



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 433 072**

⑮ Int. Cl.:

**C10L 1/02** (2006.01)

**C10L 1/18** (2006.01)

**C10L 10/14** (2006.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2008 E 08709699 (6)**

⑰ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2113019**

④ Título: **Uso de fueles o aditivos de fuel basados en triglicéridos de estructura modificada**

⑩ Prioridad:

**06.02.2007 HU 0700128**

**01.03.2007 HU 0700187**

**16.04.2007 HU 0700281**

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**09.12.2013**

⑬ Titular/es:

**THÉSZ, JÁNOS (25.0%)**

**Tengeri u. 4**

**1221 Budapest , HU;**

**BOROS, BÉLA ISTVÁN (25.0%);**

**KIRÁLY, ZOLTÁN (25.0%) y**

**LÖRINCZ, SÁNDOR (25.0%)**

⑭ Inventor/es:

**THÉSZ, JÁNOS;**

**BOROS, BÉLA ISTVÁN;**

**KIRÁLY, ZOLTÁN y**

**LÖRINCZ, SÁNDOR**

⑮ Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 433 072 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

Uso de fueles o aditivos de fuel basados en triglicéridos de estructura modificada

Campo técnico

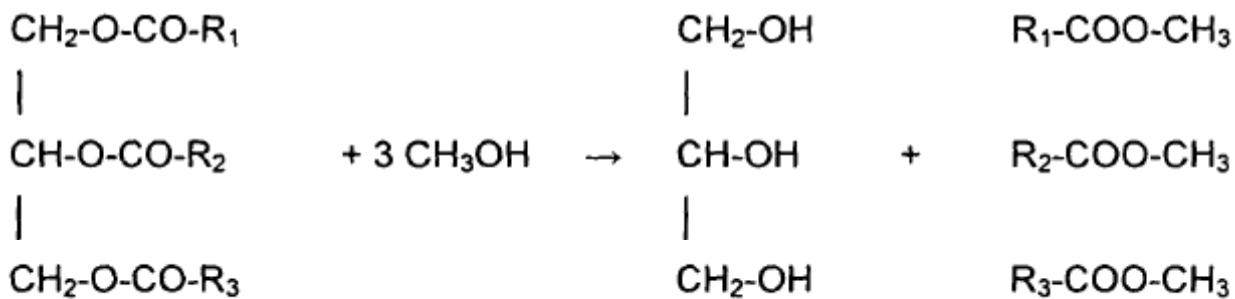
La invención está dirigida al uso de triglicéridos de estructura modificada, conocidos en su mayor parte por se, como fueles, combustibles o aditivos de fuel y/o combustible. En la descripción y en las reivindicaciones, la expresión "fuel" significa materiales líquidos de propulsión de motores y/o combustibles líquidos.

Se descubrió que los triglicéridos de estructura modificada, en sí mismos, o mezclados con los fueles líquidos habituales (es decir, aceite diesel, biodiesel, aceite combustible, etc.) pueden usarse para la propulsión de motores diesel y/o para combustión en calderas operadas con aceite. Como según esta invención el campo más importante de aplicación de los triglicéridos de estructura modificada es su uso como material de propulsión de motores, de aquí en adelante en la presente memoria la invención se describirá respecto a este campo de aplicación.

Técnica anterior

Los lípidos de origen animal o vegetal (aceites y grasas, esto es, triglicéridos) son las fuentes del denominado fuel biodiesel (BD), que, como resultado de que su contenido energético se aproxima al calor de combustión de los hidrocarburos, está convirtiéndose en un factor cada vez más importante en el tráfico, como un combustible alternativo apreciado y apoyado. De esta manera, por ejemplo, según las directivas de la EU, sobre 2010 debe ser un componente al 5,75% del fuel de los vehículos operados con diesel.

Los triglicéridos son los triésteres de glicerol, un alcohol trivalente, formados con ácidos grasos diferentes. La mayor parte de los ácidos grasos son ácidos C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub> pero en algunos triglicéridos pueden aparecer cadenas de ácidos grasos más cortas (C<sub>4</sub>-C<sub>15</sub>) y/o más largas (C<sub>23</sub>-C<sub>28</sub>). Los ácidos grasos que esterifican el glicerol son en su mayor parte saturados en las grasas (es decir, ácido esteárico, ácido palmitico), en los aceites los diferentes ácidos pueden contener 1-3 insaturaciones (ácido oleico, ácido linolénico) y ésta es la causa del menor punto de fusión de los últimos lípidos. (Según la convención, los triglicéridos aún líquidos a 25°C se denominan aceites). Como resultado de su contenido energético, las grasas animales y los aceites vegetales serían aplicables para la propulsión de motores operados con diesel sin ninguna transformación química. Pero sus masas moleculares y viscosidades son demasiado altas (850-1.000; >30 cSt a 40°C), de esta manera no pueden alimentarse o atomizarse directamente en los motores modernos en la cantidad y forma apropiadas. Ésta es la razón por la que sus masas moleculares deben reducirse al valor límite de la atomización: las sustancias con masas moleculares menores son más delgadas, su punto de vertido es menor, de esta manera pueden usarse también como fuel. Este esfuerzo dio lugar al "biodiesel" (BD, mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos): los 3 equivalentes de ésteres metílicos de ácidos grasos y el 1 equivalente de glicerol se producen por la "fragmentación" (transesterificación metanólica, o más correctamente: alcoholisis) de los triglicéridos (siendo sus masas moleculares 290-310, sus viscosidades 4-5 cSt):



El glicerol obtenido en 10-12% en sí mismo no es adecuado para los propósitos de fuel; su calor de combustión es bajo, y su viscosidad es órdenes de magnitud mayor que la del triglicérido original. Su aparición como un subproducto industrial (y en una forma altamente contaminada) ha tenido consecuencias graves: lagos de glicerol y aguas residuales contaminando el medioambiente. Su eliminación es una carga medioambiental grave en todo el mundo. Reconociendo esto, con el fin de reemplazar la fabricación actual de biodiesel, hemos llevado a cabo investigaciones para una nueva tecnología y un fuel, cuyos materiales de partida también son triglicéridos naturales.

La alcoholisis de los triglicéridos puede ejecutarse por catálisis ácida o básica. Debido a la mayor velocidad de reacción la última está más extendida. La operación es relativamente rápida (1-3 horas, 30-70°C), puede ser un procedimiento continuo o discontinuo. Debido a la reacción en equilibrio, se usa metanol al menos en un exceso molar de dos veces, al

final de la reacción el exceso se evapora y se recircula. Después de la separación de la fase de glicerol inferior y de lavado con agua, la mezcla de éster se destila en vacío y el biodiesel se obtiene con un rendimiento de 98-99% y éste se mezcla con aceite diesel basado en hidrocarburo (por ejemplo, JP 7197047, DE 3515403). Estos son procedimientos con alta demanda energética, que usan condiciones de reacción extremas (260°C, 10 MPa) (FR 2.752.242).

- 5 La alcoholisis se lleva a cabo con lípidos refinados (purificados, sin polímero orgánico ni cera). Pero al mismo tiempo, el contenido en ácidos grasos libres de los triglicéridos se presenta como un problema, que en el caso de las grasas animales y/o aceites domésticos usados puede ser muy alto (15-20%). En este caso, los ácidos grasos se esterifican generalmente con catálisis ácida en la primera etapa (porque los ácidos grasos libres generan jabones con catalizadores básicos, lo que resulta en emulsiones y éstas son difíciles de procesar), el catalizador ácido se elimina por lavado y se lleva a cabo la alcoholisis del triglicérido en condiciones básicas (WO0112581) [Una revisión excelente del estado actual de la técnica biodiesel puede encontrarse en la bibliografía: E. Lotero et al., *Catalysis*, 19, 41-83 (2006); que también puede leerse en Internet].

En los últimos años, muchas patentes han reivindicado las diferentes realizaciones de esta fabricación de biodiesel "clásica". Por ejemplo, en la Patente U.S. No. 5.730.029 la mezcla de los esteres metílicos de ácidos grasos se prepara a partir del material de partida de triglicérido natural del origen y composición indicados, según la reacción de la columna 6. En la Patente EP No. 626.442 el biodiesel también se prepara por transesterificación metanólica, según el esquema de reacción "tradicional" encontrado en la página 5. En la Solicitud No. WO 2005/028597 los esteres metílicos de ácidos grasos también se preparan a partir de triglicéridos, como material de partida, es decir según la ruta del "glicerol". En la Solicitud U.S. No. 060199970 hay una proposición para la utilización del subproducto glicerol preparado por la ruta convencional, según la cual se añade a la mezcla de los ésteres metílicos preparada como anteriormente, en la forma de glicerol-acetales. En la Solicitud U.S. No. 040108219 se produce una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados de baja viscosidad y glicerol a partir de triglicéridos con alto grado de insaturación por transesterificación metanólica. La patente húngara no. HU 207117 también prepara "mezclas de éster de ácido graso aplicable como fuel" según la tecnología clásica de "glicerol". Una gran desventaja de todas las patentes mencionadas anteriormente es la generación del subproducto glicerol altamente contaminante y las grandes cantidades de agua de lavado residuales.

Aunque el glicerol es un material de partida valioso para la industria química y puede usarse en sí mismo en muchos campos de aplicación, pero como resultado del aumento creciente de la producción de biodiesel en los últimos años, se han acumulado grandes cantidades de stocks no comercializables de este material y esta es la razón por la que la "química del glicerol"-es decir, la investigación de nuevos campos de aplicación-está en el centro del interés. La situación es complicada por el hecho de que en las diferentes tecnologías se produce glicerol crudo, caracterizado por un alto contenido en agua (8-15%), contenido en metanol (1-10%), la presencia de mono y diglicéridos, etc. La deshidratación del glicerol es un procedo que consume energía en sí mismo, lo que, combinado con las etapas de purificación relacionadas con los demás contaminantes, hacen que este "material de partida" potencial sea extremadamente costoso.

