta tabla se puede apreciar que la máxima conversión se alcanza a tiempos de reacción muy cortos (99.6 % en tan solo 30 min). Esto hace pensar que la contribución homogénea es muy importante.

#### 10 *Ejemplo 6: Catálisis homogénea de las hidrotalcitas.*

Con el objetivo de medir la cuantía de la catálisis homogénea, se llevaron a cabo dos reacciones en paralelo. En ambas las condiciones fueron las mismas: 16 g de aceite de girasol, una relación de aceite metanol de 15:1 (10 mL) y una temperatura de 65 °C La diferencia fue el uso de catalizador o no. Mientras que en un caso se usó 1 g de catalizador HT3:1 CAL (6.5 % respecto a la cantidad de aceite), en el otro no se usó ningún sólido sino solo el metanol filtrado después de su activación por contacto con el catalizador HT3:1CAL durante media hora. El resultado obtenido fue que en la primera reacción con catalizador heterogéneo se alcanzó una conversión de 87.8 % FAME mientras que, en el segundo caso, solo con la contribución homogénea, se obtuvo una conversión del 54.5 % FAME, lo que indica que la catálisis homogénea contribuye en gran medida. La combinación de ambos tipos de catálisis (homogénea y heterogénea) conduce a una alta conversión de aceite en un tiempo muy corto, dando lugar a un biodiésel de gran pureza y evitando la formación de glicerina.

## REIVINDICACIONES

1. Hidrotalcita a base Mg/Al de acuerdo a la de fórmula que comprende:



5        donde n es un numero entre 0,17 hasta 0,33;

          x es un numero entre 0,05 hasta 0,7;

          y es un numero entre 0,05 hasta 0,2; y

          m es un numero entre 1 hasta 2.

10       2. La hidrotalcita según la reivindicación anterior, donde la relación molar entre Mg y Al está en un rango entre 2:1 hasta 5:1.

3. La hidrotalcita según la reivindicación 1, donde

          n es 0,2;

          x es un numero entre 0,05 hasta 0,9;

          y es un numero entre 0,05 hasta 0,12; y

15       m es un numero entre 1 hasta 2.

4. La hidrotalcita según la reivindicación 1, donde

          n es 0,25;

          x es un numero entre 0,4 hasta 0,9;

          y es un numero entre 0,8 hasta 2; y

20       m es un numero entre 1 hasta 2.

5. La hidrotalcita según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la hidrotalcita está en forma de partículas sólidas.

6. La hidrotalcita según la reivindicación anterior, donde las partículas sólidas tienen un tamaño medio de los poros en un rango entre 1nm hasta 7nm, medido por SEM.

25       7. La hidrotalcita según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el área de superficie específica está en un rango entre  $3 \text{ m}^2/\text{g}$  hasta  $60 \text{ m}^2/\text{g}$  medido por el método BET.

30       8. La hidrotalcita según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que tiene un patrón de difracción de rayos X que comprende por lo menos los picos con un valor de 2-theta, 29,3, 42,8, 38,7 y 62,2 2-theta  $\pm 0,2$ .

9. Proceso de obtención de las hidrotalcitas según las reivindicaciones 1-8 que comprende por lo menos las etapas:

- a. Proporcionar una mezcla de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , de  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  y agua;
- 5 b. Incorporar a la mezcla obtenida en la etapa anterior, una disolución acuosa de NaOH gota a gota;
- c. Someter la mezcla de la etapa anterior a agitación hasta que se obtenga un precipitado;
- d. Separar el precipitado obtenido en la etapa anterior; preferiblemente el método de separación es por centrifugación o filtración;
- 10 e. Someter al precipitado de la etapa anterior a un proceso de secado entre 50 hasta 100 °C para obtener un sólido;
- f. Someter el sólido obtenido en la etapa anterior a un proceso de reducción de tamaño de partícula, preferiblemente a un proceso de molienda, seguido de un proceso de calcinación en rango de temperatura entre 580 hasta 825 °C,
- 15 donde el producto obtenido de la etapa d) o e) no se somete a un proceso que consiste en el lavado o purificación con agua.

