



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 112**

51 Int. Cl.:
C10L 1/2383 (2006.01)
C10L 10/16 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09174793 .1**
96 Fecha de presentación : **02.11.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2196520**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **Método para mejorar composiciones de aceite.**

30 Prioridad: **09.12.2008 EP 08105958**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73 Titular/es: **INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED**
P.O. Box 1, Milton Hill
Abingdon, Oxfordshire OX13 6BB, GB

72 Inventor/es: **Tack, Robert y**
Riano-Gordo, Diana

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 356 112 T3

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

DESCRIPCIÓN

El presente invento se refiere a un método para mejorar las propiedades, a baja temperatura, de aceites de procedencia animal o vegetal.

5 Los aceites y grasas de procedencia animal o vegetal encuentran cada vez más aplicación como combustibles y en particular, como sustitutivo total o parcial de combustibles semi-distilados procedentes del petróleo tales como el diesel. Comúnmente dichos combustibles se conocen como "biocombustibles" o "biodiesel". Los biocombustibles pueden proceder de distintas fuentes. Entre las más comunes se encuentran los ésteres de alquilo, normalmente de metilo, de ácidos grasos de origen vegetal tal como colza, girasol, etc. Normalmente, estos
10 tipos de combustible son denominados FAME (ésteres de ácido graso de metilo).

Desde el punto de vista ambiental, existe una tendencia a la utilización de dichos combustibles debido a su procedencia de fuentes renovables. También está indicado que los biocombustibles generan menos contaminación durante el proceso de combustión que el combustible equivalente derivado del petróleo.

15 Los fuelóleos de procedencia animal o vegetal contienen componentes, por ejemplo, n-alcanoatos de metilo, que a baja temperatura tienden a precipitar en forma de cristales de gran tamaño con forma de placa o en forma de esferulitos de cera de tal manera que se produce la formación de estructuras de gel que provocan que el combustible pierda su capacidad para fluir. La temperatura más baja a la cual el combustible todavía presenta capacidad para fluir se conoce como punto de fluidez.

20 A medida que disminuye la temperatura del combustible y se aproxima al punto de fluidez, aparecen dificultades asociadas al transporte del combustible a través de las tuberías y bombas. Además, los cristales de cera tienden a obturar las tuberías de combustible, tamices y filtros a temperaturas por encima del punto de fluidez. Estos problemas son bien conocidos en la técnica, y se ha propuesto varios aditivos, muchos de ellos de uso comercial, para rebajar el punto de fluidez de los fuelóleos; tanto de los derivados de fuentes de petróleo como de los de procedencia animal o vegetal. De igual modo, se han propuesto otros aditivos de uso comercial para reducir el tamaño y para modificar la forma de los cristales de cera que se generan. Se prefieren cristales de pequeño tamaño ya que resulta menos probable que saturen el filtro. Determinados aditivos inhiben la tendencia de las ceras generadas a cristalizar en forma de plaquetas provocando que adopten una geometría acircular. Las agujas resultantes tienen mayor probabilidad que las plaquetas de atravesar el filtro, o de formar una capa porosa de cristales sobre el mismo. Los aditivos también pueden presentar el efecto de retener los cristales de cera en
25 suspensión en el combustible, reduciendo la sedimentación y de esta forma contribuyendo a evitar las obturaciones.

30 Las propiedades a baja temperatura de los aceites de procedencia animal o vegetal se determinan en gran medida por medio del contenido en ácidos grasos saturados del aceite, y en particular a partir del proporción presente de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂. Los ésteres de metilo y etilo de estos ácidos pueden resultar particularmente problemáticos. El transporte o manejo de dichos aceites a la temperatura a la que tiene lugar la cristalización de estas especies a partir de la mezcla de ésteres de ácido graso o a una temperatura por debajo de ella, resulta complicado. En ocasiones, los aceites que contienen muy poca cantidad de ésteres de ácido graso saturado pueden tratarse de forma satisfactoria con aditivos convencionales con el fin de mejorar sus propiedades a
35 baja temperatura. No obstante, se ha comprobado que incluso los aceites que contienen cantidades relativamente pequeñas de, en particular, ésteres procedentes de ácidos palmítico y esteárico, no responden a la acción de los aditivos convencionales.

