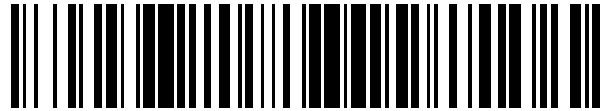


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 990**

21 Número de solicitud: 201430713

51 Int. Cl.:

**C10L 1/10** (2006.01)  
**C10L 1/16** (2006.01)  
**C10L 1/183** (2006.01)  
**C10L 10/00** (2006.01)  
**C10L 10/04** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**16.05.2014**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**07.10.2014**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA (100.0%)**  
**Campus Plz. San Francisco (Edif. Interfacultades)**  
**C/ Pedro Cerbuna 12**  
**50009 Zaragoza ES**

72 Inventor/es:

**ARAUZO PÉREZ, Jesús María;**  
**GONZÁLEZ CALLEJO, Alberto;**  
**SÁNCHEZ CEBRIÁN, José Luis;**  
**GARCÍA RODRÍGUEZ, Manuel y**  
**BOTELLA ABAD, Lucía**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **Aditivo biodegradable para biodiésel**

57 Resumen:

Aditivo biodegradable para biodiesel.  
Esta invención se refiere a un procedimiento de obtención de un aditivo biodegradable para biodiésel. El procedimiento comprende una etapa de mezcla de bio-oil, biodiésel y un disolvente.

**ES 2 503 990 A1**

## DESCRIPCIÓN

Aditivo biodegradable para biodiesel.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un aditivo biodegradable para biodiésel. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los aditivos para biocombustibles.

### ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

- 10 El biodiésel es un combustible alternativo que puede ser calificado de renovable. Su biodegradabilidad y baja ecotoxicidad, además de la posibilidad de ser obtenido a partir de una gran variedad de materias primas, hace que sea un paso indispensable en el camino hacia la sostenibilidad.

- 15 Desde un punto de vista químico, el biodiésel es una mezcla de ésteres monoalquílicos de cadenas largas de ácidos grasos. Estas cadenas de ácidos grasos se encuentran mezcladas entre sí en los aceites vegetales o en las grasas animales, principalmente en forma de triglicéridos. Para conseguir los ésteres, se hacen reaccionar con un alcohol de cadena corta siendo el metanol el más empleado. Los productos de esta reacción se designan como FAMES (del inglés, *Fatty Acid Methyl Esters*). Sin embargo, no todos los FAMES se pueden considerar biodiésel apropiados. El biodiésel debe cumplir unas condiciones establecidas en las normas EN 14214:2012 (Norma Europea) o ASTM 6751-12 (*American Society of Testing and Materials*).

- 25 Las propiedades finales del biodiésel son función de la composición de las materias primas empleadas para su obtención y del proceso de producción. Se puede dar el caso de que, debido a dicha composición, no se cumplan los estándares establecidos para la comercialización de ese biodiésel. Por ejemplo, una alta concentración de ésteres insaturados reduce la estabilidad a la oxidación haciendo necesario el uso de aditivos que estabilicen el biodiésel, y de esta forma pueda ser almacenado por periodos largos de tiempo. En concreto, se establece una resistencia a la oxidación, determinada por un procedimiento establecido de oxidación acelerada, de 8 horas según la norma europea EN 14214 (también llamado método Rancimat). Esta especificación es susceptible de ser endurecida, por ejemplo la norma europea
- 30 EN 14214 ha pasado de establecer una resistencia a la oxidación de 6 horas en 2008 a 8 horas en 2012. Además, *The East Asia Summit* y EIRA (*Economic Research Institute for ASEAN and East Asia*) está estudiando la conveniencia de establecer una resistencia a la oxidación de 10 horas.

- 40 Normalmente, los productores de biodiésel utilizan en estos casos aditivos comerciales de origen sintético, algunos de los más conocidos son Baynox (Lanxess), Bioextend (Eastman) y Ethanox 4760E (Albemarle). Debido al alto coste de estos aditivos, los productores de biodiésel suelen utilizar cantidades mínimas de ellos en el proceso de producción (100-500 ppm) obteniendo rendimientos medios-bajos del producto utilizado.

- 45 En la solicitud WO2008066950 se describen mezclas de biodiésel y bio-oil, con la intención de utilizar como combustible las fracciones más valiosas del bio-oil, principalmente en diésel de petróleo. Estas fracciones más valiosas son principalmente los compuestos fenólicos, que tienen propiedades antioxidantes. Se describe el uso de etanol en el proceso, aunque simplemente para estabilizar las fases y separar las fases acuosa y oleosa del bio-oil después de la pirólisis.
- 50

El artículo "*Production and fuel properties of fast pirólisis oil/bio-diesel blends*" (Fuel Processing Technology, 91 (2010), 296-305) describe diversos procedimientos para la solubilidad de los

compuestos fenólicos de diferentes tipos de bio-oil en biodiésel, de manera que se aprovechan las fracciones más valiosas del bio-oil a la vez que se mejora la estabilidad a la oxidación del biodiésel. Los mejores resultados se obtuvieron con acetato de etilo.