10. Uso de las hidrotalcitas según las reivindicaciones 1-8 o de las hidrotalcitas obtenidas según la reivindicación 9, como catalizador.

20 11. Uso de las hidrotalcitas según la reivindicación 10, como catalizador en procesos de transesterificación de aceites vegetales y /o como catalizador en la producción de biodiesel.

12. El uso de las hidrotalcitas según la reivindicación anterior, donde los aceites vegetales se seleccionan de una lista que consiste en, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de coco y aceite de orujo.

25 13. Proceso de obtención de biodiesel que comprende por lo menos las etapas:

- i) Proporcionar una mezcla que comprende un aceite vegetal, un disolvente y la hidrotalcita según cualquiera de las reivindicaciones 1-8 o según las hidrotalcitas obtenidas del proceso de acuerdo a la reivindicación 9;
- ii) Someter la mezcla de la etapa anterior a una reacción de transesterificación a una temperatura en un rango entre 40 hasta 80 °C para proporcionar biodiesel;
- 30 y

- iii) Aislar el biodiesel obtenido en la etapa anterior, preferiblemente el biodiesel se somete a un proceso de eliminación del disolvente por tratamiento térmico o evaporación, seguido de una etapa de separación del catalizador.

- 5 14. El proceso según la reivindicación anterior, donde los aceites vegetales se seleccionan de una lista que consiste en, aceite de girasol, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de colza, aceite de palma, aceite de coco y aceite de orujo.
15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13-14, donde el ratio en peso entre el aceite vegetal y la hidrotalcita, está entre 15% hasta el 5%.
- 10 16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13-15, donde el ratio molar entre el aceite vegetal y el disolvente es desde 30:1 hasta 5:1, preferiblemente, desde 20:1 hasta 10:1.
17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13-16, donde el disolvente es un alcohol, preferiblemente el alcohol es un alcohol  $C_1$ - $C_{10}$ , lineal o ramificado.
- 15 18. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13-17, donde la cantidad de glicerina presente en el biodiesel es menor de 5%, preferiblemente menor de 2% en peso.
19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 13-18, donde el grado de pureza en peso del biodiesel está en un rango entre 90% y 100%, preferiblemente entre 95% y 99.9%.

