



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 908**

51 Int. Cl.:  
**C07D 317/36** (2006.01)  
**C10L 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03782220 .2**  
86 Fecha de presentación : **20.11.2003**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1569923**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.09.2005**

54 Título: **Utilización de una mezcla de ésteres de ácidos grasos como combustible o disolvente.**

30 Prioridad: **12.12.2002 IT MI02A2627**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.11.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.11.2008**

73 Titular/es: **Polimeri Europa S.p.A.**  
**Piazza Boldrini 1**  
**20097 San Donato Milanese, MI, IT**

72 Inventor/es: **Notari, Marcello y**  
**Rivetti, Franco**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 306 908 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).



## ES 2 306 908 T3

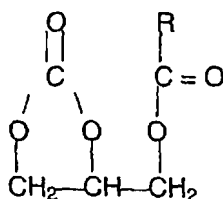
Se ha encontrado a continuación que es posible utilizar convenientemente, como combustible o disolvente, mezclas que comprenden uno o más ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiésel) y uno o más ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol.

5 La utilización de estas mezclas como combustible o disolvente es particularmente interesante ya que pueden obtenerse a través de un procedimiento que permite la reutilización del glicerol producido conjuntamente junto con la producción de biodiésel.

10 Por tanto, un objetivo de la presente invención se refiere a la utilización como combustible o disolvente, de una mezcla que comprende uno o más ésteres alquílicos de ácidos grasos que presentan la fórmula (I):



15 y uno o más ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol que presentan la fórmula (II):



25 en la que:

- R representa un radical alquilo o alqueniilo, lineal, ramificado o cíclico, mono o poliinsaturado, que contiene desde 4 hasta 24 átomos de carbono, preferentemente desde 8 hasta 22 átomos de carbono;
- R' representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, preferentemente a radical C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> lineal o ramificado, más preferentemente un radical metilo o etilo.

35 Se prefiere la utilización como combustible o disolvente de una mezcla en la que en los ésteres que presentan la fórmula (I) y (II):

- R representa un radical alquilo o alqueniilo, lineal, ramificado o cíclico, mono o poliinsaturado, que contiene desde 8 hasta 22 átomos de carbono;
- R' representa un radical alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

45 Los ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol están presentes preferentemente en la mezcla en un porcentaje en peso que oscila desde el 10 hasta el 40%.

Ejemplos de estos ésteres se representan mediante los ésteres de ácidos caprílico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico, linoleico, linolénico o mezclas de los mismos.

50 Las grasas y aceites de origen natural, principalmente de origen vegetal, se utilizan convenientemente como fuentes de los ésteres anteriores, tales como, por ejemplo, aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de coco, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de sésamo o aceites usados utilizados como alimento.

55 Las mezclas objeto de la invención han demostrado ser adecuadas para su utilización como combustibles en motores de ciclo diésel, desde un punto de vista de combustión y motorístico, en general. Estas mezclas presentan normalmente poderes caloríficos inferiores iguales a 36-37 MJ/kg y valores del índice de cetano superiores a 49, valores que son completamente similares a los del biodiésel convencional.

60 Estas mezclas han demostrado ser particularmente eficaces en la reducción de emisiones de sustancia contaminante, tales como monóxido de carbono, dióxido de azufre, benceno y los otros materiales particulados e hidrocarburos no quemados, debido a su alto contenido en oxígeno (desde el 12% hasta el 15% en peso), superior al del biodiésel convencional (aproximadamente el 10% en peso) y la ausencia de contenido en azufre.

65 Las mezclas, objeto de la invención, también presentan características de disolvente únicas, que las hace un disolvente sumamente ecológico, inflamable, con un alto punto de ebullición y baja toxicidad, adecuado para sustituir a los disolventes industriales convencionales, tales como limoneno y disolventes de origen del petróleo, utilizados actualmente en un amplio intervalo de aplicaciones.

## ES 2 306 908 T3

Ejemplos de aplicaciones son la eliminación de aceites y grasas de motores, productos fabricados de metal, hornos; desengrasado del cuero; eliminación de adhesivo y tinta; utilización como agente de desmoldeo en el moldeo de productos fabricados de metal y cemento; utilización como disolvente y lubricante en operaciones de corte de metales; utilización como disolvente en pinturas a base de aceite.

