



TÍTULO DE PATENTE No. 403088

Titular(es): UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

Domicilio: Lascurain de Retana No. 5, Colonia Centro, Guanajuato, Guanajuato, 36000, MÉXICO

Denominación: OBTENCIÓN DE FERRITA DE COBALTO PARA SU APLICACIÓN COMO CATALIZADOR EN LA OPTIMIZACIÓN DE LAS REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN Y TRANSESTERIFICACIÓN DE ÁCIDOS GRASOS PARA EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL.

Clasificación: **CIP:** C04B35/26; C04B35/32; H01F1/34; H01F1/44
CPC: C04B35/2666; H01F1/34; H01F1/44

Inventor(es): ESTHELA RAMOS RAMÍREZ; NORMA LETICIA GUTIÉRREZ ORTEGA; JOSÉ DE JESÚS MONJARAZ VALLEJO.

SOLICITUD

Número:
MX/a/2015/009362

Fecha de Presentación:
21 de Julio de 2015

Hora:
10:55

Vigencia: Veinte años

Fecha de Vencimiento: 21 de julio de 2035

Fecha de Expedición: 25 de mayo de 2023

La patente de referencia se otorga con fundamento en los artículos 1º, 2º fracción V, 6º fracción III, y 59 de la Ley de la Propiedad Industrial.

De conformidad con el artículo 23 de la Ley de la Propiedad Industrial, la presente patente tiene una vigencia de veinte años improrrogables, contada a partir de la fecha de presentación de la solicitud y estará sujeta al pago de la tarifa para mantener vigentes los derechos.

Quien suscribe el presente título lo hace con fundamento en lo dispuesto por los artículos 5º fracción I, 9, 10 y 119 de la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º fracción V, inciso a), 4º y 12º fracciones I y III del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; artículos 1º, 3º, 4º, 5º fracción V, inciso a), 16 fracciones I y III y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial; 1º, 3º y 5º fracción I Acuerdo Delegatorio de Facultades del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

El presente documento electrónico ha sido firmado mediante el uso de la firma electrónica avanzada por el servidor público competente, amparada por un certificado digital vigente a la fecha de su elaboración, y es válido de conformidad con lo dispuesto en los artículos 7 y 9 fracción I de la Ley de Firma Electrónica Avanzada y artículo 12 de su Reglamento. Su integridad y autoría, se podrá comprobar en www.gob.mx/impj.

Asimismo, se emitió conforme lo previsto por los artículos 1º fracción III; 2º fracción VI; 37, 38 y 39 del Acuerdo por el que se establecen lineamientos en materia de Servicios Electrónicos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial.

SUBDIRECTORA DIVISIONAL DE EXAMEN DE FONDO DE PATENTES ÁREAS BIOTECNOLÓGICA, FARMACÉUTICA Y QUÍMICA

EMELIA HERNÁNDEZ PRIEGO



Cadena Original:
EMELIA HERNANDEZ PRIEGO|00001000000506482277|SERVICIO DE ADMINISTRACION TRIBUTARIA|56||MX/2023/53170|MX/a/2015/009362|Título de patente normal|2000|EGMG|Pág(s) 1|Xhnl7qu2nny1uetGO9GplAzfzKg=

Sello Digital:
Zpy3neMrgilqEYIwDlx43N59OIUeCLW9ofO1ww5V72DAOxyR+2mra2XpGukH7IOemIN5OuYeehFPes1imJmb0FLhh2t1H+HAsZzijLHZE5s2L632eqpoLYiMHXLpkW0VZIGyZVSz9mVTofvbg16aVMRNmJ4IU6ZXbrYDdcCdWaJXCMjgPFPMAPxvkRa2nQALHhXQRsBnkkQuhKCCQas2LepfHYntE0C46uH/GKxfqe+rcNH5vSB2gcuOsIub/PLjLJp8qBtpuUHzPC UdDJMN7nRTuTjNjNLlxQgKhckXPwMZK5ZLsQGnwTUGComR0/uO2SxcmjFPhU8SXAWuketxDQ==



MX/2023/53170

Obtención de ferrita de cobalto para su aplicación como catalizador en la optimización de las reacciones de esterificación y transesterificación de ácidos grasos para el proceso de producción de biodiesel.