5 DESCRIPCION DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un aditivo biodegradable para biodiésel.

10 La presente invención tiene las siguientes ventajas respecto a los aditivos del estado de la técnica:

- el aditivo obtenido por el procedimiento proporciona biodiésel con mejor estabilidad a la oxidación que otros biodiésel enriquecidos con bio-oil para la misma cantidad dosificada,

15

- el aditivo obtenido es biodegradable,

- permite dar uso a las fracciones más valiosas del bio-oil,

20 - el uso de acetato de isopropilo proporciona aditivos que mejoran de manera sorprendentemente la estabilidad del biodiésel,

- es un aditivo estable y soluble en biodiésel.

25 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un aditivo biodegradable para biodiésel que comprende las etapas de:

a) mezclar un bio-oil, un biodiésel y acetato de isopropilo;

30 b) separar por decantación la fase apolar que comprende biodiesel;

(c) eliminar el acetato de isopropilo de la fase separada en la etapa (b).

35 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un aditivo obtenido por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del aditivo tal y como se ha descrito anteriormente como antioxidante de biodiésel.

40 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al biodiésel que comprende el aditivo tal y como se ha descrito anteriormente.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

45 Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un aditivo biodegradable para biodiésel que comprende las etapas de:

a) mezclar un bio-oil, un biodiésel y acetato de isopropilo;

50 b) separar la fase apolar que comprende biodiesel;

(c) eliminar el acetato de isopropilo de la fase separada en la etapa (b).

Por el término “aditivo biodegradable” se entiende un aditivo que se añade a un biocombustible para mejorar alguna propiedad del mismo, preferiblemente la estabilidad ante la oxidación, que puede degradarse por la acción de agentes biológicos como plantas, animales, microorganismos y hongos, bajo condiciones ambientales naturales.

5 “Biocombustible” en el contexto de la invención es una mezcla de hidrocarburos que se utiliza como combustible en los motores de combustión interna y que deriva de la biomasa, materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Los biocombustibles más comunes son el bioetanol y el biodiésel.

10 “Bio-oil”, también llamado “*pyrolysis oil*” o “biocrudo”, es un biocombustible líquido producido a partir biomasa mediante la tecnología de pirólisis, que es una descomposición termoquímica de materia orgánica a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno. El bio-oil se puede obtener a partir de biomasa como madera, vegetales estacionales o residuos orgánicos, entre otros.

15 En el contexto de la invención, el bio-oil proviene preferiblemente de pirólisis rápida (*fast pyrolysis*) tanto catalítica como no catalítica.

El bio-oil, tal y como se obtiene tras la pirólisis de la biomasa, puede estar formado a simple vista por una o varias fases. Existen compuestos fenólicos tanto en la fase acuosa como en la fase oleosa, por lo que se pueden utilizar cada una de las fases, o la mezcla de ellas para la extracción de compuestos fenólicos. Preferiblemente, del bio-oil utilizado para la extracción de compuestos fenólicos con biodiésel y acetato de isopropilo no se han separado fases previamente si las hubiera, y se utiliza tal y como se obtiene tras la pirólisis.

25 Por “biodiésel” se entiende los ésteres alquílicos de ácidos grasos saturados e insaturados utilizables como combustible, particularmente ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos como se proporcionan habitualmente bajo el término biodiésel para uso como combustible en automóviles con motores diésel y vehículos, plantas de cogeneración, buques y barcos, así como motores diésel no móviles. En general, los ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos utilizados como biodiésel son ésteres metílicos y etílicos de ácidos grasos  $C_4$ - $C_{24}$ , preferiblemente de  $C_{14}$ - $C_{24}$ , que pueden presentarse tanto puros como en mezcla. Ésteres habituales son los obtenidos por transesterificación con metanol o etanol de aceites vegetales como aceite de colza, aceite de soja, aceite de palma o aceites y grasas de cocina usados o grasas animales. En el contexto de la invención, el biodiésel puede además contener estabilizantes habituales.