La utilización más factible del glicerol preparado de esta manera-debido a la generación de las grandes cantidades-sería su "retroalimentación" como fuel o aditivo de fuel, después de la transformación en derivados adecuados. Y, de hecho, numerosas solicitudes de patente publicadas últimamente ofrecen la solución a esto. Por ejemplo, según la Patente U.S. No. 6.890.364 se preparan acetales, cetales, etc. a partir de glicerol preparado adecuadamente (purificado, deshidratado) y sus propiedades físico-químicas permiten la aplicación de una pequeña parte del glicerol como fuel, o como un aditivo de biodiesels. Según la patente FR No. 2.866.653 se preparan derivados éter a partir del glicerol de la producción de biodiesel con olefinas, que se añaden al fuel, mejorando con esto los valores de emisión. Pero los biodiesels no deben diluirse demasiado con estos derivados debido a su bajo calor de combustión. Y como los biodiesels son en sí mismos-en un periodo de tiempo predecible-sólo aditivos (en 5-20%) del petrodiesel, es obvio que la utilización del glicerol residual en esta forma sólo puede ser limitada.

Tomando como base lo que se ha dicho anteriormente, es obvio que los costes de la producción actual de biodiesel no pueden reducirse significativamente, esto es, la competitividad de los ésteres metílicos de ácidos grasos no puede incrementarse, incluso con la política de impuestos distintiva. La fabricación está ya optimizada y automatizada, el precio de los aceites vegetales no disminuirá por la demanda creciente y la posible reducción del precio del metanol, debido a las normas de su bajo consumo, no puede influir significativamente en los precios del biodiesel. El subproducto glicerol es más una carga que un factor de reducción del coste para las fábricas de biodiesel. La consecuencia de esto es que la utilización directa de triglicéridos como fuel es un interés continuo (véase por ejemplo la Patente Húngara No. 208 994).

En conexión con esto pueden mencionarse dos publicaciones: Tomando como base sus estudios sistemáticos R.O. Dunn y M.O. Bagby, dos expertos muy conocidos del campo, proponen muchas soluciones diferentes para la reducción de la viscosidad, permitiendo la aplicación directa de aceites vegetales (adicción de co-disolventes y solubilización para inhibir separaciones de fase posteriores y al mismo tiempo para la disminución permanente del punto de vertido), por ejemplo por la formación de sistemas de tres fases de aceite de soja, 2-octanol y etanol [R.O. Dunn y M.O. Bagby: *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(No.12), 1315-1323 (diciembre, 2000)]. En el número de julio de la

misma revista R.O. Dunn propone la introducción de un nuevo sistema multicomponente [Journal of the American Oil Chemists' Society, 79(No. 7), 709-715 (julio, 2002)].

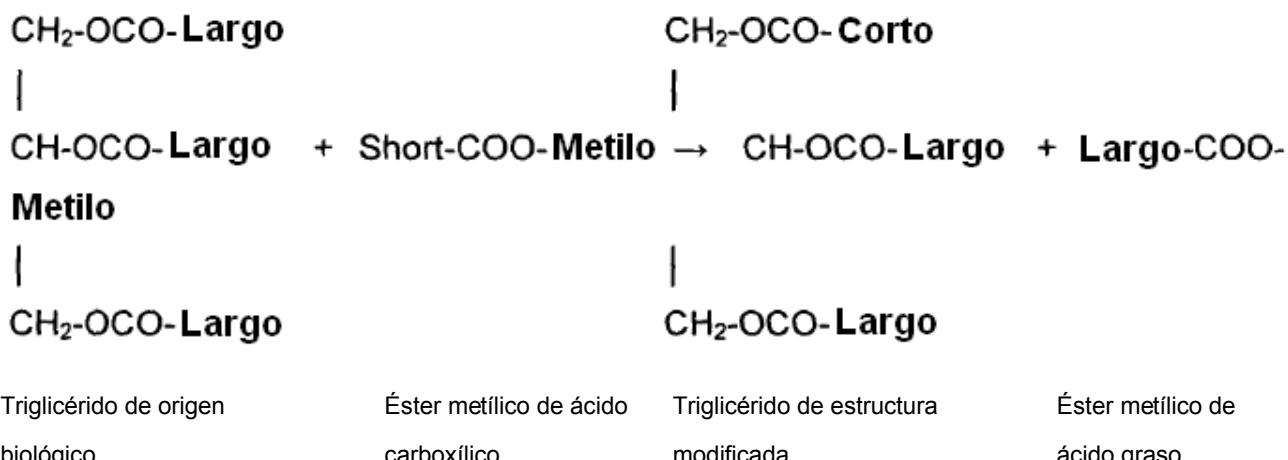
## Descripción de la invención

5 En nuestro trabajo, se elaboró un nuevo método para la reducción de la viscosidad y masa molecular de triglicéridos, respectivamente. El triéster de glicerol se hace reaccionar con otro éster (y no con un alcohol), concretamente con los ésteres de metilo/etilo de ácidos carboxílicos de cadena corta (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), de tal manera que las funciones ácido (=grupos acilos) se intercambian sólo parcialmente. De esta manera se obtienen triglicéridos de estructura modificada, en los cuales parte de los grupos ácido graso (los largos) también estaban presentes en los triglicéridos originales (naturales, conocidos de otra manera como biológicos), pero al mismo tiempo otra parte de ellos (los de cadena corta) se formaron en una reacción química y se introdujeron con un éster. De esta manera puede conseguirse que la masa molecular (y al mismo tiempo la viscosidad y el punto de vertido) del triglicérido original disminuya, sin la producción de glicerol. Esta solución, y su resultado, el uso de fuel o componentes de fuel no se conoce en la bibliografía técnica. Esto es independiente del hecho de que la transformación de los triglicéridos en triglicéridos de cadena corta-con otros métodos y para otras aplicaciones-sea conocido en la bibliografía técnica.

10

15 Por supuesto, en la reacción química los ácidos grasos de cadena larga "desplazados" del triglicérido original permanecen en la nueva sustancia, se convierten en su ingrediente, ya que en nuestro procedimiento sus ésteres de metilo/etilo, etc. (esto es, el "biodiesel" actual) se producen automáticamente, en paralelo con el triglicérido de estructura modificada. Este componente supone sólo una parte menor del fuel usado pero está presente automáticamente además del triglicérido modificado. Su significancia es que de esta manera los triglicéridos se utilizan totalmente como fuel, con

20 una tecnología sin residuos.



25 Pueden usarse muchos procedimientos diferentes para la preparación de los triglicéridos de estructura modificada, por ejemplo acidolisis parcial de triglicéridos de origen en biomasa con ácidos carboxílicos de cadena corta, pero en este caso los ácidos grasos de cadena larga desplazados deben separarse de los triglicéridos recién preparados para usarse como fuel (por ejemplo con lavado alcalino), porque estos ácidos no pueden usarse directamente como componentes de fuel debido a su corrosividad. En este caso, el contenido energético de los ácidos grasos liberados se pierde del fuel.

30 En nuestro trabajo, se reconoció que los triglicéridos de estructura modificada, con la fórmula general (I) pueden usarse de manera excelente como fuelles o aditivos de fuel.

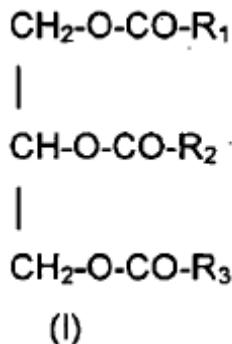
35 La patente Europea EP 1 580 255 se refiere a producto biofuel para motores de ignición por compresión, en el que el biofuel contiene ésteres de alcoholes monohidroxi C<sub>1-6</sub> con ácidos grasos de aceite vegetal o aceite animal en una cantidad de 0,1-99,9% en peso, ésteres de glicerol con ácidos carboxílicos C<sub>1-7</sub> usados en una cantidad de 0,1-99,9% en peso y opcionalmente otros ésteres de glicerol con ácidos carboxílicos, ácidos grasos libres, alcoholes C<sub>1-6</sub> en una cantidad total de 0-10% en peso, antioxidantes, depresores y conservantes en una cantidad total de 0-5% en peso. La invención también se refiere a un método para preparar dichos biofueles.

La Solicitud de Patente US, US 2006/0257986 A1 describe un proceso para sintetizar biodiesel a partir de aceite renovable, llevando a cabo una reacción de transesterificación en presencia de un catalizador enzimático entre un éster de ácido graso con pocos carbonos  $RCOOR'$  como un aceptor de acilo y un aceite renovable, en el que la proporción

5 molar del éster graso con pocos carbonos al aceite renovable está en el intervalo de 3:1 a 20:1, produciendo la reacción de transesterificación un subproducto éster tri-(pocos carbonos)carboxílico de glicerina y haciendo reaccionar el subproducto éster tri-(pocos carbonos)carboxílico de glicerina con un alcohol de pocos carbonos R'OH para obtener el éster de ácido graso de pocos carbonos, que puede ser reciclado en una ronda adicional de síntesis de biodiesel y en el que R y R' se seleccionan independientemente de alquilos con uno a cuatro átomos de carbono.

Sin embargo, cualquiera de las patentes anteriores no dice nada respecto al uso de la mezcla de compuestos (I) y (II) según la presente invención o los compuestos (I) como fueles, combustibles o aditivos de fueles y/o aditivos de combustibles, que es el objeto de la presente invención.

10 La invención está dirigida al uso de los triglicéridos de estructura modificada, con la fórmula general (I) como fueles, combustibles, o aditivos de fueles y/o aditivos de combustibles,



en el que en la fórmula general (I) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente hidrógeno o grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, con la limitación siguiente:

15 (a) al menos 3%, pero como máximo 97%, de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> presentes representan un grupo alquilo o alquenilo que aparecen en los triglicéridos de origen biológico,

(b) los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> restantes presentes representan hidrógeno y/o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,

en el que los valores de % especificados se refieren al número de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>.

20 Se proporciona un proceso para la preparación de triglicéridos de estructura modificada de fórmula (I) y opcionalmente para la preparación de la mezcla de los ésteres de alquilo o alquenilo de ácidos grasos de la fórmula general R"-COO-Alk (II), en el que

(a) R" representa un grupo alquilo o alquenilo, que aparece en los triglicéridos de origen biológico, y opcionalmente en los mono y diglicéridos y ácidos grasos libres que los acompañan y de esta manera cubren los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> de la fórmula general (I) que se originan de los triglicéridos de origen biológico,

(b) Alk representa un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

25 El contenido de la invención es el uso de la mezcla de compuestos de fórmula general (I) y (II), como fueles, combustibles, o aditivos de fueles y/o aditivos de combustibles.