5

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es la síntesis del precursor de ferrita de cobalto (un óxido mixto de cobalto/hierro), la transformación correspondiente del precursor a ferrita de cobalto y su aplicación como catalizador en el proceso de obtención de biodiesel.

- 10 La originalidad de la presente invención reside en la obtención y utilización de la ferrita de cobalto como catalizador heterogéneo en las reacciones de esterificación y transesterificación que se realizan de manera simultánea.

ANTECEDENTES

- 15 La obtención de biodiesel es un proceso que consiste en transformar una mezcla de ácidos grasos (en forma de triglicéridos) presentes en aceites o grasas, en una mezcla de alquilésteres (biodiesel) mediante una reacción de transesterificación. La reacción de transesterificación se lleva a cabo entre los triglicéridos y un monoalcohol de cadena corta en presencia de un catalizador, produciendo los alquilésteres y glicerol.
- 20 En el proceso de obtención de biodiesel por catálisis convencional desarrollada en los años 40 (U.S. 2383632) se utilizan hidróxidos de metales alcalinos como catalizadores homogéneos (que se encuentran en el mismo estado de agregación que los reactivos). La catálisis convencional presenta varias desventajas que encarecen el proceso de producción del biodiesel, entre las cuales sobresalen: la concentración de ácidos grasos libres en el aceite
- 25 o grasa debe ser menor al 4% ya que pueden neutralizar el hidróxido e inhibir la reacción; la rápida agitación y la presencia de agua favorece la saponificación de los ácidos grasos libres (formación de jabón) formando emulsiones que inhiben la separación de los productos (biodiesel y glicerol); requiere procesos de purificación y neutralización para la obtención de productos de calidad.

Para el uso de aceites o grasas que contienen concentraciones mayores del 4% de ácidos grasos libres se ha planteado el uso de catalizadores ácidos que llevan a cabo una etapa de esterificación (Cardeno F., (2010), *Production of crude palm oil biodiesel by heterogeneous catalysis*, Fac. Ing. Univ. Antioquia, 51: 81-86). Este tipo de catálisis emplea ácidos fuertes bajo condiciones supercríticas con el fin de aumentar el rendimiento de la reacción. Posterior a la etapa de esterificación se lleva a cabo una etapa de transesterificación aumentando el número de etapas del proceso de obtención del biodiesel.

Existen diferentes investigaciones enfocadas en el empleo de catalizadores heterogéneos, los cuales se encuentran en diferente estado de agregación que los reactivos. En el caso de la reacción de transesterificación los catalizadores empleados se encuentran en estado sólido. El empleo de catalizadores heterogéneos presenta las ventajas de eliminar la etapa de lavados del biodiesel, no interferir en la separación de los productos, no llevar a cabo reacciones de saponificación y ser fácilmente recuperables.

En CA2704224A1 se reporta el uso de diferentes cementos (cuyos principales componentes son el CaCO_3 y el CaSO_4) como catalizadores en la producción de biodiesel. En este proceso se utiliza una relación molar de alcohol de 37:1, un tiempo de reacción de una hora y una atmósfera, además no reportan si el biodiesel cumple con la normativa correspondiente.

En CO6120166A1 reportan el uso de pentóxido de niobio soportado en alúmina. Para el acondicionamiento del catalizador se le realiza un secado prolongado (12 horas a 130°C). La obtención de biodiesel se realiza a una temperatura de reacción de 150 a 250°C . El pentóxido de niobio solo presenta actividad catalítica en la reacción de transesterificación y no de esterificación. El pentóxido de niobio está compuesto de un metal con bajo porcentaje de presencia en la corteza terrestre, lo que dificulta garantizar un abastecimiento necesario para un proceso a nivel industrial.

En ES2361393T3 se reporta el uso de titanatos laminares con un tiempo prolongado de reacción (mayores de 2 horas), a temperaturas de 150 a 290°C y solo se reporta actividad catalítica en la reacción de transesterificación.

En MX2011013388 se usa como catalizador el óxido de zinc soportado en sílice para llevar a cabo el proceso de esterificación asistido con luz UV y una posterior transesterificación

con NaOH. Este proceso aumenta el número de etapas y no elimina la etapa de lavados sucesivos.