30 Por “fase apolar que comprende biodiesel” o “fase rica en biodiésel” se entiende la fase que se forma tras la mezcla de bio-oil, biodiésel y acetato de isopropilo, que comprende mayoritariamente biodiésel, compuestos fenólicos presentes en el bio-oil y acetato de isopropilo. Esta fase se separa de la fase acuosa rica en bio-oil por diferencias en su polaridad.

40 Como se ha comentado en el estado de la técnica, ya se había empleado disolventes para la extracción de compuestos fenólicos del bio-oil con biodiésel. Sin embargo, sorprendentemente el uso el acetato de isopropilo en el procedimiento de extracción proporciona aditivos que proporcionan biodiésel con estabilidades a la oxidación muy elevadas. Otros acetatos similares proporcionan aditivos que usados en biodiésel no mejoran de manera tan remarcable la estabilidad a la oxidación.

50 La mezcla de bio-oil, biodiésel y acetato de isopropilo puede llevarse a cabo de distintas maneras obteniendo los mismos resultados. La mezcla puede llevarse de las siguientes maneras:

- Primero se mezclan bio-oil y acetato de isopropilo y posteriormente se añade el biodiésel; o

- primero se mezclan biodiésel y acetato de isopropilo y posteriormente se añade el bio-oil; o
- se mezclan los tres componentes a la vez.

5 Ya que son líquidos parcialmente inmiscibles, la separación de la etapa (b) se lleva a cabo preferiblemente por decantación.

10 En una realización del primer aspecto de la presente invención la etapa (c) de eliminación del acetato de isopropilo tiene lugar por evaporación del acetato de isopropilo de la fase separada en la etapa (b).

15 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la proporción de bio-oil:biodiésel:acetato de isopropilo está entre 4:1:4 y 1:4:1, preferiblemente entre 2:1:2 y 1:2:1 y aún más preferiblemente la proporción es 1:1:1. Este intervalo de proporciones representa un compromiso para conseguir la mayor extracción de compuestos fenólicos del bio-oil al biodiésel en presencia de acetato de isopropilo utilizando unas proporciones de disolvente adecuadas.

20 Además, aunque no es necesario, dependiendo de la naturaleza del bio-oil, se puede utilizar un tensoactivo que facilite la solubilidad de las fases valiosas del bio-oil en la fase rica en biodiésel. Ejemplos de tensoactivos que se pueden utilizar son alcoholes lineales C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, como por ejemplo el etanol y el octanol.

25 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento está caracterizado porque la fase (a) de mezcla se lleva a cabo durante de 5 a 45 minutos, preferiblemente de 10 a 30 minutos. Este tiempo asegura que la mezcla haya llegado al equilibrio y que la mayoría de compuestos fenólicos pasen de la fase rica en bio-oil a la fase rica en biodiésel.

30 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la fase (a) de mezcla se lleva a cabo de 20°C a 40°C, preferiblemente de 25°C a 35°C. Los mejores resultados se han obtenido cuando la temperatura de la etapa (a) era de 30°C.

35 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (d) de centrifugación. Esta etapa se lleva a cabo para eliminar cualquier posible materia sólida que pudiera haber en la fase separada y que principalmente provendría del bio-oil. En ocasiones, durante el proceso de extracción se extraen algunos compuestos en la fase rica en biodiésel, pero que una vez eliminado el disolvente, estos no son solubles en el biodiésel enriquecido en compuestos fenólicos. La centrifugación se lleva a cabo preferiblemente de 3000 revoluciones por minuto (rpm) a 6000 rpm, preferiblemente entre 4000 rpm y 5000 rpm.

40 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un aditivo obtenible por el procedimiento tal y como se ha descrito anteriormente. El aditivo está formado principalmente por biodiésel y compuestos fenólicos presentes en el bio-oil. A modo de ejemplo no limitante, algunos de los compuestos fenólicos que están presentes en el aditivo son 2-metoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol, 4-etil-2-metoxifenol, 2-metoxi-4-vinilfenol, 2-metoxi-4-propilfenol, 3-allyl-6-metoxifenol, 2-metoxi-4-(1-propenil)- (E) fenol y vanilina. Esta lista es simplemente representativa y no es limitante. Hay un número muy elevado de compuestos fenólicos presentes en el bio-oil que podrían extraerse por el procedimiento de la invención.

50 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del aditivo tal y como se ha descrito anteriormente como antioxidante de biodiésel. Estos aditivos, añadidos a biodiésel, preferiblemente a biodiésel recién preparado, mejoran considerablemente la estabilidad a la oxidación del biodiésel.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al biodiésel que comprende el aditivo tal y como se ha descrito anteriormente.