En uno de los procedimientos, un triglicérido de origen biológico, o la mezcla de dichos triglicéridos, que opcionalmente puede comprender el ácido graso libre de fórmula general R"-COOH y mono y diglicéridos de origen biológico, se hace reaccionar con uno o más ésteres de ácido carboxílico de fórmula general R'-COO-Alk en el que R' representa hidrógeno y/o grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-y en el que la cantidad de ésteres de ácido carboxílico de fórmula general R'-COO-Alk se ajusta hasta 3-97% de la cantidad estequiométrica necesaria para la transesterificación completa de los triglicéridos de origen biológico y hasta la cantidad estequiométrica que se necesita para la esterificación de los mono y diglicéridos y los ácidos grasos libres de la fórmula general R"-COOH presentes opcionalmente; opcionalmente la reacción se termina y los ácidos grasos de la fórmula general R'-COOH y los alcoholes de la fórmula general Alk-OH generados opcionalmente como subproductos se eliminan por lavado, y los ésteres de alquilo o alquenilo de los ácidos grasos preparados de la fórmula general R"-COO-Alk se separan si es necesario.

La terminación de la reacción puede ser necesaria si el uso pretendido de la mezcla o el compuesto de fórmula general (I) es como un aditivo de fuel. En este caso, la viscosidad del producto está prácticamente entre 4 y 6 cSt. Según esto, es razonable medir la viscosidad de la mezcla de reacción y cuando se alcance la viscosidad adecuada, terminar la

reacción. En otros casos, por ejemplo si se usa como combustible, aditivo de fuel o aditivo de combustible, esto no es necesario.

Para los expertos en la técnica es obvio a partir de la definición anterior de fórmula general (I) que los valores en % indicados allí significan valores estadísticos.

5 También es conocido para el experto en la técnica que los grupos alquilo o alquenilo en las posiciones R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> y que aparecen en los triglicéridos de origen biológico, pueden ser los diferentes o los mismos. De manera similar, los grupos modificadores en las posiciones R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> (hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) también pueden ser diferentes o los mismos.

10 Aquellos compuestos de fórmula general (I) son particularmente ventajosos, en los que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representa hidrógeno y/o grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, mientras que al menos uno de los demás grupos es un grupo alquilo o alquenilo, que aparece en los triglicéridos de origen biológico.

El grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, en las posiciones R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y/o R<sub>3</sub> es preferiblemente grupo metilo, etilo, propilo, acrilo o metacrilo particularmente preferiblemente grupo metilo.

15 La invención se refiere además al uso de uno o más triglicéridos de fórmula general (I) según la definición anterior, con al menos un componente de fuel habitual.

Como ya se ha mencionado, los compuestos fórmula general (I) pueden usarse por sí mismos como fueles. Como consecuencia de esto el límite inferior del componente de fuel habitual en las mezclas mencionadas anteriormente no es crítico y puede ser un valor muy pequeño (por ejemplo puede ser algún % en volumen). El límite superior del componente de fuel habitual se determina fundamentalmente por consideraciones económicas. Este límite superior 20 puede ser por ejemplo 90% en volumen, preferiblemente 60-80% en volumen.

Los componentes de fuel habituales comprenden los fueles basados en hidrocarburos muy conocidos (es decir, aceite diesel, aceite combustible) pero los fueles denominados biodieseles según la presente definición (ésteres metílicos de ácidos grasos) también pueden incluirse aquí.

25 La mayor parte de los triglicéridos de estructura modificada de la fórmula general (I) son compuestos conocidos. Los compuestos denominados en la bibliografía técnica "sintéticos" o "triglicérido estructurado" se usan para propósitos cosméticos, como aditivos farmacéuticos, suplementos en la dieta, nutrientes que se absorben parenteralmente, agentes que mejoran la consistencia (véase US 3.000.748, US 3.936.312, US 4.137.334, US 4.832.975) pero la posibilidad de su uso como fuel no se menciona en la bibliografía técnica. En la bibliografía técnica se describe exclusivamente la mezcla de estos triglicéridos sintéticos en fueles, en el que los tres grupos de ácido graso de los triglicéridos de origen biológico 30 de partida se reemplazan por grupos de ácido graso de cadena corta. Este es por ejemplo la triacetina (esto es, triacetato de glicerol) mencionada en la Patente EP No. 1.331.260 y en Biotechnology Letters 25(No. 15), 1239-1241), que puede usarse para mejorar la consistencia o para la mejora del punto de vertido y la viscosidad de los ésteres metílicos de ácidos grasos preparados por alcoholisis a partir de aceite de semilla de colza. Pero estos triglicéridos 35 totalmente transesterificados están fuera del alcance de los compuestos de fórmula general (I), porque los compuestos de fórmula general (I) están cualificados como triglicéridos parcialmente transesterificados en cada caso.

En las publicaciones referidas anteriormente se describen muchos procedimientos para la preparación de los compuestos de fórmula general (I), que también pueden usarse para la preparación de los compuestos de fórmula general (I), todavía no descritos. Dichos métodos conocidos son los siguientes:

40 El triglicérido de origen biológico se transesterifica con glicerol (glicerolisis), la mezcla de los mono y diglicéridos obtenida se acilan con anhídrido de ácido acético, de esta manera se obtienen triglicéridos mono y diacetilados. La mezcla de la misma sustancia se obtiene si el triglicérido de origen biológico se transesterifica con triacetina (triacetil-glicerol). Si el objetivo es la inserción de una función ácido graso más larga, por ejemplo función oleilo, después de la glicerolisis los grupos hidroxi libres de los mono y diglicéridos se acila con cloruro de ácido oleico en presencia de secuestrador de ácido (véanse las patentes US 3.766.227, US 4.263.216, US 5.419.925, US 5.434.278, US 6.159.933).

45 Todos estos métodos conocidos pueden usarse para la preparación de triglicéridos de estructura modificada utilizables como fuel o aditivos de fuel según la invención. Pero estos procedimientos conocidos son procedimientos con múltiples etapas, son relativamente complicados y costosos.

50 En nuestro trabajo también se elaboró un procedimiento para la preparación de los compuestos de fórmula general (I), que es aplicable de forma excelente en los casos en los que los triglicéridos de origen biológico de partida estén disponibles en una forma contaminada con ácidos grasos libres (y consecuentemente con mono y diglicéridos). Estos son por ejemplo los aceites domésticos usados, que podían haber sido introducidos en el proceso tradicional de

preparación de biodiesel en el que los triglicéridos se someten a alcoholisis, sólo después de refinamiento preliminar, esto es, después de la eliminación de los ácidos grasos libres y mono y diglicéridos.

Este procedimiento proporciona los compuestos de fórmula general (I), junto con los ésteres de alquilo de ácidos grasos de fórmula general (II), que se usan generalmente como biodiseles:



en el que

(a)  $R''$  representa un grupo alquilo o alquenilo, que aparece en los triglicéridos de origen biológico, y opcionalmente en los mono y diglicéridos y ácidos grasos libres que los acompañan y de esta manera cubre los grupos  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  de la fórmula general (I) que se originan de los triglicéridos de origen biológico,

10 (b)  $Alk$  representa un grupo alquilo o alquenilo  $C_1-C_5$ ,

y la mezcla de sustancias puede usarse directamente como fuel o componente de fuel. Es preferible, si en los compuestos de fórmula general (II)  $Alk$  representa un grupo metilo, mientras que es particularmente preferido, si el valor de  $Alk$  es 2-5.

15 Así, se proporciona un proceso para la preparación de la mezcla de triglicéridos de estructura modificada con la fórmula general (I) y ésteres de alquilo o alquenilo de ácidos grasos de fórmula general (II) por la transesterificación parcial de los triglicéridos de origen biológico con ésteres de alquilo o alquenilo de ácidos grasos de fórmula general  $R'-COO-Alk$  y opcionalmente con la esterificación concomitante de los mono y diglicéridos y ácidos grasos libres acompañantes, en el que  $R'$  representa hidrógeno o grupo alquilo o alquenilo  $C_1-C_5$  y de esta manera cubre los grupos  $R_1$ ,  $R_2$  y/o  $R_3$  de fórmula general (I), que no se originan de triglicéridos de origen biológico.

20 De acuerdo con esto, un triglicérido de origen biológico, o la mezcla de dichos triglicéridos, que puede comprender opcionalmente ácidos grasos libres de la fórmula general  $R''-COOH$  y mono y diglicéridos de origen biológico, se hace reaccionar con uno o más ésteres de ácido carboxílico de la fórmula general  $R'-COO-Alk$ , en el que  $R'$  representa hidrógeno o un grupo alquilo o alquenilo  $C_1-C_5$  y la cantidad de ésteres de ácido carboxílico de la fórmula general  $R'-COO-Alk$  se ajusta hasta 3-97% de la cantidad estequiométrica necesaria para la transesterificación completa de los triglicéridos de origen biológico y hasta la cantidad estequiométrica que se necesita para la esterificación de los mono y diglicéridos y los ácidos grasos libres de la fórmula general  $R''-COOH$  presentes opcionalmente; opcionalmente la reacción se termina y los ácidos grasos de fórmula general  $R''-COOH$  y los alcoholes de la fórmula general  $Alk-OH$  generados opcionalmente como subproductos se eliminan por lavado, y los ésteres de alquilo de los ácidos grasos obtenidos de la fórmula general  $R''-COO-Alk$  se separan si es necesario.

25 30 El procedimiento comprende los procesos siguientes:

35 La parte de ácido graso del éster de ácido carboxílico de la fórmula general  $R'-COO-Alk$  desplaza al menos una parte de ácido graso esterificante del triglicérido de origen biológico de partida y de esta manera se obtiene un triglicérido que está esterificado al menos en un grupo hidroxi con un ácido graso de cadena más corta, mientras la parte alcoholica del reactivo forma un éster de alquilo  $C_1-C_5$  del ácido graso desplazado. Si la mezcla de partida contiene ácido graso libre, éste también se esterifica a un éster de alquilo  $C_1-C_5$ , mientras el reactivo se transforma en un subproducto ácido graso  $C_1-C_5$ , que al final de la reacción se elimina por lavado alcalino de la mezcla. Los mono y diglicéridos que acompañan a los triglicéridos también se acilan en el proceso, y en sí mismos se convierten en triglicéridos modificados y el alcohol que se libera del reactivo puede eliminarse en la etapa de lavado.