El empleo óxidos mixtos en la obtención de biodiesel es reportado en DE102010055399. Para la obtención del precursor del catalizador (del tipo hidroxicarbonato) emplean como agentes precipitantes KOH y K_2CO_3 a una temperatura de $55^\circ C$ durante la precipitación. Para la obtención del catalizador, el precursor es calcinado de 450 a $550^\circ C$ en una atmosfera de nitrógeno durante 8 horas. El catalizador está constituido de una mezcla de Mg, Al y La (un metal escaso en la naturaleza). El porcentaje de catalizador empleado en la reacción de transesterificación es del 10% p/p.

10 La ferrita de cobalto es utilizada por sus propiedades ferromagnéticas y existen diferentes métodos para su obtención, uno de los métodos para la síntesis de su precursor es la coprecipitación. En CN1657490 y CN 103204546 se reportan métodos para la obtención de nanopartículas de ferrita de cobalto, en los diferentes procesos reportados se utilizan mezclas de soluciones para coprecipitar el precursor de la ferrita de cobalto o relaciones molares diferentes a las planteadas en esta patente.

15 Para la obtención del hidroxicarbonato Cobalto/Hierro empleado como precursor del catalizador ferrita de cobalto de esta patente se utilizó una solución de hidróxido de sodio, la cual fue goteada de manera simultánea con la solución que contiene las sales de cobalto y hierro sin calentamiento. La solución obtenida fue llevada a reflujo. Posteriormente se fue lavada sucesivamente con agua. El precipitado resultante se secó en estufa.

20 El catalizador ferrita de cobalto se obtiene mediante la calcinación del hidroxicarbonato de Cobalto/Hierro en una mufla. Este proceso de calcinación nos da como resultado la obtención de una ferrita de cobalto con propiedades catalíticas en las reacciones de esterificación y transesterificación simultáneamente. Este catalizador lleva a cabo las reacciones mencionadas eliminando así una etapa de pretratamiento del aceite o grasa para disminuir la cantidad de ácidos grasos libres.

25 La producción de biodiesel se llevó a cabo empleando el catalizador ferrita de cobalto, alcohol (metanol o etanol) y fuente de ácidos grasos (aceite o grasa), con calentamiento. Mediante este procedimiento a nivel industrial empleando el catalizador ferrita de cobalto se

favorecería el rendimiento de conversión a biodiesel y se evitaría tener que emplear condiciones críticas de presión elevada.

PROBLEMA TÉCNICO A RESOLVER

5 La originalidad de la presente invención reside en la obtención de la ferrita de cobalto y su empleo como catalizador heterogéneo en las reacciones simultáneas de esterificación y transesterificación para la obtención de biodiesel, la recuperación del catalizador para su empleo en otros ciclos de reacción, la fácil separación de los productos, y recuperación del alcohol sobrante de la reacción, en un tiempo aproximado de 2 horas. Con lo cual se eliminan
10 las etapas a nivel industrial de pretratamiento del aceite o grasa mediante la esterificación con catálisis homogénea ácida, y la purificación del biodiesel. De manera complementaria la eliminación de las etapas de purificación de biodiesel, la recuperación del alcohol y del catalizador para su reutilización, evita la generación de residuos haciendo el proceso sustentable.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención comprende un método de síntesis del precursor de la ferrita de cobalto, la transformación del precursor en ferrita de cobalto correspondiente y su empleo como catalizador en el proceso de obtención de biodiesel. La ferrita de cobalto presenta
20 propiedades catalíticas en las reacciones de esterificación y transesterificación, que permiten su aplicación para la obtención de biodiesel que cumple con normas de calidad marcadas por la ASTM y EN para su uso como combustible en motores de combustión interna.

El proceso de síntesis del hidroxicarbonato Cobalto/Hierro como precursor del catalizador ferrita de cobalto comprende los siguientes pasos:

- 25 1.- Coprecipitación de una solución de sales de cobalto y hierro en una relación molar entre 2:1 a 4:1, con una solución de hidróxido de sodio de 4 a 6 Molar, goteadas simultáneamente a un pH entre 12 a 14 a una velocidad de goteo 4 a 5 ml/min de la solución de las sales de cobalto y hierro.
- 30 2.- Reflujo de la solución obtenida durante 1.5 a 3 horas a una temperatura de 90 a 110 °C con recirculación de agua a 4° a 10°C.

