



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 192**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02380270 .5**

86 Fecha de presentación : **20.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1331260**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2003**

54 Título: **Uso del triacetato de glicerina como aditivo para composiciones de combustible biodiesel.**

30 Prioridad: **18.01.2002 ES 200200103**

73 Titular/es: **Industrial Management S.A.**
Sangenjo, 14 - 3º D
28034 Madrid, ES

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

72 Inventor/es: **Delgado Puche, Juan**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

74 Agente: **Illescas Taboada, Manuel**

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

Uso del triacetato de glicerina como aditivo para composiciones de combustible biodiesel.

5 **Técnica anterior**

Es conocido que la utilización de los combustibles biodiesel, constituidos por ésteres metílicos de ácidos grasos se ve limitada en la práctica por sus deficientes propiedades a baja temperatura. Por ejemplo, presentan puntos de niebla (temperatura inferior a la que un fluido puede mantenerse sin que comience la cristalización de origen petrolífero) presentan valores típicos del orden de -16°C . Una disparidad semejante se presenta en los valores del punto de congelación que para los aceites biodiesel es del orden de -2°C mientras que los gasóleos de origen petrolífero se sitúan a niveles de -27°C (ver por ejemplo el artículo "Low Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle distillate/Ester Blends, Dunn" *et al.*, JAOCS, vol 72, No 8, 1995). Estas peores propiedades de los biodiesel respecto a los gasóleos convencionales, con la siguiente reducción de la fluidez a baja temperatura, causa problemas tales como el entrapamiento de los filtros del combustible en los motores Diesel por debajo de 0°C .

Por consiguiente, la utilización del biodiesel en tiempo frío no podrá generalizarse hasta que no se haya solucionado este problema. Las soluciones propuestas incluyen la denominada "winterization", discutida en el artículo titulado "Reducing the Crystallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate", Lee *et al.* JAOCS, vol 73, No 5, 1996, la aplicación de la biotecnología para producir biodiesel con especificaciones mejoradas según se describe en "Vegetable Oils: From Table to Gas Tank", Chowdhury *et al.* Chem. Eng. February 1993, y la mezcla de los ésteres metílicos de ácidos grasos con glicerina eterificada, patente de EE.UU. 6.174.501, Enero 2001. En la patente de EE.UU. 6.015.440, se describe la reacción de triglicéridos con metanol en presencia de una base para producir ésteres metílicos y un tratamiento específico para reducir el punto de niebla. Sin embargo, no se menciona el uso de acetales o cetales de glicerina para reducir el punto de niebla y la viscosidad de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos.

En el artículo "Glycerinderivate als Kraftstoffkomponenten", R. Wessendorf, Erdol und Kohle-Erdgas, 48, 3, 1995, se indica que los éteres, ésteres y acetales de glicerina son componentes útiles de gasolinas pero no se menciona el efecto de los acetales en la disminución de la viscosidad y en general de la mejora de las propiedades en frío en sus mezclas con ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos.

Asimismo, es conocido (I. Barnes y col., presentación al US/German Environmental Chamber Workshop, Riverside, CA, October 4-6, 1999) que la adición de acetales a aceites diesel mejora sensiblemente las características de los gases de escape. Por ejemplo, los ensayos de adición de metilal ($\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$) y n-butilal ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$) a aceites diesel de origen petrolífero han demostrado que las emisiones de partículas y las emisiones de NO_x se reducen sustancialmente y en el caso del butilal se mejora el índice de cetano. Sin embargo, no se menciona el efecto de mejora de las propiedades en frío de los aceites diesel por adición de acetales.

40 **Descripción de la invención**

Es conocido que al hacer reaccionar triglicéridos (aceites vegetales o grasas animales) y alcoholes en procesos conocidos de transesterificación se obtienen mezclas constituidas por aproximadamente 80% de ácidos grasos (generalmente ésteres metílicos o etílicos) junto con aproximadamente 20% de glicerina bruta, cuya aplicación comercial es problemática. Este problema ha sido resuelto en el marco de la presente invención mediante la conversión de la glicerina bruta en triacetato de glicerina. La mezcla de triacetato de glicerina con los ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos permite obtener combustibles biodiesel con propiedades mejoradas, especialmente a bajas temperaturas, aumentar la capacidad de producción de combustibles biodiesel y evitar la necesidad de encontrar mercados alternativos a la glicerina bruta que generalmente exigen procedimientos tediosos y caros de purificación.

La glicerina bruta es inherentemente insoluble en los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos. Sin embargo si dicha glicerina se hace reaccionar con acetatos de metilo o etilo, el correspondiente triacetato de glicerina obtenido, es completamente soluble en los citados ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos y reduce su viscosidad y su punto de congelación, lo que supone una gran ventaja frente a los combustibles biodiesel obtenidos de acuerdo con la técnica actual.