40 Tanto los triglicéridos de origen biológico parcialmente transesterificados (con masas moleculares reducidas) como los ésteres de alquilo  $C_1-C_5$  de los ácidos grasos obtenidos (debido a su viscosidad ventajosa y punto de vertido) son particularmente útiles como fueles.

#### Descripción detallada de la invención

a/. Catálisis, condiciones de la reacción

45 La reacción de transesterificación puede estar catalizada por ácido o base. En nuestro procedimiento las características del triglicérido natural de partida define el catalizador que se elige. Si sólo está presente una cantidad mínima (<0,5%) de ácido graso libre (por ejemplo en aceites vegetales refinados), debido a la mayor velocidad de la reacción, se usan catalizadores alcalinos, en una proporción tal, que la cantidad del catalizador excede molarmente la de los ácidos grasos libres, porque los últimos se unen a parte del catalizador alcalino en la forma de sales de ácido carboxílico. Dicha catálisis teóricamente puede ser homogénea o heterogénea; en la realización de la invención es heterogénea, ya que los

reactantes (monoésteres de ácido carboxílico y triglicéridos) y los productos (triglicéridos modificados y ésteres de ácidos grasos) disuelven difícilmente o no disuelven en absoluto los diferentes catalizadores posibles (alcoholatos alcalinos/hidróxidos/carbonatos/hidrocarbonatos/óxidos). La adición de un disolvente inerte (por ejemplo ciclohexano) puede resultar en la disolución de los catalizadores alcoholato alcalinos, pero en el caso del uso de un disolvente, la economía del proceso (utilización del volumen del reactor, demanda energética de la evaporación y regeneración del disolvente, las pérdidas relacionadas con esto, etc.) se incrementaría. Ésta es la razón por la que se prefiere el uso de  $K_2CO_3$  (anhidro), que forma jabón de potasio con los ácidos grasos acompañantes, mientras se transforma en  $KHCO_3$  (inhibiendo la generación de agua en la reacción de neutralización) pero que también cataliza la reacción de transesterificación. Con agitación intensa de la mezcla de reacción, la transesterificación tiene lugar en 2 horas a  $50^0C$  (véase el Ejemplo 1). Al final de la reacción, el catalizador se elimina por filtración, y por evaporación del éster de ácido carboxílico en exceso de la mezcla de reacción se obtiene el nuevo fuel para motor. Una realización preferida de la reacción se demuestra en el diagrama de flujo 1.

Empezando a partir de aceites vegetales brutos, aceites de freír de restaurantes usados o grasas de origen animal, la transesterificación se lleva a cabo por catálisis ácida, debido a su alto contenido en ácido graso libre, y al mismo tiempo también se lleva a cabo la esterificación de estos ácidos grasos libres. Preferiblemente, se usa ácido p-toluenosulfónico y la mezcla de reacción se agita a temperatura de refluo durante 5 horas. En este caso, se usa mucho más componente de transesterificación, que proporciona el éster metílico del ácido graso libre en una reacción de equilibrio (es decir, si se usa acetato de metilo), mientras que se produce una cantidad significativa de ácido acético. Después de enfriar, el catalizador se neutraliza con óxido de calcio, la cantidad en exceso del componente de la transesterificación (y en este caso esterificación) se evapora y por filtración de las sales de calcio de la mezcla de reacción se obtiene el biofuel usado según la invención. Una realización preferida de la reacción se demuestra en el diagrama de flujo 2.

b/. Proporciones molares

La selección de las proporciones molares adecuadas no es crítica. Pero prácticamente, la reacción de transesterificación (y esterificación) es una reacción en equilibrio, la constante de equilibrio siempre es diferente en el sistema cambiante estructura/composición de los triglicéridos de origen diferente (es decir, los diferentes ácidos grasos unidos en ellos) y opcionalmente los ácidos grasos libres y el componente de la transesterificación (metilo/etilo/propil-formato/acetato/propionato). Debido a la misma razón, las características físico-químicas (punto de vertido, viscosidad) de los productos obtenidos (o su mezcla) también serán diferentes, pero las últimas pueden modificarse en la dirección deseada cambiando la velocidad de la transesterificación (es decir, número y tipo de los grupos acilo de cadena corta introducidos en los nuevos triglicéridos). Ésta es la razón por la que es razonable determinar la velocidad de la transesterificación que se considera óptima llevando a cabo experimentos piloto en cada sistema, pero que será la misma en el caso de materiales de partida idénticos (es decir, en el sistema de aceite de girasol que comprende X% de ácido graso libre como triglicérido, y acetato de metilo como componente de la transesterificación) y con una característica físico-química fijada (por ejemplo punto de turbidez  $-5^0C$ ). Como el número de fuentes disponibles para la producción de fueles alternativos no es demasiado alto (aceite de semilla de colza, aceite de girasol, residuos de matadero, aceites de cocina de restaurantes usados), la medida de los parámetros que se refieren a los casos individuales puede ejecutarse fácilmente.

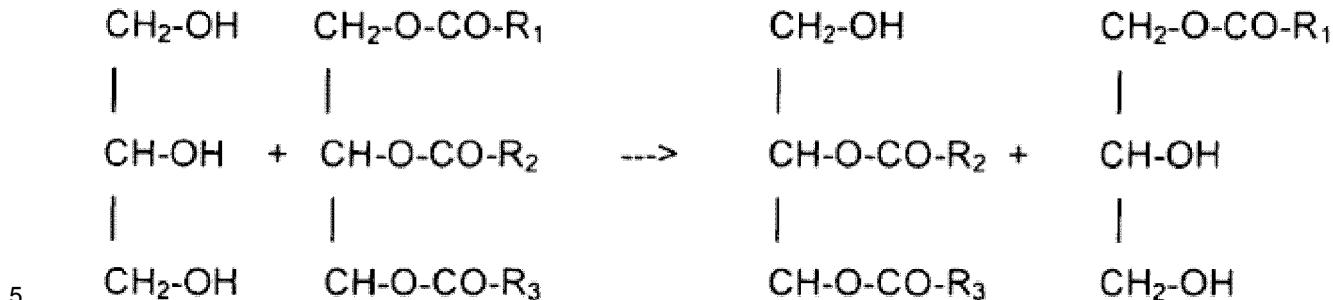
La cantidad que se va a usar del componente de la transesterificación se ve influida por un factor más: concretamente el contenido de agua del triglicérido de partida. Si excede el 0,1% el agua debe eliminarse preferiblemente por evaporación azeotrópica de una parte del acetato de metilo antes de la adición del catalizador, asegurando de esta manera las condiciones adecuadas para la reacción sensible al contenido de agua.

Las ventajas de este proceso son:

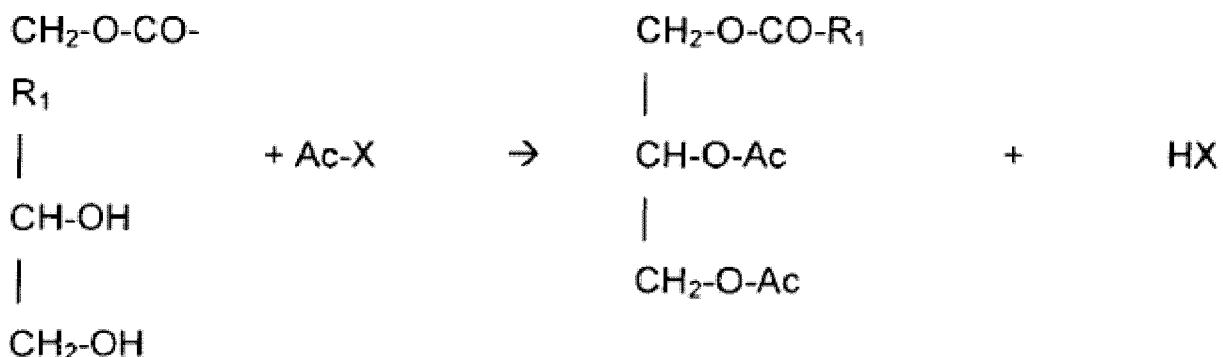
- se obtienen al menos 10% más de biofuel a partir de una cantidad unitaria de biomasa,
- no se obtiene glicerol como subproducto, esto es, el contenido energético total de los lípidos se convierte en fuel de motor
- en las fábricas de biodiesel ya operativas, la fabricación de estos tipos de fueles puede continuarse sin reconstrucción
- debido al pequeño número de etapas operativas, disminuye el requerimiento energético y demanda de horas de trabajo de la preparación
- no hay necesidad para la aplicación de aditivos especiales para la mejora de las propiedades físico-químicas (punto de turbidez/punto de vertido/viscosidad)