A pesar de los problemas reseñados anteriormente, resulta deseable la utilización de aceites de origen animal o vegetal que contienen ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂. Esto se debe a que se obtienen a partir de fuentes baratas y abundantes. El presente invento proporciona una solución para los problemas que presentan estos aceites en cuanto a manejo y transporte a baja temperatura.

45 De acuerdo con el presente invento, se proporciona un método para mejorar las propiedades a baja temperatura de un aceite que comprenden ésteres de alquilo de ácido graso de procedencia animal o vegetal, en el que al menos 5% en peso de los ésteres de ácido graso proceden de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂, comprendiendo el método hacer reaccionar entre 0,05 y 10% en peso del aceite con al menos un compuesto que presenta 3 ó más átomos de nitrógeno, estando al menos uno de los átomos de nitrógeno presente en forma de grupo amina primario; en el que al menos el compuesto que presenta 3 ó más átomos de nitrógeno comprende un
50 compuesto de poli(polialquilen amina) o de imidazolina que transporta tanto el sustituyente de polialquilen imina como al menos el grupo amina primario preparado haciendo reaccionar un ácido graso o éster de metilo de ácido graso con una poli(polialquilen amina).

55 En el contexto del presente invento, una mejora de las propiedades a baja temperatura del aceite puede constituir una mejora en cualquiera o cualesquiera de punto de fluidez, punto de enturbiamiento, punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) u otro ensayo de capacidad de funcionamiento. Los ensayos apropiados son conocidos por los expertos en la técnica. Preferiblemente, una mejora de las propiedades a baja temperatura constituye una mejora del punto de fluidez y/o una mejora de CFPP.

Sin pretender estar avalado por teoría, se cree que la amidación de una mezcla de tipos de ésteres de ácido graso que da lugar a pobres propiedades a baja temperatura proporciona un "aditivo" que resulta eficaz para mejorar las propiedades a baja temperatura del aceite en que se encuentran presentes estos ésteres en cantidades importantes. El "aditivo" se produce *in situ* haciendo reaccionar el compuesto que presenta 3 o más átomos de nitrógeno directamente con el aceite que contiene los ésteres problemáticos derivados de ácido graso saturado. Como se conoce en la técnica, la reacción de, por ejemplo, un éster de metilo con una amina para formar una amida resulta sencilla.

Preferiblemente, la parte del aceite que se hace reaccionar con el compuesto que presenta 3 o más átomos de nitrógeno se encuentra entre 0,05-2% en peso del aceite, más preferiblemente de 0,05-1% en peso.

Una vez que ha reaccionado con el compuesto que presenta 3 o más átomos de nitrógeno, el aceite se puede utilizar en sí mismo, por ejemplo, en forma de bio-combustible puro, o se puede combinar en cualquier proporción con un aceite derivado del petróleo.

En una realización preferida, de manera adicional se emplea al menos un ácido graso. Preferiblemente, se emplea una mezcla de ácidos grasos por ejemplo, una mezcla de ácidos grasos de origen vegetal o animal. Se hace co-reaccionar al menos el ácido graso con el aceite y con al menos un compuesto que contiene 3 átomos de nitrógeno, o se añade sobre el aceite. Al menos el ácido graso y al menos el compuesto que contiene 3 ó más átomos de nitrógeno se pueden añadir sobre el aceite en cualquier orden.

Mediante el empleo de al menos un ácido graso, se pueden mejorar en gran medida las propiedades a baja temperatura del aceite de origen animal o vegetal que comprende al menos 5% en peso de ésteres de alquilo de ácido graso procedentes de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂.

Se espera que uno (o más si están presentes) de los grupos amina primarios del compuesto que presenta 3 o más átomos de nitrógeno reaccione con los ésteres de alquilo de ácido graso para formar una amida. Como se ha mencionado anteriormente, esta reacción resulta favorable y puede favorecerse mediante la aplicación de calor moderado. Otros nitrógenos, tales como grupos amina, resultan menos favorables y de este modo cabe esperar que permanezcan sin reaccionar en presencia de los ésteres de alquilo de ácido graso. Actualmente se piensa que la adición del ácido graso puede promover la formación de una sal con uno o más de otros átomos de nitrógeno.