Así pues el procedimiento comprende las siguientes etapas básicas:

- (1) transesterificar triglicéridos por reacción con un alcohol, preferentemente metanol o etanol, en presencia de catalizadores ácidos o básicos, para producir mezclas de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos y glicerina bruta;
- (2) aislar la glicerina bruta obtenido como coproducto..
- (3) hacer reaccionar la totalidad o parte de la glicerina bruta obtenida en (2) con acetatos de metilo o etilo para obtener los correspondientes acetatos de glicerina; y
- (4) mezclar los acetatos de glicerina con los ésteres de metilo o etilo de ácidos grasos.

De acuerdo con un procedimiento preferido, la etapa (1) de transesterificación de los triglicéridos con metanol o etanol se realiza en presencia de acetatos de metilo o etilo respectivamente, dado el caso en presencia de un disolvente inerte. Sorprendentemente, hemos descubierto que cuando la reacción de transesterificación de los triglicéridos con metanol o etanol se realiza en presencia de acetato de metilo o etilo, opcionalmente en presencia de otro disolvente inerte, la reacción transcurre a elevada velocidad, en tiempos inferiores a 1 hora y generalmente inferiores a 15 minutos a temperaturas de 25-60°C. Además, parte o toda la glicerina se transforma en acetatos de glicerina. Sin quedar atados a ninguna teoría, posiblemente los acetatos de metilo o etilo reaccionan con los triglicéridos a mayor velocidad que el metanol o el etanol para rendir acetatos de glicerina y ésteres metílicos de los ácidos grasos. Así pues, la utilización de los acetatos de metilo o etilo en la etapa de transesterificación, permite disminuir los tiempos de reacción y simplificar el proceso ya que pueden sustituirse en parte o evitarse las etapas (2) de aislamiento de la glicerina bruta, (3) de reacción de la glicerina bruta con los aldehídos, cetonas y/o ácido acético o acetatos de metilo y etilo; y (4) mezcla de los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos con los acetales, cetales y acetatos de glicerina. Todo ello supone una reducción de costes de proceso y, por consiguiente, una importante ventaja económica adicional.

Los triglicéridos pueden corresponder a cualquier aceite vegetal o animal, por ejemplo aceites de coco, palma, semillas, oliva, girasol, soja, colza, sebo, etc. La reacción de transesterificación de los aceites vegetales o animales en presencia de un alcohol tal como metanol o etanol, puede realizarse de acuerdo con procedimientos bien conocidos actualmente en la técnica, utilizando catalizadores tales como alcóxido sódico, hidróxidos sódico o potásico, etc. También pueden utilizarse catalizadores ácidos, tales como ácido sulfúrico, cloruro de hidrógeno y trifluoruro de boro. Los catalizadores ácidos son particularmente apropiados cuando los aceites contienen cantidades relativamente elevadas de ácidos grasos. La cantidad de catalizador está generalmente comprendida entre 0,1 y 1% en peso respecto al aceite. El procedimiento más preferido de transesterificación, de acuerdo con la invención se realiza en presencia de acetato de metilo o de etilo dado el caso en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo un éter tal como tetrahidrofurano, metil-terc-butílico, éter diisopropílico, etc.

La separación de la glicerina bruta de los triglicéridos transesterificados puede realizarse mediante procedimientos bien conocidos en la técnica, por ejemplo mediante elutriación o centrifugación. Los triglicéridos transesterificados pueden también ser purificados por procedimientos bien conocidos, por ejemplo mediante neutralización de los restos catalíticos con ácidos o bases, seguido de lavados con agua. En el caso de utilizarse acetatos de metilo o etilo y/o algún disolvente inerte en la etapa de transesterificación, la separación de la glicerina bruta de los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos se realiza preferentemente después de la eliminación del exceso de alcohol metílico o etílico y en su caso de los acetatos de metilo o etilo y del disolvente inerte, por ejemplo mediante destilación o flash.

La preparación del triacetato de glicerina a partir de glicerina bruta puede realizarse de acuerdo con procedimientos conocidos, mediante esterificación de la glicerina con ácido acético o mediante transesterificación con acetatos de metilo o de etilo, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento recomendado en la patente DDR 156803 (1981).

De acuerdo con la presente invención, la concentración de acetato de glicerina, en las mezclas con los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos, puede variarse entre límites muy amplios, aunque concentraciones de 0,5-1%, en peso, son normalmente suficientes para mejorar las propiedades en frío, si se desea la utilización completa de la glicerina bruta obtenida en la transesterificación, se pueden utilizar hasta concentraciones de aproximadamente 20%. En cualquier caso, un experto puede determinar fácilmente la concentración de acetato de glicerina óptima en cada caso, en función de la naturaleza del triglicérido usado, del tipo acetato de glicerina y del grado de mejora de las propiedades a bajas temperaturas deseadas para el producto final.

Las mezclas de acetato de glicerina con los ésteres metílicos o etílicos de los ácidos grasos pueden utilizarse ventajosamente también en mezcla con gasóleos de origen petrolífero para mejorar el comportamiento en frío respecto de las correspondientes mezclas binarias de ésteres metílicos o etílicos y gasóleos.