- en el caso de los triglicéridos con contenido alto en ácidos grasos libres (no refinados) como materiales de partida, puede omitirse el método de dos etapas difícil (pre-esterificación catalizada por ácido de los ácidos grasos y alcoholisis catalizada por base) ("síntesis integrada de biodiesel")
  - como consecuencia de lo que se ha mencionado anteriormente, puede omitirse el refinamiento costoso de los triglicéridos, de esta manera el fuel de motor puede prepararse directamente incluso a partir de aceites/grasas crudas más baratas (el precio del aceite de soja refinado es aproximadamente el doble que el del crudo!)
  - la eliminación de ceras de los aceites vegetales crudos también puede omitirse en la preparación para la fabricación de fuel, ya que en la reacción de transesterificación las ceras (= ésteres amorfos de ácidos grasos formados con alcoholes grasos) producen ésteres metílicos de ácidos grasos con acetato de metilo (= biodiesel actual) y acetatos de alcohol graso, que son en sí mismos compuestos con un alto contenido energético, y como tales, se convierten en componentes de la nueva mezcla de fuel
  - por el efecto del componente de la transesterificación los grupos hidroxi libres de los mono y diglicéridos presentes de manera inherente en los triglicéridos de origen biológico también se acilan, de esta manera estos componentes también se transforman en triglicéridos
  - en cada caso se obtiene un producto con un índice de yodo menor a partir del mismo material de partida que con la fabricación convencional de biodiesel.
- Además, se proporciona un procedimiento para la preparación de los triglicéridos modificados con la fórmula general (I) anterior, que tiene un aspecto muy ventajoso, que es que usa el glicerol obtenido en grandes cantidades como subproducto en el curso de la fabricación tradicional de biodiesel.
- Después del examen de la bibliografía técnica llegamos a la conclusión de que el uso de glicerol residual de la fabricación de biodiesel es posible sólo si el calor de combustión de los derivados de glicerol que se van a preparar alcanza el valor 35.000 kJ/kg, esperado como un mínimo de los fueles diesel. Esto es posible sólo mediante la unión a los grupos -OH adecuadamente sustitutos que contienen alta energía esto es si al menos se conectan parcialmente cadenas de carbono largas adecuadamente a los grupos hidroxi del glicerol, esto es la alquilación o acilación se lleva a cabo con compuestos que comprenden dichas funciones.
  - El valor del calor de combustión de los triglicéridos naturales es aproximadamente 39.500 kJ/kg, esto es, estas sustancias podrían ser fueles adecuados para motores diesel, debido a su contenido energético, pero debido a su alta viscosidad (35-50 cSt a 40°C) no son adecuados para el propósito, ya que en las construcciones de motores actuales se queman de manera imperfecta como consecuencia de sus débiles características de atomización, su entalpía no se usa en un grado suficiente, causando incluso daño al motor con esto.
  - Si se pretende usar las sustancias de fórmula general (I) o sus mezclas formadas con las sustancias de fórmula general (II) como fueles de motores diesel en sí mismas ("sin disolvente") o como aditivos de los fueles tradicionales, entonces en el curso de su preparación los grupos acilo de cadena larga de los triglicéridos naturales se reemplazan adecuadamente por grupos de cadena corta en un grado tal que la viscosidad cinemática de los triglicéridos modificados obtenidos de fórmula general (I) o su mezcla formada con los ésteres de alquilo o alquenilo de ácido graso de fórmula general (II) disminuye hasta 5-6 cSt a 38°C. Este valor está de acuerdo con los estándares actuales de EU y EEUU. Según nuestros experimentos, este requerimiento se cumple-dependiendo de la estructura del éster de ácido carboxílico de la transesterificación de fórmula R'-COO-Alk-preferiblemente a una proporción de transesterificación de 30-50%. Esto implica que la viscosidad de 35-50 cSt del triglicérido de origen natural de partida (dependiendo del tipo del "aceite parental") puede modificarse en un rango amplio (disminuirse) según la demanda y necesidad. Por supuesto, esta viscosidad puede generarse de manera similar mezclando los compuestos de la fórmula general (I) y (II).
  - Pero en nuestra investigación realizada para la utilización del glicerol residual de la fabricación de biodiesel, la determinación de las características físico-químicas, principalmente la viscosidad de los triglicéridos modificados en menos de una proporción 10% y más de 90% se estudió por razones prácticas. Se estudió cómo estos materiales preparados a partir de glicerol cumplen los criterios de usarlos como fueles de motor. Se encontró que si la mayoría de los grupos hidroxi del glicerol, es decir más del 90% de ellos se esterifican con grupos acilo de cadena larga, mientras los grupos hidroxi restantes se acilan con derivados de ácido carboxílico de cadena corta, las sustancias obtenidas de esta manera tienen una viscosidad adecuadamente baja además de su alto contenido energético para usarlos como fuel de motores diesel o como aditivos de fueles. Y de manera similar aunque el contenido energético de los triésteres de glicerol que contienen más del 90% de cadena de carbono corta es bastante bajo (aproximadamente 20.000 kJ/kg) sus valores de viscosidad preferidos permiten usarlos como materiales de propulsión, mejorando la consistencia de los fueles viscosos como sus componentes/aditivos.

Para la elaboración de un procedimiento adicional también se estudió el efecto ejercido en la viscosidad. Quisimos usar glicerol para la preparación de un fuel de tal manera que los triglicéridos naturales (que contienen opcionalmente mono y diglicéridos y ácidos grasos libres) se sometieran a glicerolisis, esto es se transesterificaron con glicerol, un alcohol trihídrico, y como resultado se obtuvo una mezcla de mono y diglicéridos, por ejemplo como se ilustra a continuación:

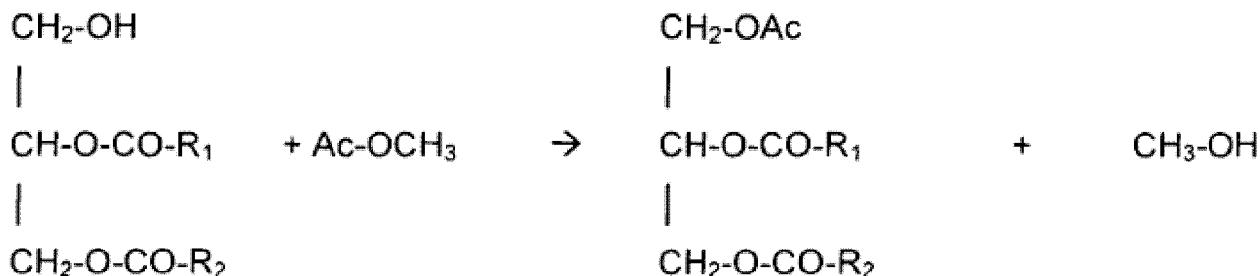


Es concebible que cambiando la proporción molar de los reactivos se modifiquen las proporciones obtenidas de mono y diglicéridos comparados entre sí, es decir, incrementando la proporción molar del glicerol el número de grupos hidroxi libres se incrementa en el producto, mientras que en un caso opuesto su número relativo disminuye. Según esto, si los grupos hidroxi obtenidos se acilan (esterifican) con un derivado de ácido carboxílico de cadena corta, se obtienen triglicéridos en los que una parte predeterminada de los grupos acilo se origina del triglicérido de origen biológico (cadena larga, por ejemplo funciones de ácido graso C<sub>16</sub>-C<sub>22</sub>) mientras de la otra parte será el grupo acilo de cadena corta usado en la esterificación:



Para la producción de (tri)glicéridos modificados la glicerolisis es en sí misma un procedimiento muy conocido y usado. 15 Por ejemplo, en la Patente US No. 4.263.216 se hace reaccionar triglicéridos que comprenden funciones acilo de ácido graso saturado con glicerol y de esta manera se preparan diferentes diglicéridos. En la Patente US No. 6.159.993 los monoglicéridos obtenidos de aceites vegetales con glicerolisis se acilan con anhídrido de ácido acético y de esta manera se obtienen monoglicéridos diacetilados (esto es, éstos en sí mismos son triglicéridos, conocidos en la bibliografía como "aceto-grasas" o "aceto-glicéridos") con propiedades físico-químicas cambiadas favorablemente.

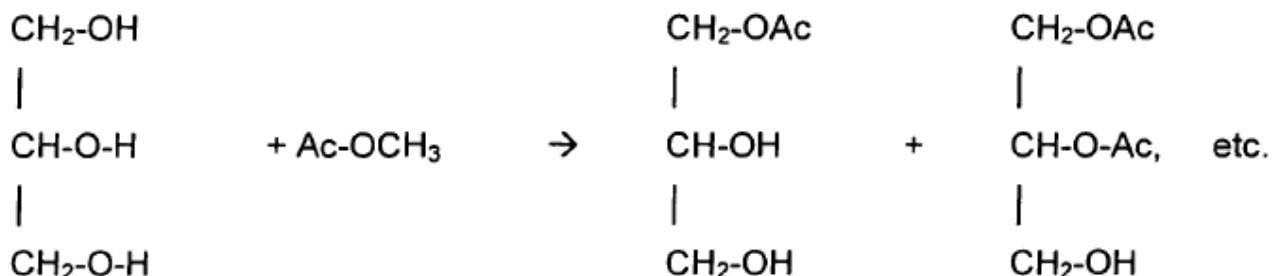
20 En el procedimiento, con el fin de obtener las propiedades requeridas (reducción de la masa molecular que resulta en viscosidad disminuida) los grupos hidroxi obtenidos se hacen reaccionar adecuadamente con ésteres de alquilo o alquenilo de ácidos carboxílicos de cadena corta (por ejemplo, acetato de metilo) y ademáis del producto se obtiene alcohol unido en el éster de ácido carboxílico de la transesterificación, que para desplazar el equilibrio de la reacción hacia la dirección del producto se evapora de la mezcla de reacción (el punto de ebullición de la mezcla azeotrópica metanol-acetato de metilo es 54°C el del acetato de metilo es 57°C y el del metanol es 65°C, es decir, el equilibrio puede empujarse hacia la dirección del producto usando acetato de metilo en exceso):



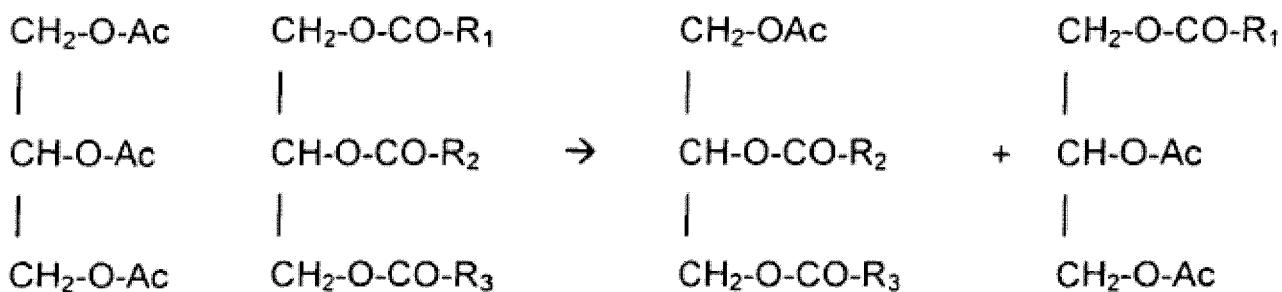
La glicerolisis en sí misma-como todas las reacciones de (trans)esterificación- puede ser catalizada por base o ácido. La esterificación ejecutada con catalizadores básicos (álcali-alcoholatos, sodio metal, metalhidruros) es muy rápida, tiene lugar en pocas horas pero el procedimiento es muy sensible a las trazas de agua, que inactivan muy rápidamente dichos 5 catalizadores. Esto es, en nuestro caso, cuando queremos (trans)esterificar el glicerol residual con un alto contenido en agua de la preparación de biodiesel, se usa adecuadamente catálisis ácida (ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos orgánicos) pero en este caso, es necesario un tiempo de reacción mayor. Generalmente, la glicerolisis se lleva a cabo a 100-120°C, en nuestro caso la reacción se realiza a 90-95°C debido al alto contenido en agua.