5

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos (biodiésel convencional) pueden añadirse adicionalmente a las mezclas, objeto de la invención, para su utilización según los fines de la invención.

10

Cuando se selecciona como disolvente, las mezclas pueden utilizarse como tales o formuladas con otros componentes tales como agua y tensioactivos, mientras que cuando se utilizan como combustible para motores de ciclo diésel, pueden utilizarse como tales o añadidas a gasoil mineral, por ejemplo añadiendo de 5 a 30 partes en volumen de dichas mezclas entre 95 y 70 partes en volumen de gasoil, según lo que se conoce en el estado de la técnica para la utilización de biodiésel.

15

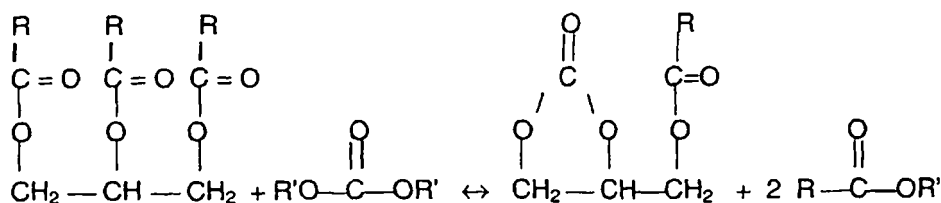
Estas formulaciones también pueden incluir cantidades convencionales de aditivos para potenciar el índice de cetano, tales como peróxidos o nitratos, aditivos para disminuir el punto de fluidez y para controlar la viscosidad y lubricidad, estabilizadores, detergentes, antioxidantes, agentes de compatibilización.

20

Las mezclas de la invención se obtienen de manera sencilla y conveniente, mediante la reacción (transesterificación) de uno o más ésteres de ácidos grasos de glicerol, en particular un triglicérido, o una mezcla de triglicéridos de ácidos grasos, tales como los contenidos en aceites y grasas de origen natural, con uno o más carbonatos de alquilo, en presencia de un catalizador de base, por ejemplo mediante el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO 93/09111:

25

30



35

en la que R, el mismo o diferente, y R', de nuevo el mismo o diferente, presentan los significados mencionados anteriormente.

40

La reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador, homogéneo o heterogéneo en el medio de reacción, que consiste en una base orgánica o inorgánica.

Ejemplos de bases que pueden utilizarse son alcóxidos o carbonatos de metales alcalinos, tales como, por ejemplo, metilato de sodio o terc-butóxido de potasio; una guanidina o guanidina cíclica; una hidrotalcita.

45

Generalmente, se utiliza el catalizador en una cantidad molar que oscila desde el 1 hasta el 10%, con respecto al éster de glicerol utilizado en la reacción.

50

El aceite y la grasa de origen natural y el carbonato de dialquilo, utilizados como reactivos, deben presentar un bajo contenido en agua, por encima de todo si los catalizadores utilizados son alcóxidos o carbonatos de metales alcalinos. El agua, de hecho, favorece una reacción secundaria de saponificación produciendo jabones que disminuyen el rendimiento de la reacción de transesterificación.

55

El agua se extrae preferentemente de los reactivos, lo que se realiza, si es necesario, antes de la adición del catalizador, por medio de la destilación azeotrópica con un disolvente orgánico que forma azeótropos, por ejemplo un carbonato de dialquilo tal como carbonato de dimetilo (CDM) o carbonato de dietilo (CDE), un hidrocarburo tal como ciclohexano, hexano, heptano o tolueno, un éter, tal como terc-butilmetil éter o etil éter.

Si el carbonato de dialquilo utilizado en la síntesis de la mezcla de la invención es CDM o CDE, el disolvente que forma azeótropos es el propio carbonato de dialquilo.

60

La destilación azeotrópica se lleva a cabo generalmente utilizando una cantidad de disolvente que forma azeótropos que oscila desde el 2% hasta el 15% en peso de aceite vegetal a una temperatura que oscila desde 50°C hasta 150°C y a una presión que oscila desde 20,3 kPa (0,2 Ata) hasta 608 kPa (6 Ata).

65

El aceite o la grasa de origen natural debe presentar un bajo contenido en ácidos grasos libres, preferentemente no superior a 1 mg KOH/g, para evitar el consumo excesivo de catalizador y la formación excesiva de jabones que reducen el rendimiento de la transesterificación.

