



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 226**

51 Int. Cl.:  
**C10L 1/02** (2006.01)  
**C07D 317/24** (2006.01)  
**C07D 319/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07787394 .1**  
96 Fecha de presentación : **11.07.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2049623**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **Obtención de ésteres de ácidos grasos de glicerol formal y uso como biocombustible.**

30 Prioridad: **12.07.2006 ES 200601918**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.09.2011**

73 Titular/es:  
**Institut Univ. de Ciència i Tecnologia, S.A.**  
**c/ Álvarez de Castro, 63**  
**08100 Mollet del Vallés, Barcelona, ES**

72 Inventor/es: **Estévez Company, Carles;**  
**Bayarri Ferrer, Natividad y**  
**Castells Boliart, Josep**

74 Agente: **No consta**

**ES 2 365 226 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

Obtención de ésteres de ácidos grasos de glicerol formal y uso como biocombustible.

5 Utilización de un producto que comprende monoésteres de ácidos grasos de glicerol formal como biocombustible.

La presente invención se refiere a la utilización de un producto que comprende monoésteres de ácidos grasos de glicerol formal como biocombustible con buenas propiedades a bajas temperaturas.

10 **Estado de la técnica anterior**

La creciente producción de biocombustibles, y en particular de biodiésel, como alternativa a la utilización de carburantes procedentes del petróleo responde a dos necesidades básicas del modelo socioeconómico de los países industrializados. Por un lado, reducir la dependencia del petróleo cuyo precio se ha incrementado significativamente en los últimos años y con una tendencia previsible al alza. Por otro lado, reducir las emisiones asociadas a la combustión del diésel en los motores de los vehículos; en particular las de CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, y partículas han demostrado ser menores en el caso del biodiésel aunque las de NO<sub>x</sub> siguen siendo elevadas.

En la actualidad, el método de producción de biodiésel implica la transesterificación de triglicéridos de origen vegetal y animal con metanol o etanol para obtener los ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (el biodiésel) y el glicerol (subproducto concomitante de la reacción de transesterificación) de tal forma que se producen aproximadamente 100 toneladas de glicerol por cada 1.000 toneladas de biodiésel. Si en el año 2005 se hubieran cumplido los objetivos europeos indicativos de sustitución de un 2% de diésel derivado del petróleo por biocombustibles, en Europa se habrían producido 400.000 toneladas de glicerol por año, es decir, aproximadamente el doble de las necesidades del mercado actual de glicerol en Europa. Esta elevada producción anual de glicerol representa uno de los inconvenientes más importantes en la fabricación de biodiésel que puede afectar negativamente al desarrollo del mercado del biodiésel.

Por consiguiente, resulta necesario desarrollar nuevas aplicaciones de gran consumo para el glicerol producido en la fabricación del biodiésel. Recientemente se ha propuesto la transformación del glicerol de forma económica en sustancias que mezcladas con ésteres alquílicos de ácidos grasos. Esta solución podría ser de gran valor técnico y comercial y solucionará los problemas de los excedentes de glicerol.

Por ejemplo, en la solicitud de patente WO 2005/093015 A1 se describe la preparación de dos acetales de glicerol mediante la reacción entre el glicerol y el n-butanol y la acetona. También se describe la preparación de t-butiléteres de glicerol mediante la reacción entre el glicerol crudo y el isobutileno. En ambos casos, el glicerol utilizado es el glicerol crudo obtenido como subproducto en la preparación de un biodiésel por transesterificación de un aceite de colza con metanol en presencia de un catalizador heterogéneo de aluminato de zinc. Se indica que tanto los éteres como los acetales descritos se mezclan en una proporción 80/20 p/p (biodiésel/derivado del glicerol), asegurando entonces la completa utilización del glicerol como biocombustible. Sin embargo, no se indican los datos sobre miscibilidad a baja temperatura y, por lo tanto, no se puede valorar su comportamiento como biocombustible a baja temperatura, un aspecto que determina el uso general de biocombustibles en climas fríos.