3.- Lavados sucesivos con el mismo volumen de agua, dejando un reposo de 24h entre cada lavado.

4.- Secado del precipitado resultante del último lavado en estufa durante 24h a 100°C.

La principal ventaja de este proceso de síntesis del precursor es que solo se utiliza hidróxido de sodio como agente precipitante, eliminando la adición del carbonato de sodio debido a que el hidroxicarbonato sintetizado adquiere los carbonatos necesarios del agua o aire para estabilizar su estructura. La obtención del catalizador ferrita de cobalto consta de un proceso de deshidratación, descarbonatación y deshidroxilación para generar el óxido mixto cobalto/hierro a partir del precursor.

10 La obtención del catalizador ferrita de cobalto sólo consta de una fase:

1.- Calcinación del hidroxicarbonato cobalto/hierro en una mufla a una temperatura entre 600 a 900 °C, preferiblemente entre 650 a 860 °C. La calcinación se realiza en atmósfera de aire y el catalizador pierde entre un 30 a 40% del peso inicial.

Las condiciones de la síntesis del Hidroxicarbonato Co/Fe y la calcinación del mismo para obtener la ferrita de cobalto, permiten obtener un catalizador que es capaz de llevar a cabo reacciones de esterificación y transesterificación de manera simultánea en la obtención de biodiesel. El llevar a cabo estas reacciones en simultaneo permite utilizar aceites o grasas con contenido de ácidos grasos libres mayor a 4%, evitando así una etapa de pretratamiento del aceite o grasa.

20 El proceso de producción de biodiesel consta de cuatro etapas:

1.- Reacción de esterificación y transesterificación. La producción de biodiesel se lleva a cabo empleando un 2% a 5% (p/p) de catalizador ferrita de cobalto con respecto al aceite o grasa, una relación de alcohol (metanol o etanol) de 6:1 a 12:1 con respecto al aceite o grasa, una temperatura entre 50° a 80° C preferiblemente entre 58° a 72° C, un tiempo de reacción de 50 a 10 min preferiblemente entre 40 a 20 min y una agitación de 3000 a 2000 rpm.

2.- Recuperación del catalizador ferrita de cobalto por filtración.

3.- Separación de los productos: La solución obtenida se deja reposar para permitir la separación por diferencia de densidad de los productos: biodiesel y glicerol.

4.- Recuperación del alcohol: El biodiesel es calentado a 100°C para la recuperación del alcohol en exceso que no haya reaccionado en el proceso, el cual puede ser reintegrado a la línea de producción.

5 El glicerol obtenido es un subproducto con valor agregado el cual es empleado en muchos procesos, como la fabricación de jabón.

Las propiedades que presenta el catalizador ferrita de cobalto en las reacciones de esterificación y transesterificación permiten llevar a cabo la obtención de biodiesel a condiciones de baja temperatura y a presión atmosférica y favorecer su aplicación a nivel industrial. La recuperación del alcohol en exceso empleado en el proceso lo vuelve más rentable.

10 Las condiciones de la presente invención permiten la obtención de biodiesel de calidad que cumple con las normas ASTM y EN, algunas de las características que presentan los lotes obtenidos son: Viscosidad 3.75 cp, Densidad 0.87 gr/ml, Acidez 0.17 mmKOH/gr, corrosión de la lámina de cobre Clase 1 y turbidez 7°C. La norma D6751 presenta los parámetros que debe cumplir el biodiesel para su utilización como combustible en motores de combustión interna de manera segura.

El proceso planteado permite la recuperación del catalizador ferrita de cobalto para una posterior reactivación y reutilización dentro del proceso de obtención de biodiesel, disminuyendo considerablemente los costos de producción.

20

EJEMPLOS

25 En la obtención del hidroxicarbonato cobalto/hierro se utilizó una solución de hidróxido de sodio de concentración 5 M, la cual fue goteada simultáneamente con la solución que contiene las sales de cobalto y hierro en una relación molar de 3:1, a un pH de 13 a una velocidad de goteo 4.5 ml/min de la solución de las sales de cobalto y hierro. La solución obtenida fue puesta a reflujo durante 2 h a una temperatura de 100 °C. Posteriormente se realizaron lavados sucesivos con el mismo volumen de agua, dejando un reposo de 24h entre cada lavado. El precipitado resultante del último lavado se seca en estufa durante 24h a 100°C. El hidroxicarbonato Cobalto/Hierro fue calcinado en una mufla a una temperatura de

700 °C para la obtención del catalizador ferrita de cobalto el cual se obtiene en una fase cristalina pura.