Figura 1

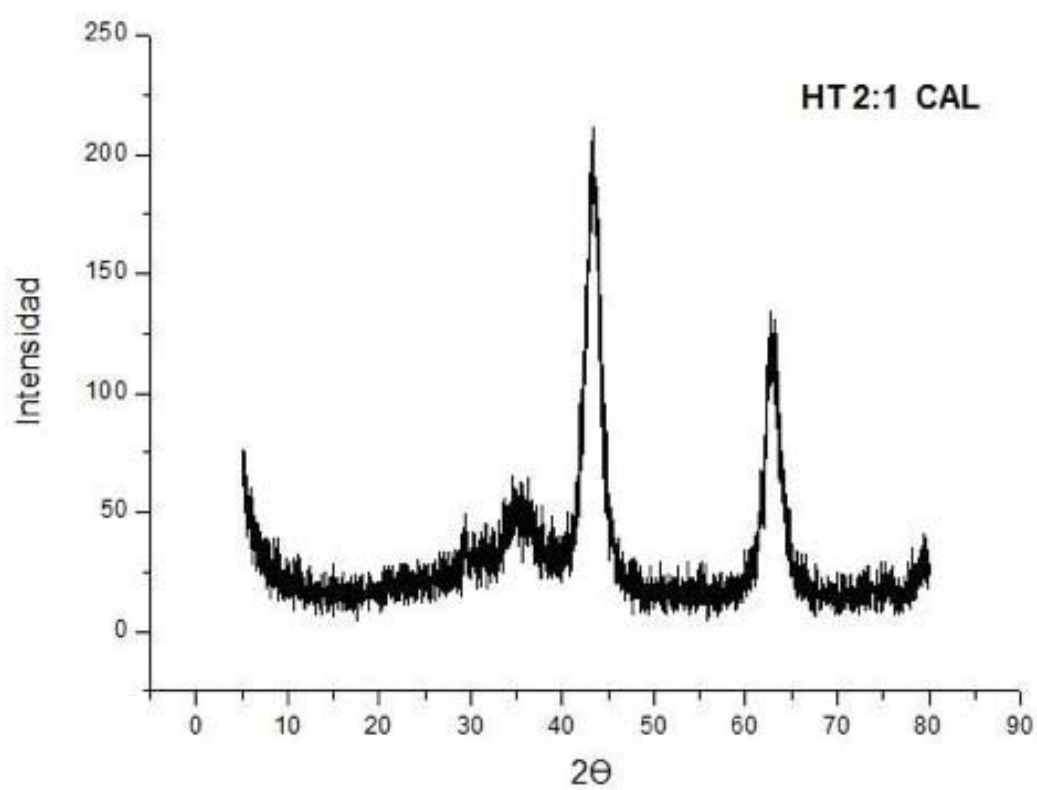


Figura 2

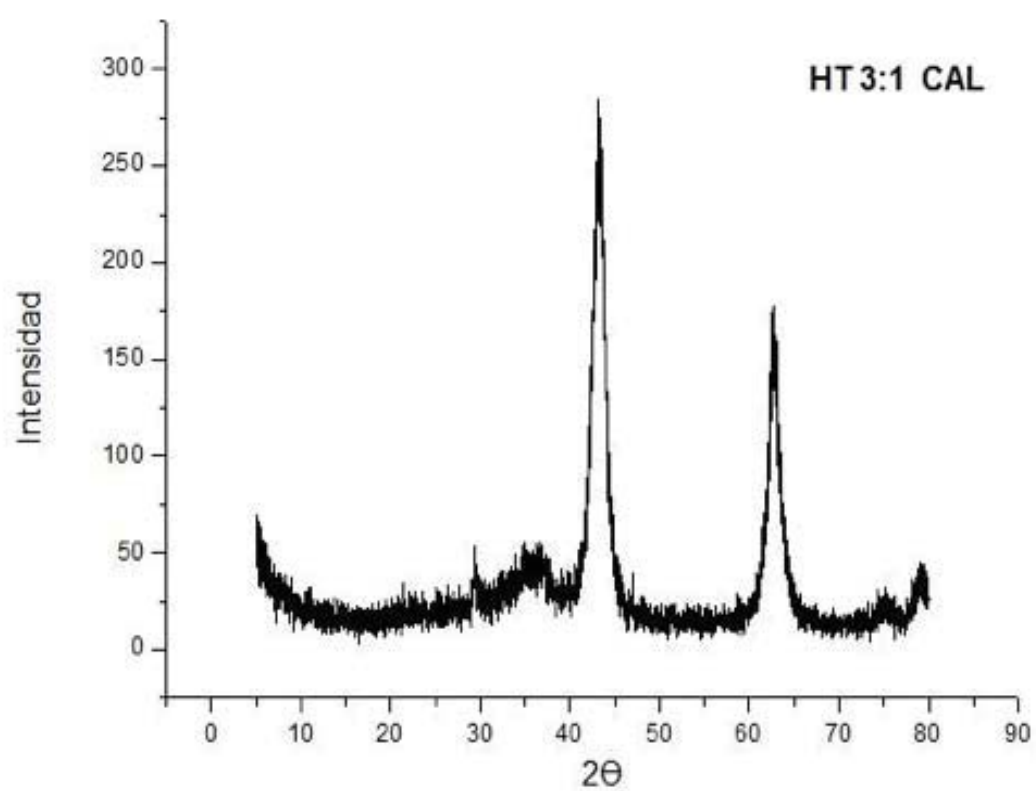