La solicitud de patente europea EP 1331260 A2 describía un procedimiento para producir combustibles biodiésel con propiedades mejoradas a baja temperatura. En este caso, el glicerol crudo obtenido en la preparación de biodiésel, tras neutralizarse con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a pH 7, se hace reaccionar con aldehídos y cetonas mediante procedimientos conocidos para producir acetales y cetales. Se describen las propiedades a baja temperatura de ésteres metílicos de aceite de colza con glicerol formal y con triacetato de glicerol en proporciones en peso que van desde 95,5/0,5 a 90/10 (Biodiésel/Derivado de glicerol). Los datos aportados indicaban que la adición de derivado de glicerol formal al biodiésel producía la máxima disminución del punto de congelación (-21°C) y de la viscosidad a -10°C (343,3 cST para una mezcla 95/5). Atendiendo a este resultado el glicerol formal parece constituir una de las alternativas más eficientes para garantizar las mejores propiedades del biodiésel a baja temperatura. Aunque el autor señala que las concentraciones de acetales, cetales y acetato de glicerol pueden variar, según las necesidades, entre 0,1 y 20% en peso, no se precisa si es posible preparar mezclas de glicerol formal y biodiésel cuando la cantidad de glicerol formal como máximo del 5%. Los datos obtenidos en nuestro laboratorio indican que el glicerol formal es inmisible con los ésteres metílicos de ácidos grasos derivados de aceites vegetales, tales como aceite de colza, girasol y palma, cuando se encuentra el glicerol formal en una proporción del 20% en el rango de temperaturas que va desde -20 a +25°C, lo cual excluye, por tanto, al glicerol formal como componente de formulaciones de combustible biodiésel que permite la incorporación completa del glicerol.

Por otro lado, en la literatura consultada (por ejemplo, el artículo "Glycerinderivate als Kraftstoffkomponenten", R. Wessendorf, Erdöl und Kohle-Erdgas, 48, 3, 1995) no contempla el coste asociado a la utilización de aldehídos, cetonas, olefinas y otros productos químicos necesarios para la síntesis de los derivados de glicerol propuestos. Desde el punto de vista económico el glicerol formal es un material adecuado para la preparación de biocombustibles pues tanto su disponibilidad industrial como su precio pueden resultar suficientemente competitivos.

Finalmente, desde el punto de vista estratégico resulta conveniente basar la producción química en Europa en el uso de materias primas renovables o derivadas del gas natural, evitando al máximo la utilización de derivados del

petróleo (Agenda Estratégica de Investigación. Plataforma Tecnológica de Química Sostenible.). Este planteamiento no solamente no es ajeno a la producción de biocombustibles sino que adopta como una directiva general. De acuerdo con lo anterior, es posible concluir que el glicerol formal es el derivado de glicerol mas adecuado ya que la materia prima necesaria para su producción, el formaldehído, se obtiene a partir de metanol y éste a su vez se obtiene por oxidación del gas natural.

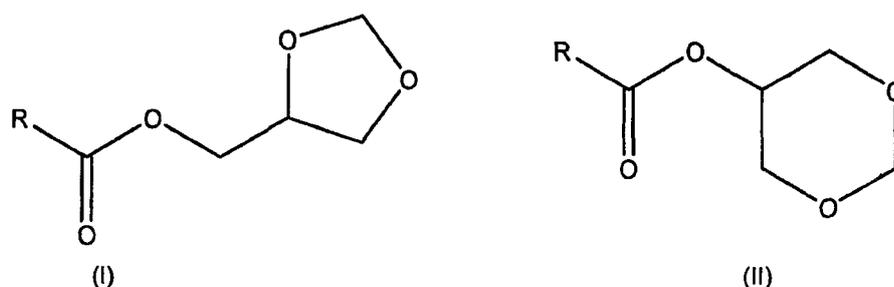
### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a la utilización como biocombustible de un producto que comprende un componente biocombustible obtenible y caracterizado según la reivindicación 1.

También se describe en la presente memoria la preparación de un nuevo componente biocombustible que incluye en su composición glicerol formal (que se obtiene por acetalización del glicerol con formaldehído), de tal forma que se puede utilizar completamente el glicerol obtenido como subproducto en el proceso actual de fabricación de biodiésel.