La producción de biodiesel se llevó a cabo empleando un 3% (p/p) de catalizador con respecto al aceite o grasa, una relación de metanol 12:1 con respecto al aceite o grasa, una temperatura de 65° C, un tiempo de reacción de 30min y una agitación de 2500 rpm. La solución obtenida se filtró al vacío para recuperar el catalizador ferrita de cobalto. La solución obtenida se deja reposar para permitir la separación por diferencia de densidad de los productos: biodiesel y glicerol. El biodiesel y el glicerol fueron calentados a 100° C para la recuperación del metanol utilizado. Le eficiencia en la conversión a biodiesel fue mayor del 93% en un tiempo de 30 minutos, lo cual es superior al obtenido mediante el método convencional de catálisis homogénea que en ese mismo intervalo de tiempo alcanza máximo un 85%.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de obtención de ferrita de cobalto caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
 - 5 a) Coprecipitación de una solución de sales de cobalto y hierro en una relación molar entre 2:1 a 4:1, con una solución de hidróxido de sodio de 4 a 6 Molar, goteadas simultáneamente a un pH entre 12 a 14 a una velocidad de goteo 4 a 5 ml/min de la solución de las sales de cobalto y hierro.
 - b) Reflujo de la solución obtenida durante 1.5 a 3 horas a una temperatura de 90 a 110 °C con recirculación de agua a 4° a 10°C.
 - 10 c) Lavados sucesivos con el mismo volumen de agua, dejando un reposo de 24h entre cada lavado.
 - d) Secado del precipitado resultante del último lavado en estufa durante 24h a 100°C.
 - 15 e) Calcinación del producto obtenido en el paso anterior (hidroxicarbonato cobalto/hierro) en una mufla a una temperatura entre 600 a 900 °C, preferiblemente entre 650 a 850 °C. La calcinación no requiere la inyección de ningún gas para tener una atmósfera con composición específica y el catalizador pierde entre un 30 a 40% del peso inicial.
- 20 2. Un proceso para la producción de biodiesel, que se caracteriza por las etapas siguientes:
 - 25 a) Reacción de esterificación y de transesterificación para la producción de biodiesel, la cual se lleva a cabo empleando el catalizador de ferrita de cobalto obtenido del proceso de la reivindicación 1, en una relación de 2% a 5% (p/p) del catalizador de ferrita de cobalto con respecto al aceite o grasa, una relación de alcohol (metanol o etanol) de 6:1 a 12:1 con respecto al aceite o grasa, una temperatura entre 50° a 80° C preferiblemente entre 58° a 72° C, un tiempo de reacción de 15 a 50 min preferiblemente entre 20 a 40 min y una agitación de 2000 a 3000 rpm.
 - b) Recuperación del catalizador ferrita de cobalto por filtración.

- c) Separación de los productos: La solución obtenida se deja reposar para permitir la separación por diferencia de densidad de los productos: biodiesel y glicerol.
- d) Recuperación del alcohol: El biodiesel es calentado a 100°C para la recuperación del alcohol en exceso que no haya reaccionado en el proceso, el cual puede ser reintegrado a la línea de producción.

5

- 3. El uso de la ferrita de cobalto obtenida a partir del método la reivindicación 1, como catalizador heterogéneo con propiedades ácido/base, adecuadas para la obtención de biodiesel.

RESUMEN

Se sintetizó un hidroxicarbonato Cobalto/Hierro como precursor de la Ferrita de cobalto (óxido mixto Cobalto/Hierro). La ferrita de cobalto presenta capacidad catalítica en las reacciones de esterificación y transesterificación de ácidos grasos. Las propiedades fisicoquímicas del catalizador permiten disminuir el tiempo de reacción para la producción de biodiesel, aumentar el porcentaje de conversión, además de eliminar etapas de lavado presentes en una síntesis convencional de biodiesel. El proceso planteado tanto para la producción del catalizador y la producción de biodiesel es una alternativa para disminuir los costos, aumentando la rentabilidad de la producción industrial del biocombustible.