## ES 2 306 908 T3

Generalmente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura que oscila desde 60°C hasta 150°C durante tiempos que varían desde 1 hasta 24 horas, utilizando una razón molar del carbonato de alquilo con respecto al éster de glicerol utilizado en la reacción que oscila desde 1 hasta 6.

5 El carbonato de alquilo se utiliza preferentemente en exceso ya que también actúa como disolvente de reacción. La reacción puede llevarse a cabo de modo discontinuo, semicontinuo o continuo en una atmósfera de nitrógeno o en presión autógena, que generalmente oscila desde 101 kPa (1 Ata) hasta 608 kPa (6 Ata.)

10 El producto se aísla y se purifica utilizando técnicas convencionales tales como neutralización y eliminación posterior del catalizador mediante filtración o separación del catalizador en una fase líquida separada; la posible eliminación del exceso de carbonato de alquilo mediante destilación; lavado con agua o ácidos acuosos; extracción con un disolvente orgánico, por ejemplo un hidrocarburo tal como hexano, ciclohexano o heptano, un éter tal como etil éter o terc-butilmetil éter, un carbonato de dialquilo.

15 Si los triglicéridos utilizados en la reacción son los presentes en aceites de origen vegetal, tales como aceite de soja o aceite de colza, las mezclas, objeto de la invención, son líquidas a temperatura ambiente y pueden mezclarse en todas las proporciones con los hidrocarburos y destilados de aceite, tales como gasolinas y gasoil en particular.

20 Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines ilustrativos y no limitan el alcance de la presente invención.

En estos ejemplos, se lleva a cabo la reacción de transesterificación en un reactor de vidrio con camisa, que presenta un volumen de 5 litros, calentado mediante circulación en la camisa de aceite procedente de un baño regulado por termostato. Dicho reactor está equipado con un condensador enfriado con agua, un agitador mecánico, un termómetro, una tubería de inmersión para recoger muestras y una columna de destilación de vidrio con 15 placas perforadas, que presentan un diámetro interno de 2,5 cm. Se condensa todo el vapor en la cabeza de la columna y sólo se elimina una parte del líquido, en la razón de reflujo establecida mediante la intervención de una válvula electro-magnética.

### 30 Ejemplo 1

Se añaden los siguientes reactivos al reactor descrito anteriormente: 2.042 g (2,34 moles) de aceite de soja y 782 g de carbonato de dimetilo. Se activa la agitación y se calienta el reactor con un baño de aceite regulado por termostato a 115°C. Con el fin de eliminar el agua de los reactivos, se destilan 150 g de carbonato de dimetilo con una razón de reflujo igual a 2. Se deja enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente, que ahora contiene 632 g de carbonato de dimetilo (7,02 moles) y se añaden 21,6 g de una disolución de metóxido de sodio al 30% en peso en metanol (0,12 moles de metóxido de sodio). Se calienta de nuevo el reactor de modo que se obtenga una temperatura interna de 90°C. Tras aproximadamente 6 horas a una temperatura de 90°C, la transformación del aceite de soja es superior al 99%.

40 Se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente y se añaden 17,3 g de una disolución de ácido fosfórico al 85% en peso en agua (0,15 moles de ácido fosfórico) para neutralizar el catalizador. Se deja en agitación la mezcla durante aproximadamente 30 minutos y posteriormente se transfiere a un aparato que consiste en un matraz y un condensador Claisen en el que se eliminan 368 g de un destilado que presenta la siguiente composición, mediante destilación a una temperatura de 80°C y una presión reducida de 15 mbar:

el 97,3% en peso de carbonato de dimetilo, el 2% en peso de metanol y el 0,7% en peso de agua.

50 El análisis mediante cromatografía de gases revela la presencia del 1% en peso de carbonato de dimetilo (23,5 g) en la mezcla residual de partida, que casi se elimina completamente mediante destilación adicional a una temperatura de 90°C y una presión de 2 mbar durante un periodo de 2 horas. Se filtra el precipitado que contiene fosfato monobásico de sodio, metilcarbonato de carbonato de glicerol, carbonato de glicerol y pequeñas cantidades de ésteres metílicos de ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol. La mezcla de partida líquida, que presenta un peso de 2.248,7 g, presenta la siguiente composición, determinada por medio de análisis de HPLC y <sup>13</sup>C-RMN:

55 el 24,8% en peso de ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol, el 71,4% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos, el 1,2% en peso de carbonato de glicerol, el 1,8% en peso de metilcarbonato de carbonato de glicerol, el 0,17% en peso de diglicéridos, el 0,19% en peso de triglicéridos y el 0,4% en peso de carbonato de dimetilo.