Figura 3

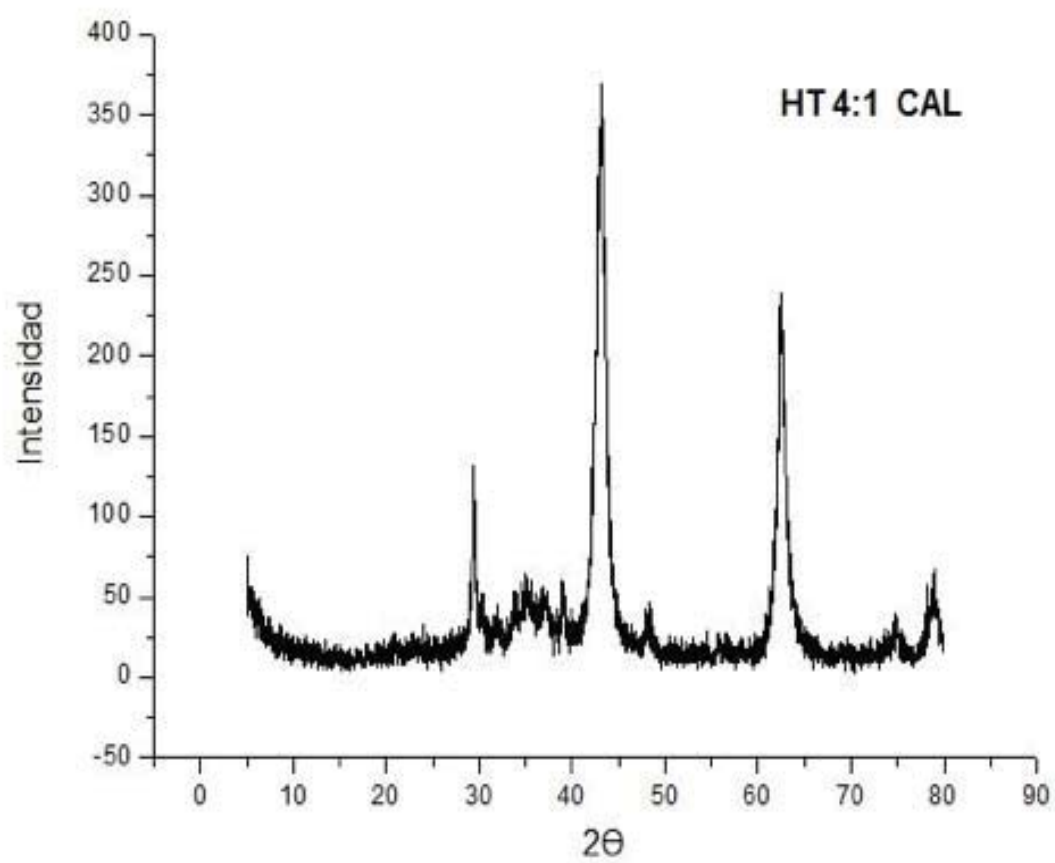


Figura 4