La presente invención aporta una solución óptima desde el punto de vista técnico, económico y estratégico al problema de los excedentes de glicerol. Se basa en la utilización de glicerol formal como base para la preparación de biocombustibles cuya composición permita incorporar una concentración de glicerol igual o superior al 20% p/p, y mantener unas buenas propiedades de los biocombustibles en motores, especialmente a baja temperatura.

De este modo, un aspecto de la presente invención se refiere a la preparación de un componente biocombustible con un contenido global de los componentes (I) y (II) igual o mayor de 85% p/p,



donde R es una cadena alquílica de un ácido graso, que comprende las siguientes etapas: (a) llevar a cabo una reacción de transesterificación entre los triglicéridos de un aceite o grasa de origen animal o vegetal, y glicerol formal, en presencia de un ácido o una base; (b) separar la fase inferior de la fase superior que es el biocombustible; y (c) opcionalmente lavar con agua el biocombustible obtenido en la etapa b) y secar. Un proceso alternativo implica someter los triglicéridos de un aceite o grasa de origen animal o vegetal a un proceso de hidrólisis (normalmente denominado separación de grasas) para generar los ácidos grasos y glicerol, seguido de un proceso de esterificación de los ácidos grasos obtenidos con glicerol formal en presencia de un ácido o de una base.

La transesterificación de triglicéridos de origen animal o vegetal con glicerol formal produce monoésteres de ácidos grasos de glicerol formal con rendimientos iguales o superiores al 85%. Los ésteres de glicerol formal consisten en una mezcla de los isómeros (I) y (II) donde R es la cadena alquílica de los ácidos grasos. Preferiblemente, los catalizadores se seleccionan del grupo que comprende catalizadores básicos homogéneos, que incluyen hidróxidos de metales alcalinos, más preferiblemente hidróxido potásico; alcóxidos de metales alcalinos; catalizadores ácido-base sólidos que incluyen catalizadores heterogéneos y resinas de intercambio iónico. En una realización preferida, el componente biocombustible tiene un contenido de los compuestos (I) y (II) superior al 95%.

De acuerdo con la invención, los triglicéridos del aceite o grasa pueden ser de cualquier aceite o grasa vegetal o animal, por ejemplo aceites de colza, girasol, coco, soja u oliva, o mezclas de los mismos. En una realización preferida se utiliza aceite de colza.

El glicerol formal puede obtenerse a partir de glicerol crudo mediante un proceso de acetalización para producir un producto de una pureza superior al 98%. La transformación del glicerol crudo en glicerol formal con una pureza superior al 98% se puede realizar de acuerdo a cualquier procedimiento conocido como el descrito, por ejemplo, en la patente DE 196 48960, mediante catalizadores heterogéneos que permiten obtener un crudo de glicerol libre de agua y sales, como por ejemplo el descrito en WO 2005/093015 A1.

Los ésteres de los ácidos grasos de glicerol formal poseen buenas propiedades como biocombustible. Por ejemplo, los biocombustibles que se obtienen por transesterificación del aceite de colza poseen un número de cetano elevado de 60,7, lo cual mejora las prestaciones del biocombustible en el motor (ver Ejemplo 1). Además, el biocombustible resulta ser biodegradable y posee un elevado porcentaje másico procedente de materias primas renovables.

## ES 2 365 226 T3

Una ventaja de la invención es que se puede preparar el producto utilizado como biocombustible según las reivindicaciones combinando los ésteres de glicerol formal con glicerol formal, biodiésel (es decir, ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos), diésel derivado de petróleo o mezclas de los mismos. De esta forma, es posible preparar mezclas binarias, ternarias e incluso cuaternarias que contengan una proporción elevada de los ésteres de glicerol formal.

En el caso de mezclas binarias, los ésteres de glicerol formal pueden mezclarse en cualquier proporción con glicerol formal, biodiésel o diésel derivado de petróleo. En este caso, la formulación de biocombustible resultante se beneficiará de las propiedades únicas de los derivados de ésteres de glicerol formal: por un lado estarán caracterizados por un elevado contenido en glicerol, por otro lado el número de cetano estará mejorado.