60 Se separa lentamente el metilcarbonato de carbonato de glicerol mediante precipitación de la mezcla obtenida, que es líquida a temperatura ambiente.

Puede utilizarse esta mezcla sin ningún tratamiento adicional en las formulaciones de disolventes que contienen componentes que pueden permitir la disolución del metilcarbonato de carbonato de glicerol.

65 Para todas las demás aplicaciones, se purifica adicionalmente la mezcla.

## ES 2 306 908 T3

### Ejemplo 2

#### *Purificación de la mezcla de partida*

5 Se diluye la mezcla de partida en un embudo de separación con 1 litro de terc-butilmetil éter (TBME) y se lava con tres partes de agua destilada de 500 ml. Entonces se extraen los lavados acuosos con 500 ml de TBME. Se combinan las dos fases orgánicas en TBME y se concentran mediante destilación del TBME en un evaporador rotatorio a 80°C y una presión mínima de 15 mbar. El análisis mediante cromatografía de gases revela la presencia en la mezcla residual del 1,5% en peso de TBME, que se elimina mediante destilación adicional a una temperatura de 90°C y una presión  
10 de 2 mbar. La mezcla residual, que presenta un peso de 2.113,8 g presenta la siguiente composición, determinada por medio de análisis de HPLC y <sup>13</sup>C-RMN:

15 el 25,6% en peso de ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol, el 73,56% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos, el 0,4% en peso de metilcarbonato de carbonato de glicerol, el 0,07% en peso de carbonato de glicerol, el 0,17% en peso de diglicéridos y el 0,20% en peso de triglicéridos.

Esta mezcla está caracterizada porque presenta las siguientes propiedades fisicoquímicas:

20	densidad (20°C) (g/ml)	0,904
	viscosidad (20°C) (Cst)	9,7
	viscosidad (40°C) (Cst)	5,6
25	punto de fluidez (°C)	-2
	punto de inflamación (°C) (recipiente cerrado)	>120
	punto de fusión (°C) (TGA)	>300
30	cenizas de sulfato (% en peso)	0,0016
	presión interfacial (20°C) (mN/m)	31,3
35	índice de acidez (mg KOH/kg)	0,3
	contenido en sodio (mg/kg)	<0,5
	contenido en fósforo (mg/kg)	<3
40	agua (mg/kg)	200
	índice de cetano	50,1
45	poder calorífico superior (MJ/kg)	38,77
	poder calorífico inferior (MJ/kg)	36,305

### 50 Ejemplo 3

Se añaden los siguientes reactivos al reactor descrito anteriormente, excluyendo la columna de destilación: 2.034,5 g (2,33 moles) de aceite de soja, 636 g (7,07 moles) de carbonato de dimetilo y 16,7 g de 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno (0,12 moles). Se activa la agitación y se calienta el reactor con un baño de aceite regulado por termostato de modo que presente una temperatura interna de 80°C. Tras aproximadamente 6 horas a una temperatura de 80°C, la transformación del aceite de soja es superior al 99%.

60 Se deja enfriar el reactor hasta temperatura ambiente. Durante el enfriado, se separa la mezcla de reacción en dos fases; un fase inferior que presenta un peso de 171,4 g y una fase superior que presenta un peso de 2.515,8 g. La fase inferior presenta la siguiente composición determinada por medio de análisis de HPLC y <sup>13</sup>C-RMN:

65 el 9,7% en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno, el 12,9% en peso de carbonato de dimetilo, el 3,3% en peso de metanol, el 28,9% en peso de carbonato de glicerol, el 26,9% en peso de metilcarbonato de carbonato de glicerol, el 1,5% en peso de bicarbonato de carbonato de glicerol, el 3,4% en peso de ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol y el 13,4% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos.