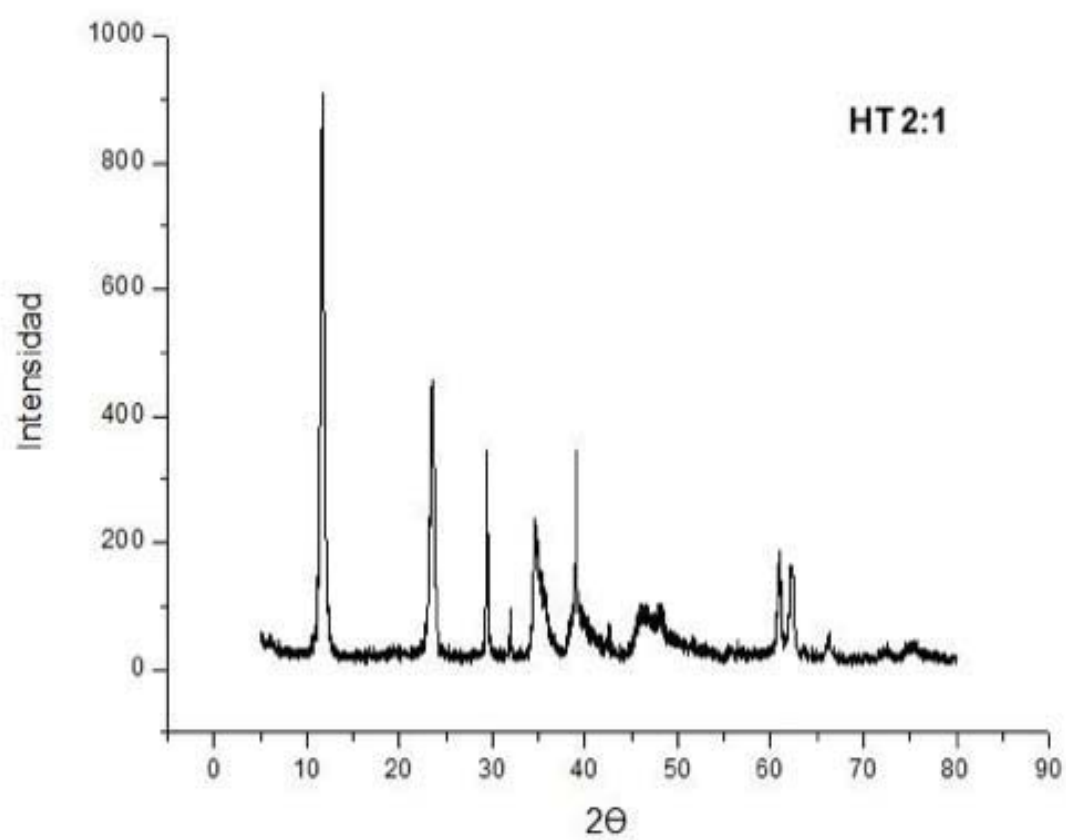


Figura 5

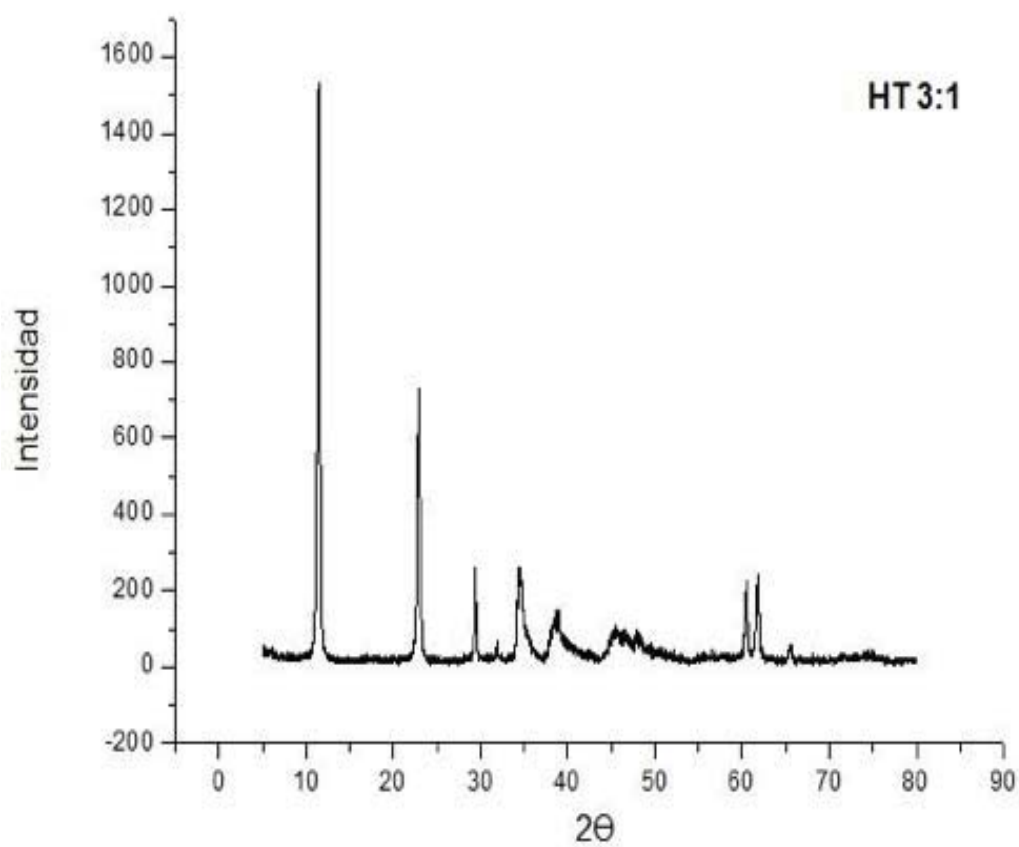