A continuación se describen las distintas características del invento con más detalle.

Mezcla de ésteres de alquilo de ácido graso

Al menos 5% en peso de la mezcla de ésteres de alquilo de ácido graso procede de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂. Preferiblemente, al menos 10%, más preferiblemente al menos 20%, incluso más preferiblemente al menos 30% de la mezcla de ésteres de alquilo de ácido graso procede de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂. Se prefieren ésteres de metilo o etilo, especialmente de metilo.

En una realización preferida, los ésteres de alquilo de ácido graso procedentes de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂ comprenden palmitato de metilo, estearato de metilo o sus mezclas.

Preferiblemente, la cantidad de la mezcla de ésteres de alquilo de ácido graso procedente de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂ no supera 60% en peso. Preferiblemente, la mayoría de la mezcla restante de ésteres de ácido graso comprende los derivados de ácidos grasos insaturados.

Ejemplos no limitantes de materiales apropiados incluyen éster de metilo de aceite de palma (PME), éster de metilo de aceite de soja (SME) y éster de metilo de aceite de colza (RME). También resultan apropiadas mezclas de materiales obtenidos a partir de diferentes fuentes por ejemplo, una mezcla de PME y éster de metilo de colza (RME) u otras mezclas similares.

Compuesto que presenta 3 o más átomos de nitrógeno

El compuesto a reaccionar con el aceite presenta al menos 3 átomos de nitrógeno. Al menos uno de estos átomos de nitrógeno se encuentra en forma de amina primaria.

En una realización, el compuesto que presenta 3 o más átomos de nitrógeno es (i) una poli(polialquilen amina).

Las especies apropiadas son las que comprenden átomos de nitrógeno unidos por puentes de alquilen, pudiendo ser los nitrógenos amino de naturaleza primaria, secundaria y/o terciaria, con la condición de que al menos un nitrógeno amino sea un grupo amino primario. Las poliaminas pueden ser de cadena lineal, en la que todos los grupos amino son grupos amino primarios o secundarios, o pueden contener zonas cíclicas o ramificadas o ambas, en cuyo caso también pueden estar presentes grupos amino terciarios, de nuevo con la condición de que al menos un átomo de nitrógeno sea un grupo amino primario. Los grupos alquilen pueden ser idénticos o diferentes dentro de la molécula sencilla. Se prefieren grupos etileno o propileno, siendo etileno los más preferidos.

Ejemplos no limitantes de poli(polialquilen aminas) apropiadas incluyen di(etilen)triamina (DETA), tri(etilen)tetramina (TETA), tetra(etilen)pentamina (TEPA), penta(etilen)hexamina (PEHA) y homólogos similares. De manera general, se prefieren poli(polialquilen aminas) que presentan 5 o más átomos de nitrógeno frente a las que presentan 4 átomos de nitrógeno o menos.

5 Las mezclas de poli(polialquilen aminas) también resulta apropiadas. Como es conocido en la técnica, estos materiales se encuentran fácilmente disponibles y comprenden poli(polialquilen aminas) de varios tamaños. Comúnmente se denominan PAM. Pueden definirse por medio del número medio de átomos de nitrógeno por molécula del componente que, preferiblemente, está dentro del intervalo de 5 a 8,5, más preferiblemente de 6,8 a 8, por ejemplo de 6,5 a 7,5 átomos de nitrógeno por molécula. También resulta apropiados materiales más pesados, denominados HPAM, tales como mezclas de aminas que comprenden poliaminas que tienen de media siete y ocho, y de manera opcional nueve, átomos de nitrógeno por molécula.

10 En otra realización, el compuesto que tiene 3 o más átomos de nitrógeno es:

15 un compuesto imidazolina que transporta tanto el sustituyente de polialquilen imina como al menos un grupo de amina primaria preparado haciendo reaccionar un ácido graso o el éster de metilo de ácido graso (por ejemplo esteárico o palmítico) con una poli(polialquilen amina) tal como TETA, TEPA, PEHA, PAM o similar.