En el caso de mezclas ternarias, los ésteres de glicerol formal permiten solubilizar el glicerol formal en ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos (biodiésel) al adicionarse a una mezcla binaria incluso cuando el glicerol formal se encuentra en una proporción del 20% o superiores.

En una realización preferida, el procedimiento para preparar el producto utilizado como biocombustible además comprende mezclar el componente biocombustible obtenible por el procedimiento de transesterificación o por el procedimiento de separación de grasas, definidos anteriormente, con un compuesto seleccionado del grupo formado por: glicerol formal, biodiésel, diésel derivado de petróleo y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el biodiésel son ésteres metílicos o etílicos procedentes del proceso de transesterificación de los aceites de colza, girasol, palma, coco, soja, oliva y mezclas de los mismos.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al componente biocombustible obtenible por el procedimiento definido anteriormente.

El producto utilizado como biocombustible de la presente invención además puede contener uno o más componentes adicionales seleccionados entre antioxidantes, agentes para aumentar el octanaje, biocidas, agentes quelantes, detergentes, dispersantes, disolventes, inhibidores de corrosión, inhibidores de óxido o mejoradores del índice de cetano.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes, tales como “que comprende” no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración para entender la invención, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

#### *Obtención de ésteres de ácidos grasos de glicerol formal por transesterificación del aceite de colza con glicerol formal*

Una disolución de glicerol formal (3557,4 g, 34,2 mol) e hidróxido potásico (14,3 g, 0,21 mol) se añadió al aceite de colza (262,5 g, 0,28 mol). La mezcla se calentó hasta 70°C y se agitó a una velocidad de 250 rpm durante 16 horas. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se enfrió hasta 30°C y se añadió agua al crudo de reacción hasta que la separación de las dos fases era completa. La fase polar se neutralizó hasta pH 7 y el exceso de glicerol formal se destiló a presión reducida para reciclarlo. La fracción que no se destila y que contiene glicerol libre se hace reaccionar con formaldehído en presencia de un catalizador ácido para regenerar glicerol formal. La fase apolar (la fase superior) que contiene el éster de glicerol formal se separó y se lavó con una disolución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5% (312,3 mL). A continuación, la fase orgánica se lavó con agua hasta pH = 7. El producto se secó con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y finalmente el agua residual se evaporó a presión reducida produciendo 254 g del compuesto del título. Rendimiento 98%. El producto es un líquido transparente amarillento. <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ 0,87 (t, 3H, CH<sub>2</sub> CH<sub>3</sub>), 1,29 (m, 17,3H, CH<sub>2</sub>), 1,63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2,02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH), 2,36 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CO), 2,77 (m, 0,86H, CH=CHCH<sub>2</sub>CH=CH), 5,025-3,65 (m, 7H, acetal) y 5,33 (m, 2,83H, CH=CH).

TABLA 1

*Propiedades como biocombustible del éster de glicerol formal de aceite de colza*

Parámetro	Método	Resultado	Unidad
Densidad a 15 °C	DIN EN ISO 12185	954	kg/m <sup>3</sup>
Punto de inflamación	DIN EN ISO 3679	226	°C
Residuo carbonoso (10%)	DIN EN ISO 10370	0,07	% (p/p)
Número de cetano	IP 498	60,7	-

## ES 2 365 226 T3

### Ejemplo 2

#### *Preparación de mezclas éster de ácidos grasos/glicerol formal y evaluación de la miscibilidad*

5 La miscibilidad del glicerol formal cuando se mezcla con un carburante biodiésel derivado de aceites de colza, girasol o palma en una proporción del 20% en peso se compara en la Tabla 2 para dos temperaturas distintas.