Figura 6

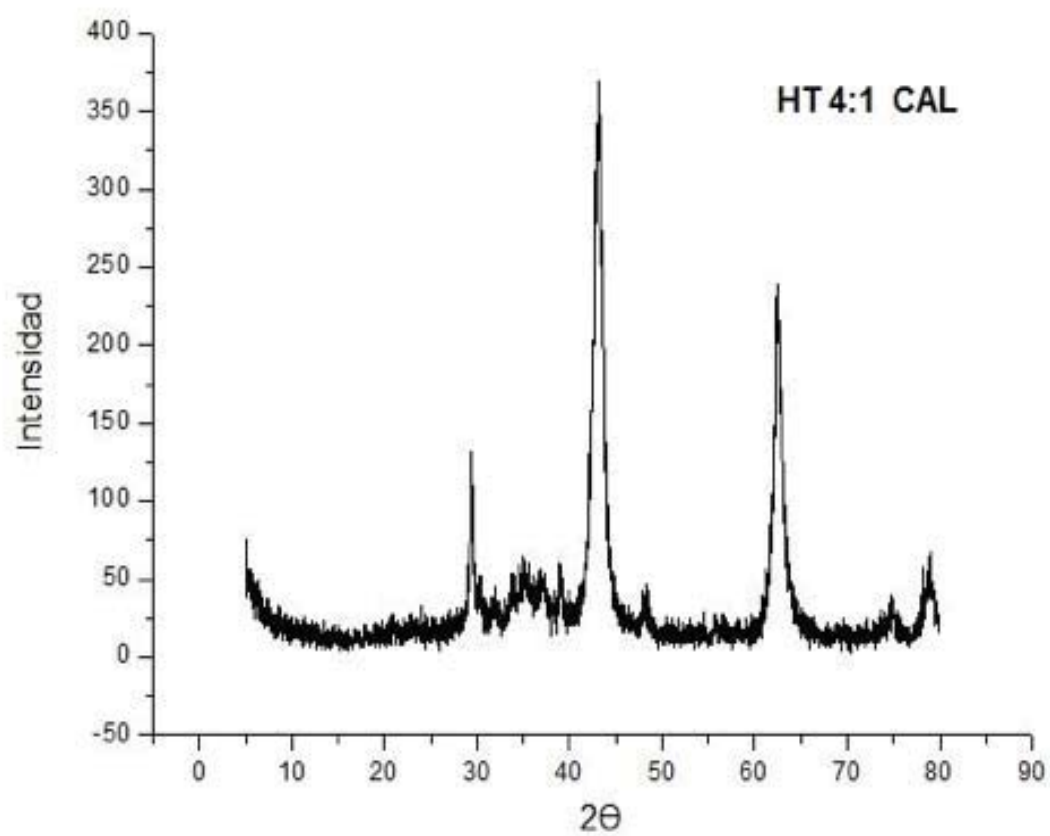
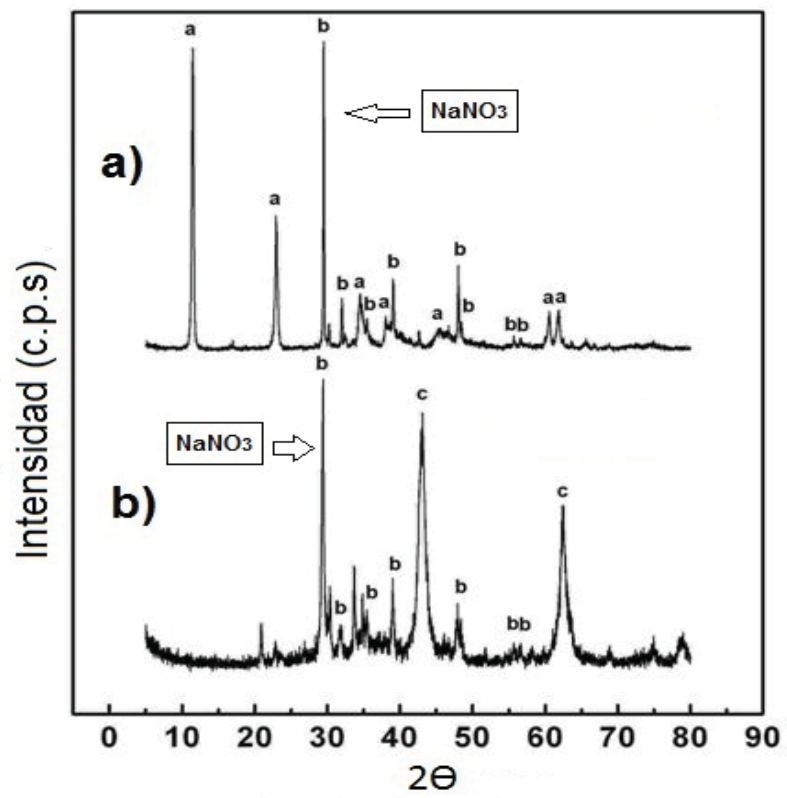