Los siguientes ejemplos ilustran la naturaleza de la invención, pero no supone ninguna limitación de la misma.

Ejemplo 1

Etapla (1)

Preparación del éster metílico de aceite de soja

La preparación se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito por David GBoocock en JAOCS, 75, 9 (1998). Para ello, en un matraz de vidrio dotado de un sistema de agitación se introdujeron 1 kg de aceite de soja, 1 litro de tetrahidrofurano anhidro, 1 litro de metanol y 10 gramos de hidróxido sódico (1%, en peso, respecto al aceite). La mezcla se calentó bajo agitación a 50°C durante 30 minutos.

Etapla (2)

Aislamiento de la glicerina bruta

La mezcla de la reacción obtenida en el ejemplo 1 se sometió a una destilación para eliminar el methanol no reaccionado y el disolvente inerte, tetrahidrofurano, dejando un residuo de destilación constituido por dos fases líqui-

ES 2 305 192 T3

das, una fase de ésteres metílicos y una fase de glicerina que fueron separadas mediante centrifugación. Los ésteres metílicos fueron lavados finalmente con agua. Se obtuvo un rendimiento con esters metílicos del 99%.

Ejemplo 2

Etapa (1)

Se prepararon esters metílicos de colza de acuerdo como se describe en la etapa (1) del ejemplo pero sustituyendo el aceite de soja por aceite de colza.

Etapa (2)

La glicerina bruta fue aislada de acuerdo con el procedimiento que se describe en la etapa (2) del ejemplo 1.

Etapa (3)

Se preparó triacetato de glicerina mediante la reacción de la glicerina bruta obtenida en la etapa (2) con acetato de metilo en presencia de hidróxido potásico como catalizador, de acuerdo con el procedimiento descrito por E. Fischer, B.53, 1640 (1920).

Etapa (4)

Se prepararon mezclas de ésteres metílicos de colza obtenidos en la etapa (2) y triacetato de glicerina, preparado en la etapa (3), con concentraciones de este último del 1,5 y 10% en peso. En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos que ponen de manifiesto la disminución de los puntos de congelación y de la viscosidad de los ésteres metílicos de colza (biodiesel) que pueden conseguirse de acuerdo con la invención.

TABLA 1

Mezclas de metilésteres de colza (MEC) y triacetato de glicerina

PARÁMETROS	MEC	MEC + 1% de Triacetil Gliceril	MEC + 5% de Triacetil Gliceril	MEC + 5% de Triacetil Gliceril
Densidad, gcm ⁻³	0,8592	0,8615	0,8689	0,8806
Punto de congelación, °C	-7	-16	-16	-17
Viscosidad, Cst a: -10°C	No medible	No medible	931,2	453,9

Ejemplo 3

Etapa (1)

Se prepararon ésteres metílicos de aceite de girasol. Para ello, se prepare una mezcla de 75 g de aceite de girasol, 30 g de metanol, 37 gramos de acetato de metilo y 0,75 g de NaOH 1%. La mezcla se calentó a 60°C durante 15 minutos.

Etapa (2)

Se destiló el producto de reacción obtenido en la etapa (2), recuperando por cabeza el metanol y el acetato de metilo que no habían reaccionado. El residuo de destilación estaba constituido por una mezcla de ésteres metílicos de girasol y acetato de glicerina y solo contenía restos de glicerina. Este residuo se lavó con agua para eliminar el catalizador y los restos de glicerina. El punto de congelación del residuo lavado fué -17°C.

Referencias citadas en la descripción

La lista de referencias citadas por el solicitante es, únicamente, para conveniencia del lector. No forma parte del documento de patente europea. Si bien se ha tenido gran cuidado al compilar las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- US 6174501 B [0003]
- US 6015440 A [0003]
- DD 156803 [0012].

Literatura no patente citada en la descripción

- **DUNN** *et al.* Low Temperatura Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle distillate/Ester Blends. *JAOCS*, 1995, vol. 72 (8 [0002]).
- **LEE** *et al.* Reducing the Crustallization Temperature of Biodiesel by Winterizing Methyl Soyate. *JAOCS*, 1996, vol. 73 (5 [0003]).
- **CHOWDHURY** *et al.* Vegetable Oils: From Table to Gas Tank. *Chem. Eng.*, February 1993 [0003]
- **DAVID GBOOCK**. *JAOCS*, 1998, vol. 75, 9 [0003].

REIVINDICACIONES

5 1. Uso de triacetato de glicerina como agente para reducir la viscosidad y el punto de congelación de composiciones de combustibles biodiesel.

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, donde el triacetato de glicerina está presente en un rango de concentración de 0,5-20%.

10 3. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde las composiciones de combustible biodiesel son mezcladas con composiciones de combustible diesel obtenidas a partir de destilación de petróleo.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65