5 En una realización del cuarto aspecto de la presente invención, el biodiésel comprende de un 0,1% a un 10% de aditivo, preferiblemente de un 1% a un 5%. Cabe resaltar que ya que el aditivo está formado por biodiésel y compuestos fenólicos, la concentración de compuestos fenólicos (activos) en el biodiésel es menor a la concentración de aditivo. Sin embargo, se ha visto que se obtiene biodiésel con estabilidades comparables a las de biodiésel con aditivos  
10 sintéticos habituales.

En una realización del cuarto aspecto de la presente invención, el biodiésel está caracterizado porque el aditivo se añade antes de que transcurran los 50 días de la producción del biodiésel, preferiblemente antes de que transcurran los 20 días de la producción del biodiésel. La  
15 efectividad del aditivo es mayor cuanto menos tiempo haya pasado desde la obtención del biodiésel.

En una realización del cuarto aspecto de la presente invención, el biodiésel está caracterizado porque tiene una estabilidad a la oxidación de al menos 8 horas, es decir, tiene una estabilidad  
20 a la oxidación mayor a la requerida por la norma EN 14214.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los  
25 siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

## DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

30 Fig. 1. Gráfico que representa la mejora en estabilidad a la oxidación en % con respecto a la estabilidad del biodiésel sin aditivo. E(%): Mejora en la estabilidad a la oxidación en %; A(%): cantidad de aditivo añadido, en % en peso; Aditivos recién preparados con diferentes disolventes, A1: Sin disolvente, A2: THF, A3: dietiléter, A4: acetato de etilo, A11: acetato de isopropilo, A12: acetato de n-butilo, A13: acetato de n-propilo, A14: acetato de isobutilo.  
35

Fig. 2. Gráfico que representa la mejora en la estabilidad a la oxidación en % de un biodiésel con un 2% en peso de aditivo con respecto a la estabilidad del biodiésel sin aditivo. E(%): Mejora en la estabilidad a la oxidación en %; A: aditivo añadido; S1: Aditivo sintético 1 (catecol), S2: Aditivo sintético 2 (4-alil-2,6-dimetoxifenol), A2: THF, A3: dietiléter, A4: acetato de etilo, A11: acetato de isopropilo.  
40

Fig. 3. Gráfico que representa la mejora en la estabilidad a la oxidación en % con respecto a la estabilidad del biodiésel sin aditivo en función de la cantidad adicionada para dos tiempos de almacenamiento diferente. E(%): Mejora en la estabilidad a la oxidación en %; A(%): cantidad de aditivo añadido, en % en peso; A11: Aditivo recién preparado con acetato de isopropilo, A11 (5m): Aditivo preparado con acetato de isopropilo (5 meses de antigüedad).  
45

Fig. 4. Gráfico que representa las diferentes mejoras en la estabilidad a la oxidación en % con respecto a la estabilidad del biodiésel sin aditivo en función de la temperatura de la etapa (a) de mezcla. E(%): Mejora en la estabilidad a la oxidación en %; A(%): cantidad de aditivo añadido, en % en peso; A11 (30°C): Aditivo preparado con acetato de isopropilo a 30°C, A11 (45°C): Aditivo preparado con acetato de isopropilo a 45°C; A11 (60°C): Aditivo preparado con acetato de isopropilo a 60°C.  
50

## EJEMPLOS

5 Para determinar la resistencia a la oxidación de los biodiésel se ha utilizado el equipo PetroOXY, normalizado según las especificaciones de la norma ASTM D2274 y UNE-EN 16091:2012. Con respecto al equipo Rancimat, el equipo PetroOXY tiene una gran ventaja en cuanto al tiempo de realización del test, es por ello que la última versión de la norma EN 14214 hace referencia ya a una nueva norma que se encuentra en periodo de aceptación (prEN 15751) que normalizaría el Test de oxidación rápida para la determinación de la estabilidad a la oxidación con el fin de cumplir la especificación marcada por la norma EN 14214.

15 El procedimiento de dicho test es el siguiente: La cámara donde se encuentra la muestra se presuriza con oxígeno hasta 700kPa, se calienta a 140°C y comienza el ensayo. Se sigue aumentando la presión hasta alcanzar una presión máxima de 965 kPa aproximadamente. A partir de ese momento, según se va consumiendo el oxígeno suministrado debido a la degradación de la muestra, se observa cómo la presión va disminuyendo. Cuando la presión desciende un 10% del valor inicial, el test se da por finalizado y se obtiene como resultado el tiempo transcurrido o periodo de inducción, que se corresponde con la estabilidad a la oxidación de dicha muestra. Este dato se proporciona en segundos.