10 La esterificación después de la glicerolisis también puede ser catalizada por ácido o base, dependiendo de la calidad del agente acilante (anhídridos de ácido, cloruros de ácido, en nuestro caso ésteres de ácido carboxílico). A partir de esto sigue lo que se ha dicho anteriormente, que en nuestro método se usa adecuadamente la catálisis ácida y de esta manera los mono y diglicéridos esterificados con el grupo acilo de cadena corta (es decir, los triglicéridos modificados) se obtienen en la reacción después de la glicerolisis. La temperatura de esta ("segunda") reacción está limitada por el punto 15 de ebullición del agente acilante usado, que en el caso del anhídrido de ácido acético puede ser superior a 100°C, en nuestro caso 40-60°C, dependiendo del punto de ebullición del éster de ácido carboxílico molécula pequeña usado. Como consecuencia de esto, la segunda reacción acilante es bastante lenta a presión atmosférica.

20 Aunque nosotros no realizamos estudios de la cinética de la reacción, la posibilidad de una reacción alternativa-al menos parcialmente- es obvia para nosotros a partir de la bibliografía técnica. Concretamente, si la acilación de los grupos hidroxilo libres se lleva a cabo bajo presión, el éster de ácido carboxílico de bajo punto de ebullición usado también puede añadirse al comienzo de la glicerolisis, con el fin de acilar los grupos hidroxilo obtenidos *in situ*. Pero en este caso, la reacción de transesterificación del glicerol-éster de ácido carboxílico también ocurre simultáneamente:

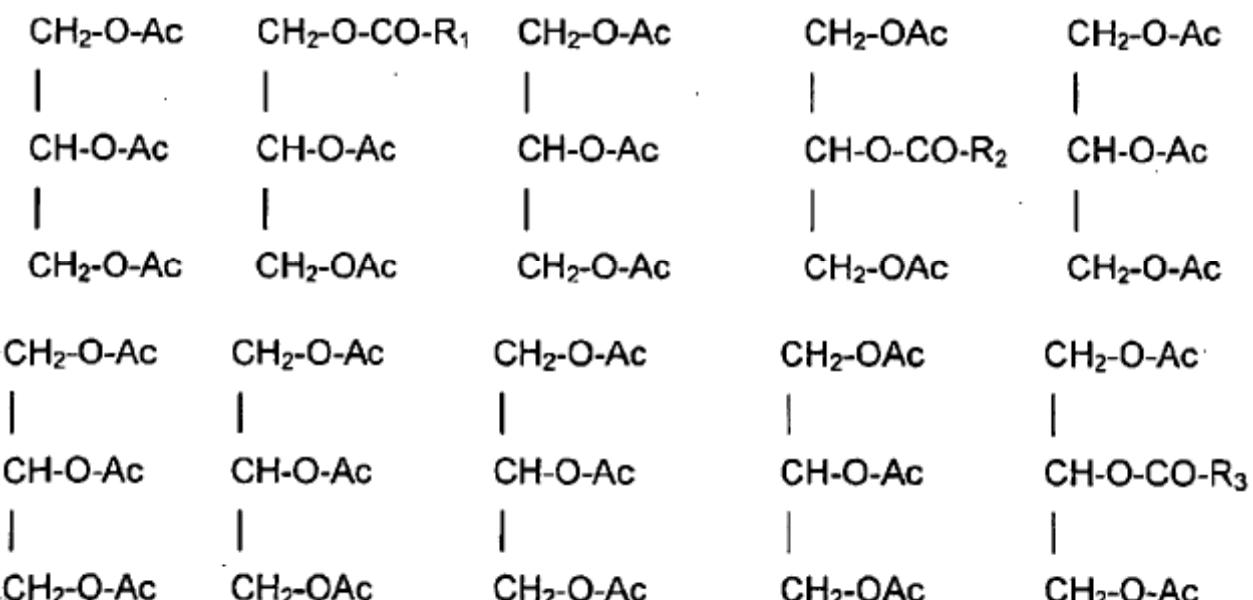


25 Pero la existencia de esta ruta es absolutamente indiferente desde el punto de vista del producto final, porque el glicerol acilado (¡que también es un triglicérido!) como reactivo de transesterificación reaccionará con el triglicérido de origen biológico introducido, resultando en un producto final que también comprende los grupos acilo de cadena corta (esto es, el triglicérido modificado):



En la bibliografía técnica de lengua inglesa dicha transesterificación mutua de dos triglicéridos se denomina "interesterificación" o "aleatorización", ya que la posición de los grupos acilo individuales en el marco del glicerol es aleatoria (por ejemplo, Patente US No. 5.434.278).

5 Pero esta ruta de reacción puede ejecutarse también a presión atmosférica: se añade acetato de metilo en exceso al glicerol que contiene agua, parte del cual se evaporará azeotrópicamente con el agua. Despues de esto, el catalizador se añade a la mezcla de reacción (en este caso incluso alcoholatos alcalinos, porque nuestro sistema se deshidrató) y se prepara el triacetato de glicerol, la triacetina. La cantidad de triglicérido natural se elige (esto es se ajusta la proporción molar triacetina:graso) dependiendo del producto final que se va a preparar. Como la masa molecular de la triacetina es 218, la del aceite de semilla de colza (masa molecular media) es 878, en cantidades molares de reacción la proporción de masa triacetina:triglicérido es casi exactamente 1:4. Para el procesamiento rápido del glicerol acumulado en los 10 últimos años, si nuestros materiales se hacen reaccionar por ejemplo con una proporción molar triacetina:triglicérido 9:1 (= a proporción de masa 2,2:1) se obtiene la mezcla siguiente después de la transesterificación, con la composición media siguiente:



15 esto es, nuestra mezcla comprende grupos acilo con origen en biomasa sólo en 3/30= 10%. El contenido energético de dicha mezcla es la media ponderada de la entalpía de los componentes (respecto a las partes moleculares que es igual a la mezcla de 90% triacetina-su calor de combustión es 19.860 kJ/kg y 10% de triglicérido natural-su calor de combustión es 39.500 kJ/kg)

$$0,9 \times 19.860 + 0,1 \times 39.500 = 21.824 \text{ kJ/kg}$$

20 esto es, debido a su bajo calor de combustión no es adecuado para fuel de motor en sí mismo. Con el fin de obtener mezclas adecuadas para este propósito, la cantidad de triacetina (o "equivalente" de triacetina, TA esto es la presencia de tres grupos acetoxi) se obtiene por la ecuación siguiente:

$$\text{TA} \times 19.860 + (1-\text{TA}) \times 39.500 = 35.000$$

25 A partir de esto TA= 0,23. Por lo tanto, con el fin de obtener el calor de combustión deseado, el contenido de triacetina (esto es la proporción de grupos acilo cortos) debe ser menor de 23% en la mezcla de triglicéridos obtenida, que es igual a lo siguiente: la proporción en masa del glicerol:triglicérido con origen en biomasa de partida (en el caso de deshidratación) debe ser 1:8 o menos (esto es en 1.000 kg de mezcla de partida la cantidad de glicerol puede ser como máximo 110 kg, esto es en este caso la proporción molar es 1,2:1).

30 Por lo tanto, según lo que se ha mencionado anteriormente, si trabajamos en condiciones anhidras, si se añade 10-11% en peso de glicerol, se obtiene fuel de motor directamente utilizable con un contenido energético aún adecuado. Si se añade una cantidad mayor de exceso de glicerol, debido al menor contenido energético de la mezcla preparada, sólo puede usarse como aditivo de combustible y/o biodiesel.

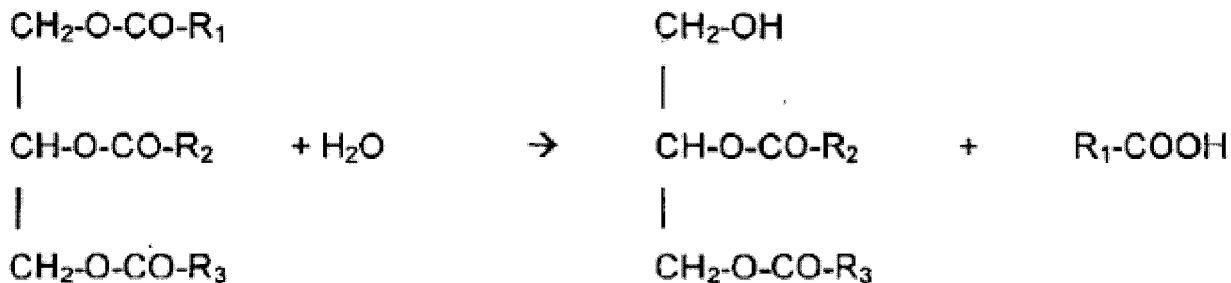
Por ejemplo, si la mezcla discutida anteriormente (con un contenido energético de 21.824 kJ/kg) se mezcla con biodiesel en una proporción del 20%, se recibe una mezcla con un contenido energético

$$0,2 \times 21.824 + 0,8 \times 40.000 = 36.365 \text{ kJ/kg}$$

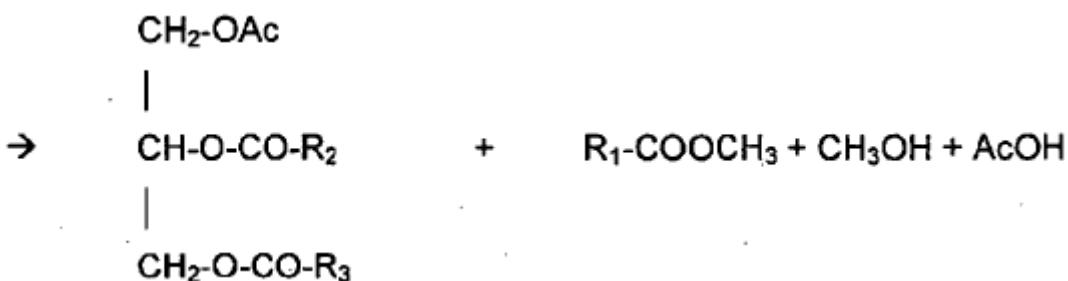
que es un fuel adecuado para motores diesel.