Figura 7





- ②① N.º solicitud: 202130611  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.06.2021  
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	LAUREANO COSTARROSA et al. Optimization of the Transesterification of Waste Cooking Oil with Mg-Al Hydrotalcite Using Response Surface Methodology. Energies, 30/01/2018, Vol. 11, N° 3012, Páginas 1 a 9. (resumen) páginas 3 - 4	1-19
A	YINGQUN MA et al. Mixed methanol/ethanol on transesterification of waste cooking oil using Mg/Al hydrotalcite catalyst. Energy, 06/05/2016, Vol. 107, Páginas 523-524. (resumen) página 524	1-19
A	L.R. REYNA-VILLANUEVA et al. Biodiesel production using layered double hidroxides and derived mixed oxides: The role of the synthesis conditions and the catalysts properties on biodiesel conversion. Fuel, 13/04/2019, Páginas 285 a 292. (resumen) página 287	1-19
A	A. NAVAJAS et al. Outstanding performance of rehydrated Mg-Al hydrotalcites as heterogeneous methanolysis catalysts for the synthesis of biodiesel. Fuel, 21/09/2017. (resumen) página 174	1-19
A	WO 2006050915 A1 (ASER S.R.L.) 18/05/2006, página 3, línea 20 - página 7, línea 17	1-19
A	US 2015190788 A1 (VASIC et al.) 09/07/2015, ejemplos 14-15	1-19

#### 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  
09.06.2022

Examinador  
A. Rua Aguete

Página  
1/2

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J21/10** (2006.01)**C11C3/00** (2006.01)**C01F7/78** (2022.01)

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

B01J, C11C, C01F

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

INVENES, EPODOC, PATENW, XPESP, CAPLUS