Acidos grasos

20 Los ácidos grasos preferidos son ácidos grasos insaturados que presentan entre 16 y 20 átomos de carbono. Particularmente se prefieren los ácidos insaturados C₁₈ tales como ácido oléico, ácido linoléico y ácido linoléico. Pueden utilizarse en forma de componentes puros, pero es preferible utilizar mezclas de ácidos grasos que se obtienen a partir de materiales vegetales o animales. Ejemplos son mezclas de ácidos grasos obtenidos a partir de aceite de colza, aceite de resina, aceite de coriandro, aceite de soja, aceite de semillas de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendra, aceite de grano de palma, aceite de coco, aceite de semilla de mostaza, aceite de jatrofa, aceites de sebo de ternera y de pescado. Otros ejemplos incluyen aceites derivados de maíz, yute, sésamo, nuez de karité, nuez molida y aceite de linaza y pueden proceder de ellos por medio de métodos conocidos en la técnica. Aceites que tienen una elevada proporción de ácidos grasos insaturados C₁₈, es decir en exceso de 50% en peso de ácidos grasos insaturados, preferiblemente en exceso de 70% ó 85% en peso, resultan preferidos. Los ácidos grasos obtenidos a partir de aceite de resina y de aceite de colza son particularmente preferidos.

25 Se pueden emplear uno o más co-aditivos en el presente invento. Co-aditivos apropiados son los conocidos en la técnica como eficaces para mejorar las propiedades a baja temperatura de fuelóleos, así como los aditivos que se usan para mejorar otras propiedades de los aceites tales como aditivos de lubricidad, anti-oxidantes, dispersantes, detergentes y similares.

30 En una realización preferida, se puede emplear un polímero de etileno como co-aditivo. A continuación se proporcionan ejemplos de estos.

35 Polímeros de etileno

Cada polímero puede ser un homopolímero o un copolímero de etileno con otro monómero insaturado.

Co-monómeros preferidos son ésteres insaturados o monómeros de éter, prefiriéndose los monómeros de éster. Los copolímeros de éster insaturado de etileno preferidos tienen, además de las unidades procedentes de etileno, unidades de la fórmula:



en la que R³ representa hidrógeno o metilo, R⁴ representa COOR⁶, en la que R⁶ representa un grupo alquilo que tiene de 1,12, preferiblemente 1-9 átomos de carbono, que es de cadena lineal, o, si contiene 3 ó más átomos de carbono, ramificada, o R⁴ representa OOCR⁷, en la que R⁷ representa R⁶ o H, y R⁵ representa H ó COOR⁶.

45 Estos pueden comprender un copolímero de etileno con un éster insaturado etilénicamente o sus derivados. Un ejemplo es un copolímero de etileno con un éster de un alcohol saturado y un ácido carboxílico insaturado. Un copolímero de etileno-éster de vinilo resulta ventajoso; se prefieren copolietileno-acetato de vinilo, etileno-propionato de vinilo, etileno-hexanoato de vinilo, etileno-2-etilhexanoato de vinilo, etileno-octanoato de vinilo o etileno-versatato de vinilo. Preferiblemente, el copolímero contiene de 5 a 40% en peso de éster de vinilo, más preferiblemente de 10 a 35% en peso de éster de vinilo. Se puede usar una mezcla de dos copolímero, por ejemplo, la descrita en la patente de EE.UU. N°. 3.961.916. De manera ventajosa, el Mn del copolímero es de 1.000 a 10.000. Si se desea, el copolímero puede contener unidades procedentes de co-monómeros adicionales, por ejemplo, un terpolímero, tetrapolímero o polímero superior, por ejemplo, en el que el co-monómero adicional sea isobutileno o diisobutileno u otro éster insaturado.

Otros co-monómeros apropiados incluyen monómeros de hidrocarburos tales como propileno, n- e isobutilenos, 1-hexeno, 1-octeno, metil-1-penteno, vini-ciclohexano y varias alfa-olefinas conocidas en la técnica, tales como 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadecano y 1-octadeceno y sus mezclas.

A continuación, se describe el invento a modo de ejemplo.