- 5 En nuestro trabajo, el papel del contenido de agua del glicerol también se investigó durante la eliminación del glicerol y se encontraron las relaciones siguientes:

En las condiciones de la reacción el contenido de agua del glicerol contaminado hidroliza la función éster de triglicérido añadido:



- 10 En la reacción de acilación consecutiva el éster de ácido alcanocarboxílico (es decir, acetato de metilo) forma enlaces éster con los grupos hidroxi y transforma los ácidos grasos liberados en la hidrólisis en su éster metilo (= biodiesel). En el proceso se obtienen metanol y ácido acético:



- 15 Mediante la evaporación del metanol y el acetato de etilo en exceso, y eliminando el ácido acético por lavado alcalino, se obtiene la mezcla del triglicérido de estructura modificada y biodiesel.

Por ejemplo, en el caso de 1.000 g de 90% de glicerol residual que contiene agua + 2.000 de aceite de semilla de colza (proporción molar de aproximadamente 4,3:1) sucede lo siguiente:

→ 900 g (9,78 moles) glicerol + 100 g (5,56 moles) agua + 2.000 g (2,28 moles) aceite de semilla de colza →

→

- |    |   |  |                   |                                 |
|----|---|--|-------------------|---------------------------------|
| 20 | •   | • grupos OH  | • grupos OCOR     | • ácido graso libre             |
|    | • antes de la hidrólisis:                 | • 9,78X3= 29,34                                      | • 2,28X3= 6,84    | •                               |
|    | • después de la hidrólisis:               | • 29,34+5,56= 34,9                                   | • 6,84-5,56= 1,28 | • 5,56                          |
|    | • por la adición de acetato de metilo:    | • grupos OAc   | • grupos OCOR     | • éster metílico de ácido graso |
|    | • contenido energético: equivalente       | • 3,49   | • 1,28            | • 5,56                          |
| 25 | de triacetina equivalente de triglicérido | 34,9/3= 11,63 moles= 2,535 kg x 19.860 kJ= 50.352 kJ |                   |                                 |
|    | biodiesel                                 | 1,28/3= 0,43 moles= 0,375 kg x 39.500 kJ= 14.797 kJ  |                   |                                 |

$$5,56 \text{ moles} = 1,634 \text{ kg} \times 40.000 \text{ kJ} = 65.386 \text{ kJ}$$

$$4,544 \text{ kg} \quad 130.535 \text{ kJ}$$

es decir: 28.726 kJ/kg, no adecuado para aplicación directa como fuel, sólo puede usarse como aditivo.

5 Pero duplicando la cantidad del aceite de semilla de colza, se obtiene ya un valor de combustión de 31.975 kJ/kg y reduciendo la cantidad del glicerol que contiene agua hasta 10% se obtiene un valor de 36.062 kJ/kg, esto es el glicerol residual también puede añadirse al triglicérido con origen en biomasa (de esta manera la proporción molar del glicerol:aceite es aproximadamente 1:1) si el agua no se elimina previamente. De este hecho sigue que sorprendentemente el glicerol que contiene agua puede usarse de la misma manera que el deshidratado.

10 Tomando como base el cálculo anterior, puede reconocerse que incrementando el contenido de agua, se hidroliza una cantidad creciente del triglicérido natural, el número de los grupos hidroxi obtenidos y de esta manera la cantidad de los componentes con bajo contenido energético, que comprenden grupos acilos cortos se incrementará en la mezcla del producto, disminuyendo su valor de combustión. Sin embargo, la mezcla con un valor de combustión menor es utilizable de forma excelente para otros propósitos de ingeniería de fuel, por ejemplo para quemarse en calderas de aceite. De esta manera es posible la utilización completa del glicerol residual.

15 Si se quiere usar el glicerol residual acumulado y generado regularmente para la producción de fuel directamente utilizable, debe usarse en menos de una proporción del 10% como aditivo en el proceso o la preparación de los triglicéridos de estructura modificada, para uso como fueles. Si se quiere eliminar el residuo más rápidamente, entonces la proporción de este componente puede elevarse incluso por encima del 50%. Pero en este caso el producto obtenido sólo puede usarse como aditivo de fuel de combustible.

20 Una característica importante de las mezclas de triglicéridos preparadas con nuestro método es la disminución significativa de las viscosidades, gracias a la aparición de los grupos acilo de cadena corta en los triglicéridos modificados (reducción en la masa molecular). Esta es la razón por la que la adición de dichos aditivos cambia ventajosamente las propiedades de atomización de los fueles usados.

25 Finalmente, se estudió el efecto de otros contaminantes del glicerol residual en el curso de la aplicación. El metanol remanente de la etapa de alcoholisis de la producción de biodiesel (1-10%), como se ha mencionado, puede eliminarse por la evaporación de una parte del acetato de metilo añadido en la forma de una mezcla azeotrópica, pero como el agua, puede hacerse reaccionar con la función éster del triglicérido natural, mientras se forman los ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) y los grupos hidroxi libres (metanolisis), los últimos también se acilan por el acetato de metilo, como ya se ha descrito, y de esta manera se incrementa el número de grupos acetoxi con bajo contenido energético.

30 Como consecuencia, si el objetivo es la producción de un producto con la cualidad de fuel, el metanol se destila adecuadamente previamente.

Los mono y diglicéridos que en sí mismos aparecen en cantidades mínimas en el glicerol residual se transforman en triglicéridos útiles.

35 Nuestras consideraciones teóricas e hipótesis de trabajo se demostraron experimentalmente. Los fueles y combustibles, y los procedimientos para prepararlos, se describen en los ejemplos no limitativos siguientes.

#### Mejor modo de llevar a cabo el método

##### Ejemplo 1

A la mezcla de 885 g (aproximadamente 1 mol) de aceite de girasol anhídrido refinado (contenido de ácidos grasos libres < 0,5%) y 148 g (2 moles) de acetato de metilo se añaden 20 g de  $K_2CO_3$  anhídrido (en polvo) y la mezcla se agita durante 2 horas a  $50-55^0C$ . Despues de enfriar, el  $K_2CO_3$  se elimina por filtración y despues de la adición de 10 g de ácido acético el acetato de metilo que no ha reaccionado se evapora. El residuo se lava con 2X100 ml de disolución de  $NaHCO_3$ , se seca sobre  $Na_2SO_4$  y se destila en vacío (0,666 kPa). Se obtienen 945 g de producto (esto es la mezcla de triglicéridos diacetilados y ésteres metílicos de ácidos grasos), su viscosidad cinemática es 6,5 cSt a  $40^0C$  (la del aceite de girasol refinado es 37,1 cSt a  $38^0C$ , la de la mezcla de ésteres metílicos preparada a partir de éste es 4,2 cSt a  $40^0C$ ), su punto de turbidez es  $-6^0C$  (el del aceite de girasol es:  $+7,2^0C$ , el de los ésteres metílicos es:  $0^0C$ ). Residuo de la destilación: 29 g.

##### Ejemplo 2

La mezcla de 970 g (aproximadamente 1 mol) de aceite de semilla de colza refinado y anhídrido (contenido en ácidos grasos libres < 0,5%), 120 g (2 moles) de formato de metilo y 10 g de ácido p-toluenosulfónico se agita durante 5 horas, mientras el formato de metilo se pone a reflujo ( $32^0C$ ). Despues de enfriar, el catalizador se neutraliza con 5 g de  $CaO$ , la

mezcla de reacción se filtra y la parte del formato de metilo que no ha reaccionado se evapora. El residuo se lava con 2X100 ml de disolución de  $\text{NaHCO}_3$ , se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se destila en vacío (0,66 kPa). Se obtienen 1.015 g de producto (residuo de la destilación: 33 g), su viscosidad cinemática es 7,2 cSt a  $40^\circ\text{C}$ , su punto de turbidez es  $-4^\circ\text{C}$  (los valores respectivos del aceite de semilla de colza y la mezcla de éster metílico de ácido graso preparada de éste: 37 cSt [38°C] y  $-3,9^\circ\text{C}$ , ó 6,7 cSt [40°C] y  $-2^\circ\text{C}$ ).

5 Ejemplo 3 (Ejemplo de referencia)

A la mezcla de 970 g (aproximadamente 1 mol) de aceite de semilla de colza refinado y 140 g (0,5 moles) de ácido oleico (anhidro) se añaden 210 g (3,5 moles) de formato de metilo y 10 g de ácido p-toluenosulfónico. La reacción se agita durante 5 horas con reflujo, se neutraliza con 15 g de  $\text{CaO}$  y se filtra. El formato de metilo que no ha reaccionado se evapora, el residuo se lava con 2X100 ml de disolución al 2% de  $\text{NaHCO}_3$ , se seca sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se destila en vacío a 5 mm de Hg. Se obtienen 1.185 g de producto (residuo de destilación 41 g), cuya viscosidad cinemática es 6,5 cSt a  $40^\circ\text{C}$ , punto de turbidez  $-7^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 4

10 A la mezcla de 1.600 ml (1.450 g) de aceite de semilla de colza deshidratado y desacidificado (contenido en ácidos grasos libres < 0,2%) y 2.000 ml (1.860 g) de acetato de etilo se añaden 32 g de metilato de sodio con agitación intensa. Se agita durante 1 hora a temperatura ambiente y la mezcla de reacción se neutraliza con 18 ml (33 g) de ácido sulfúrico al 96%. El sulfato de sodio precipitado se elimina por filtración con un filtro G4 y los cristales se lavan con una pequeña cantidad de acetato de etilo. Se burbujea amoniaco gas a través del filtrado durante 1 minuto mientras se agita. El sulfato de amonio precipitado se elimina por filtración con un filtro G5 y el acetato de etilo en exceso se evapora del filtrado en un destilador giratorio. El concentrado se filtra a través de un filtro G5. Se obtienen 1.810 ml (1.640 g) de fuel (incremento del peso del 13,1%), su viscosidad es 5,3 cSt a  $40^\circ\text{C}$ . El fuel puede usarse directamente para propulsión de motores diesel.