TABLA 2

*Miscibilidad de mezclas biocombustible/glicerol formal (80:20)*

10

Biocombustible	Temperatura (a.C.)	Miscible
Ésteres de glicerol formal de ácido graso de aceite de colza	0	Si
	20	Si
Ester metílico de ácido graso de aceite de colza	0	No
	20	No
Ester metílico de ácido graso de aceite de girasol	0	No
	20	No
Ester metílico de ácidos grasos de aceite de palma	0	Solidifica a 17 °C
	20	No

15

20

25

### 30 Ejemplo 3

#### *Preparación de mezclas éster metílico de ácido graso/glicerol formal/éster de glicerol formal de ácido graso de aceite de colza y evaluación de la miscibilidad*

35 La miscibilidad de las mezclas ternarias biodiésel/glicerol formal/éster de glicerol formal se ha evaluado con diferentes fuentes de ácidos grasos a diferentes temperaturas. Los resultados se indican en la Tabla 3.

TABLA 3

*Miscibilidad de mezclas biodiésel/glicerol formal/glicerol formal de ácido graso de aceite de colza*

40

Origen ácidos grasos	Ester metílico de ácido graso	Glicerol Formal	Ester de glicerol formal de ácido graso (colza)	Miscible	
	%			%	0 °C
Colza	49	12	39	SI	SI
Girasol	48	12	40	SI	SI
Palma	73	20	7	Cristaliza	SI

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

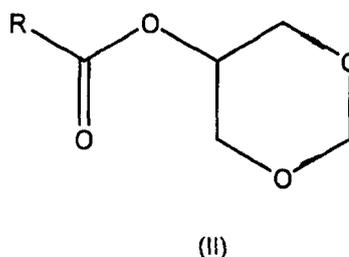
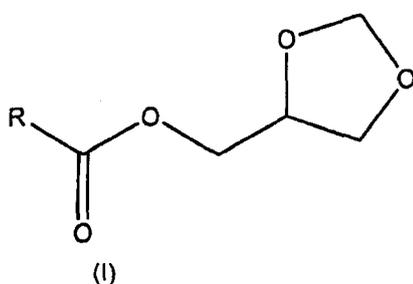
1. Utilización como biocombustible de un producto que comprende:

un componente biocombustible obtenible mediante

- (a) llevar a cabo una reacción de transesterificación entre los triglicéridos de un aceite o grasa de origen animal o vegetal, y glicerol formal, en presencia de un ácido o una base;
- (b) separar la fase inferior de la fase superior que es el biocombustible; y
- (c) opcionalmente lavar con agua el biocombustible obtenido en la etapa b), y secar

o alternativamente, someter los triglicéridos de un aceite o grasa de origen animal o vegetal a un proceso de hidrólisis para generar los ácidos grasos y glicerol, seguido de un proceso de esterificación de los ácidos grasos obtenidos con glicerol formal en presencia de un catalizador ácido o básico;

**caracterizada** porque dicho componente biocombustible tiene un contenido global de los componentes (I) y (II) igual o superior al 85% p/p,



donde R es una cadena alquílica de un ácido graso derivado de triglicéridos de un aceite o grasa de origen animal o vegetal.

2. Utilización del producto según la reivindicación 1, donde el contenido global de los compuestos (I) y (II) de dicho componente biocombustible es superior al 95% p/p.

3. Utilización del producto según la reivindicación 1 ó 2, donde el aceite o grasa de origen animal o vegetal se selecciona del grupo que consiste en: aceite de colza, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de coco, aceite de soja, aceite de oliva y mezclas de los mismos.

4. Utilización del producto según la reivindicación 3, donde dicho aceite es aceite de colza.

5. Utilización del producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho componente biocombustible se mezcla con un compuesto seleccionado del grupo que consiste en glicerol formal, biodiésel, diésel derivado de petróleo y mezclas de los mismos.

6. Utilización del producto según la reivindicación 5, donde el biodiésel se selecciona del grupo que consiste en ésteres metílicos o etílicos procedentes de la transesterificación de los aceites de colza, girasol, palma, coco, soja, oliva y mezclas de los mismos.

7. Utilización del producto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende uno o más componentes adicionales seleccionados del grupo que consiste en: antioxidantes, agentes para aumentar el octanaje, biocidas, agentes quelantes, detergentes, dispersantes, disolventes, inhibidores de corrosión, inhibidores de óxido y mejoradores del índice de cetano.