5 Ejemplo 1

Se hizo reaccionar éster de metilo de aceite de colza (RME) con un contenido saturado de C₁₆-C₂₂ de 6,2% en peso con tetraetilen pentamina (TEPA) en una cantidad de 0,125% en peso. La reacción se llevó a cabo a 140°C durante cuatro horas bajo una manta de gas de nitrógeno. El punto de fluidez del RME sin tratar fue de -12°C. Tras la reacción con TEPA, el punto de fluidez quedó reducido a -42°C.

10 Ejemplo 2

Se hicieron reaccionar 1-2 moles de dietilen triamina (DETA) con 1 mol de ácido esteárico por medio de reflujo en xileno a 160°C. Una vez completada la reacción, se retiró el exceso de amina junto con el disolvente mediante destilación a vacío. Se obtuvo 1-aminoetil-2-heptadecil-imidazolina como producto. Se hizo reaccionar éster de metilo de aceite de soja (SME) que presentaba un contenido de C₁₆-C₂₂ saturado de 14,6% en peso con la imidazolina en una cantidad de 0,5% en peso. Se llevó a cabo la reacción a 150°C durante cuatro horas bajo una manta de nitrógeno. Se añadió un copolímero de acetato de vinilo y etileno (EVA) en una cantidad de 0,6% en peso al SME y se comprobó que el punto de fluidez fue de 42°C. Mediante comparación, se comprobó que el punto de fluidez del SME sin reaccionar que incluía 0,6% del copolímero de EVA fue de -6°C.

Ejemplo 3

20 Se hizo reaccionar trietilen tetramina (TETA) con ácido esteárico en las mismas proporciones y bajo las mismas condiciones de reacción que en el Ejemplo 2. Se obtuvo 1-(N-aminoetil-aminoetil)-2-heptadecil-imidazolina como producto. Se hizo reaccionar éster de metilo de aceite de soja (SME) que presentaba un contenido de C₁₆-C₂₂ saturado de 14,6% en peso con la imidazolina en una cantidad de 0,5% en peso. Se llevó a cabo la reacción a 150°C durante cuatro horas bajo una manta de nitrógeno de gas de nitrógeno. Se añadió un copolímero de acetato de vinilo y etileno (EVA) en una cantidad de 0,6% en peso al SME y se comprobó que el punto de fluidez fue de -51°C. Mediante comparación, se comprobó que el punto de fluidez del SME sin reaccionar que incluía 0,6% del copolímero de EVA fue de -6°C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para mejorar las propiedades a baja temperatura de un aceite, que comprende ésteres de alquilo de ácido graso de procedencia animal o vegetal, en el que al menos 5% en peso de los ésteres de alquilo de ácido graso procede de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂, comprendiendo dicho método hacer reaccionar entre 0,05 y 10% en peso del aceite con al menos un compuesto que tiene 3 o más átomos de nitrógeno, estando al menos uno de los átomos de nitrógeno presente en forma de grupo de amina primaria; en el que al menos el compuesto que tiene 3 átomos de nitrógeno comprende una poli(polialquilen amina) o un compuesto de imidazolina que transporta por un lado el sustituyente de poli-alquilen imina y por otro, al menos el grupo de amina primaria
- 10 preparado mediante reacción de un ácido graso o del éster de metilo de ácido graso con la poli(polialquilen amina).
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poli(polialquilen amina) tiene 5 o más átomos de nitrógeno.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite que comprende ésteres de alquilo de ácido graso de procedencia animal o vegetal está formado considerablemente por
- 15 ésteres de metilo o de etilo.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos 5% en peso de los ésteres de alquilo de ácido graso que proceden de ácidos grasos saturados C₁₆-C₂₂ comprende palmitato de metilo, estearato de metilo o una de sus mezclas.
- 20 5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un ácido graso se hace co-reaccionar con el aceite y al menos se añade un compuesto que presenta 3 o más átomos de nitrógeno.
6. El método de la reivindicación 5, en el que al menos el ácido graso comprende una mezcla de ácidos grasos de procedencia animal o vegetal.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende añadir un polímero de etileno al aceite.