Ejemplo 5

15 A partir de la mezcla de 10,2 g, 90% glicerol que contiene agua (0,1 moles de glicerol, 0,057 moles de agua) y 25 g de acetato de metilo, se evaporan la mezcla azeotrópica agua-acetato de metilo (54-55°C) y el acetato de metilo en exceso. Se añaden 87,8 g (0,1 moles) de aceite de semilla de colza refinado y 1 g de ácido p-toluenosulfónico al residuo y la mezcla se agita durante 12 horas a  $95^\circ\text{C}$ . Despues de esto, se añaden 44,4 g (0,6 moles) de acetato de metilo a la mezcla de reacción marrón y la mezcla de mono y diglicéridos se acila durante 8 horas a temperatura de reflujo (60-65°C). Despues de esto, el catalizador se neutraliza con 0,5 g de  $\text{CaO}$  y las sales de Ca se eliminan por filtración y el metanol obtenido y el acetato de metilo en exceso se evaporan. Se obtienen 105 g (96%) de mezcla de triglicéridos de estructura modificada, su valor de combustión es 35.580 kJ, su viscosidad es 8 cSt a  $40^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 6

20 La deshidratación según el Ejemplo 1 se lleva a cabo con doble cantidad de acetato de metilo, después de la evaporación de la mezcla azeotrópica (30 g) se añaden 0,5 g de metilato de sodio y se pone a reflujo durante 6 horas, el catalizador se neutraliza con 2 ml de ácido acético y el acetato de metilo en exceso se evapora. Despues de esto, se añaden 87,8 (0,1 moles) de aceite de semilla de colza refinado y 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico a la triacetina obtenida y se lleva a cabo la transesterificación en 36 horas a  $90^\circ\text{C}$ . Despues de esto, el catalizador y las trazas de ácido acético se neutralizan con 1 g de  $\text{CaO}$  y las sales de Ca se eliminan por filtración. Se obtienen 103 g (94%) de mezcla de triglicéridos de estructura modificada, con las características listadas en el Ejemplo 1.

25 Ejemplo 7

30 Se hacen reaccionar 10,2 g, 90%, de glicerol que contiene agua (0,1 moles de glicerol, 0,057 moles de agua) durante 12 horas a  $90-95^\circ\text{C}$  con 87,8 g (0,1 moles) de aceite de semilla de colza y 1,5 g de ácido p-toluenosulfónico. Despues de esto, se añaden 50 g (0,68 moles) de acetato de metilo y se pone a reflujo durante 8 horas. Despues de enfriar, el catalizador y el ácido acético obtenidos se neutralizan con 1 g de  $\text{CaO}$  y despues de filtrar el acetato de metilo en exceso y el metanol obtenido se evaporan. Se obtienen 109 g (95%) de fuel, su valor de combustión es 35.144 kJ/kg, su viscosidad es 7 cSt a  $40^\circ\text{C}$ .

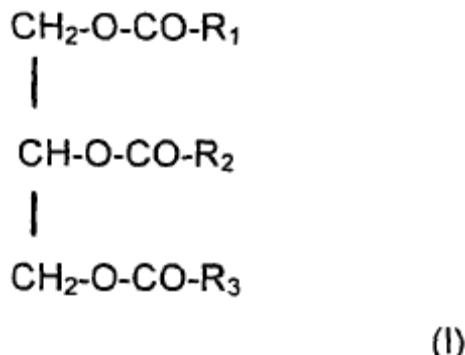
Ejemplo 8 (Ejemplo de referencia)

35 A 100 g de la fase de glicerol de la fabricación de biodiesel se añaden 3 ml de ácido sulfúrico al 50% y los ácidos grasos acompañantes se liberan de su sal de potasio ("jabón") con agitación. Despues de la adición de 878 g de aceite de semilla de colza y 15 g de ácido p-toluenosulfónico la temperatura se incrementa gradualmente hasta  $90^\circ\text{C}$ , mientras se evapora el metanol contaminante (4 g). Despues de 12 horas la mezcla de reacción se enfria, se añaden 500 g de

acetato de metilo y la mezcla se pone a reflujo durante 10 horas. Después de enfriar, el catalizador y el ácido sulfúrico y el ácido acético obtenidos se neutralizan con 12 g de CaO y después de eliminar por filtración las sales el acetato de metilo en exceso y el metanol obtenido se evaporan. Se obtienen 1.055 g (92%) de fuel/combustible, su valor de combustión es 34.920 kJ/kg, y su viscosidad es 6,5 cSt a 40<sup>0</sup>C.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de la mezcla de triglicéridos de estructura modificada de fórmula general (I)



5 y los ésteres de alquilo o alquenilo de ácidos grasos de fórmula general R"-COO-Alk (II) como fueles, combustibles o aditivos de fueles y/o aditivos de combustibles,

en el que en la fórmula general (I) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente hidrógeno o grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, con la limitación siguiente:

(a) al menos 3%, pero como máximo 97%, de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> presentes representan un grupo alquilo o alquenilo que aparece en los triglicéridos de origen biológico,

10 (b) los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> restantes presentes representan hidrógeno y/o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, y los valores en % especificados se refieren al número de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> y en la fórmula general (II)

(c) R" representa un grupo alquilo o alquenilo, que aparece en los triglicéridos de origen biológico, y opcionalmente en los mono y diglicéridos y ácidos grasos libres que los acompañan y de esta manera cubren los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> de la fórmula general (I) que se origina de los triglicéridos de origen biológico,

15 (d) Alk representa un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>.

2. Uso de la mezcla de la reivindicación 1 como fueles, combustibles o aditivos de fueles y/o aditivos de combustibles, en el que en la fórmula general (II) Alk representa un grupo alquilo o alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>.

3. Uso de los triglicéridos de estructura modificada de fórmula general (I) como fueles, combustibles o aditivos de fueles y/o aditivos de combustibles, en el que en la fórmula general (I) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente hidrógeno o grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, con la limitación siguiente:

(a) al menos 3%, pero como máximo 97%, de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> presentes representan un grupo alquilo o alquenilo que aparece en los triglicéridos de origen biológico,

(b) los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> restantes presentes representan hidrógeno y/o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, y los valores en % especificados se refieren al número de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>.

25 4. Uso de los triglicéridos de estructura modificada de fórmula general (I) como fueles, combustibles o aditivos de fueles y/o aditivos de combustibles según la reivindicación 3 en el que en la fórmula general (I) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representan independientemente hidrógeno o grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub>, con la limitación siguiente:

(a) al menos 10%, pero como máximo 90%, de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> presentes representan un grupo alquilo o alquenilo que aparece en los triglicéridos de origen biológico,

30 (b) al menos 10%, pero como máximo 90%, de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> restantes presentes representan hidrógeno y/o un grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>,

y los valores en % especificados se refieren al número de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>.

35 5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se usan los compuestos de fórmula general (I), en el que al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> representa hidrógeno y/o grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, mientras que al menos otro representa un grupo alquilo o alquenilo que aparecen en los triglicéridos de origen biológico.

6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se usan los compuestos de fórmula general (I), en el que el grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> o grupo alquenilo R<sub>2</sub>, encontrado en las posiciones R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> es un grupo metilo, etilo o propilo.
- 5 7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se usan los compuestos de fórmula general (I), en el que el grupo alquilo o alquenilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> encontrado en las posiciones R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> es un grupo metilo.
8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los fueles contienen 0,75 a 85% en volumen de los triglicéridos modificados de fórmula general (I).

**Figura 1**

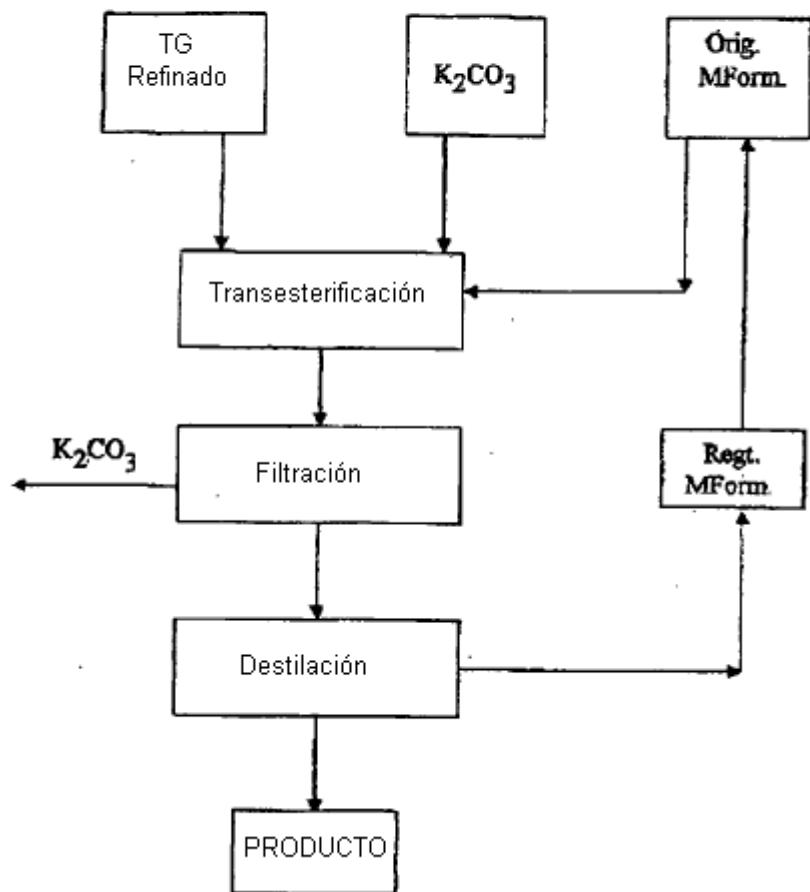


Figura 2