Se transfiere la fase superior a un aparato que consiste en un matraz y un condensador Claisen en el que se eliminan 340,8 g de carbonato de dimetilo, mediante destilación a una temperatura de 80°C y una presión reducida de 15 mbar.

## ES 2 306 908 T3

El análisis mediante cromatografía de gases revela la presencia del 1% en peso de carbonato de dimetilo (21,8 g) en la mezcla residual de partida, que casi se elimina completamente mediante destilación adicional a una temperatura de 90°C y una presión de 2 mbar durante un periodo de 2 horas. La mezcla de partida, que presenta un peso de 2.161,8 g, presenta la siguiente composición, determinada por medio de análisis de HPLC y <sup>13</sup>C-RMN:

el 23,6% en peso de ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol, el 73,8% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos, el 0,5% en peso de carbonato de glicerol, el 1,4% en peso de metilcarbonato de carbonato de glicerol, el 0,16% en peso de diglicéridos, el 0,18% en peso de triglicéridos y el 0,4% en peso de carbonato de dimetilo.

Se separa lentamente el metilcarbonato de carbonato de glicerol mediante precipitación de la mezcla obtenida, que es líquida a temperatura ambiente.

Puede utilizarse esta mezcla sin ningún tratamiento adicional en las formulaciones de disolventes que contienen componentes que pueden permitir la disolución del metilcarbonato de carbonato de glicerol.

Para todas las demás aplicaciones, debe purificarse adicionalmente la mezcla de partida, utilizando el procedimiento ilustrado en el ejemplo II.

La mezcla procedente del tratamiento de purificación, que presenta un peso de 2.053,7 g, presenta la siguiente composición, determinada por medio de análisis de HPLC y <sup>13</sup>C-RMN:

el 24% en peso de ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol, el 75,2% en peso de ésteres metílicos de ácidos grasos, el 0,4% en peso de metilcarbonato de carbonato de glicerol, el 0,08% en peso de carbonato de glicerol, el 0,16% en peso de diglicéridos, el 0,19% en peso de triglicéridos.

Esta mezcla está caracterizada porque presenta las siguientes propiedades fisicoquímicas:

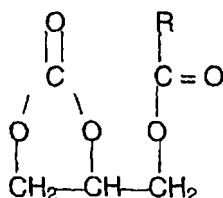
densidad (20°C) (g/ml)	0,902
viscosidad (20°C) (Cst)	9,42
viscosidad (40°C) (Cst)	5,53
punto de fluidez (°C)	-2
punto de inflamación (°C) (recipiente cerrado)	>120
punto de fusión (°C) (TGA)	>300
presión interfacial (20°C) (mN/m)	30,9
contenido en agua (mg/kg)	220
índice de cetano	49,0
poder calorífico superior (MJ/kg)	38,705
poder calorífico inferior (MJ/kg)	36,26

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización como combustible o disolvente de una mezcla que comprende uno o más ésteres alquílicos de ácidos grasos que presentan la fórmula (I):



10 y uno o más ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol que presentan la fórmula (II):



20 en la que:

- R representa un radical alquilo o alquenoilo, lineal, ramificado o cíclico, mono o poliinsaturado, que contiene desde 4 hasta 24 átomos de carbono;
- R' representa un radical alquilo lineal, ramificado o cíclico que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono.

2. Utilización según la reivindicación 1, en la que en los ésteres que presentan la fórmula (I) y (II):

- R representa un radical alquilo o alquenoilo, lineal, ramificado o cíclico, mono o poliinsaturado, que contiene desde 8 hasta 22 átomos de carbono;
- R' representa un radical alquilo lineal o ramificado que contiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, en la que los ésteres de ácidos grasos de carbonato de glicerol están presentes en la mezcla en un porcentaje en peso comprendido entre el 10 y el 40%.

4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, como combustible para motores de ciclo diésel.

5. Composiciones de combustible que comprenden la mezcla de ésteres según las reivindicaciones 1 a 3, añadidas a gasoil mineral.

6. Composiciones de combustible que comprenden la mezcla de ésteres según las reivindicaciones 1 a 3, y por lo menos un aditivo para combustibles.

7. Utilización según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, como disolvente industrial convencional.

8. Composiciones de disolvente que comprenden la mezcla de ésteres según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, formuladas junto con agua y tensioactivos.