20 Los resultados obtenidos por este test se correlacionan con el método Rancimat. En el caso del aparato utilizado en los ejemplos, la correlación sigue la siguiente ecuación:

$$25 \text{ Rancimat [min]} = -229.27 + 34.805 * \text{PetroOXY [min]};$$

siendo Rancimat [min] el resultado de la estabilidad a la oxidación, en minutos, proporcionado según el método que especifica la norma EN 14214, en el equipo denominado Rancimat, y PetroOXY [min], el resultado de la estabilidad a la oxidación, en minutos, que proporciona el equipo que PetroOXY en el que se han realizado todos los ensayos.

30 **Ejemplo 1. Obtención y rendimiento del aditivo de la invención (utilizando acetato de isopropilo en la extracción) y de aditivos comparativos (utilizando otros disolventes).**

35 En los procedimientos para la obtención de estos aditivos se ha utilizado el mismo bio-oil y el mismo biodiésel, provenientes de los mismos lotes respectivamente. El biodiésel empleado tanto para la obtención del aditivo como para probar la efectividad del aditivo pertenece al mismo lote, un biodiésel proveniente de aceite de girasol. El bio-oil utilizado es un bio-oil de procedencia lignocelulósica, en concreto, un bio-oil proveniente de la pirólisis de madera de pino.

40 El procedimiento utilizado fue el siguiente:

- En primer lugar se mezclaron 25 g de bio-oil con 25 g del disolvente en cuestión;
- tras 15 minutos se añadieron 25 g de biodiésel;
- 45 - tras un tiempo de 15 minutos se lleva a cabo la separación de la fase rica en biodiésel (fase oleosa o apolar) de la fase rica en bio-oil (fase acuosa o polar) por decantación;
- la fase rica en biodiésel se evapora para eliminar el disolvente;
- se centrifuga la fase obtenida en la etapa anterior y se recoge el sobrenadante para eliminar cualquier residuo sólido que pudiera quedar.

50 Se añadieron cantidades diferentes de cada uno de los aditivos a 6 g de biodiésel y se sometieron al test de oxidación acelerada, obteniéndose los siguientes resultados.

Tabla 1. Mejora en la estabilidad a la oxidación en % (con respecto a la estabilidad inicial del biodiésel, sin aditivo), en función de la cantidad de aditivo añadido (en % en peso) y del disolvente utilizado en la obtención del aditivo.

Aditivo	Disolvente utilizado en la preparación del aditivo	Mejora en la estabilidad (%) a la oxidación obtenida por cada aditivo a diferentes % en peso de aditivo añadido			
		1 %	1,8 %	3 %	8 %
A1	Sin disolvente	30,11	49,01	77,88	179,02
A2	THF	51,29	85,99	126,86	346,02
A3	Dietil éter	52,59	94,95	169,57	354,42
A4	Acetato de etilo	35,00	67,24	102,75	214,27
A5	Acetato de metilo	30,52	52,45	84,61	184,35
A6	Acetona	12,67	30,43	52,84	136,96
A7	Ciclohexano	11,34	27,88	45,56	127,50
A8	2-Propanol	13,57	37,03	66,87	157,78
A9	Tolueno	16,40	45,55	77,63	192,51
A10	2-Etil-1-hexanol	16,40	45,55	77,63	192,51
A11	Acetato de isopropilo	146,52	209,43	255,95	478,83
A12	Acetato de n-butilo	16,40	45,55	77,63	192,51
A13	Acetato de n-propilo	35,04	61,25	102,99	260,75
A14	Acetato de isobutilo	37,89	59,54	108,69	262,96

5 Como se puede observar en la tabla 1 y en la figura 1, el aditivo A11 obtenido cuando el disolvente empleado es acetato de isopropilo (11) da unos excelentes resultados.

### 10 Ejemplo 2. Comparativa con aditivos sintéticos.

Se ha comparado la mejora en la estabilidad a la oxidación proporcionada por el aditivo de la invención con la proporcionada por aditivos sintéticos comúnmente utilizados. Para ello se han comparado las estabilidades obtenidas en un biodiésel (mismo lote) cuando se añade un 2% peso de aditivo (que es la cantidad que se suele añadir).

15 Tabla 2. Mejora en la estabilidad a la oxidación obtenida por adición de 2% peso de diferentes aditivos, sintéticos y obtenidos por extracción de bio-oil.

Aditivos			E (%)
aditivos sintéticos	Catecol	S1	295,48
	4-alil-2,6-dimetoxifenol	S2	375,23
Aditivos obtenidos por extracción del bio-oil con disolventes	THF	A2	85,87
	Dietil éter	A3	94,86
	Acetato de etilo	A4	67,19
	acetato de isopropilo	A11	209,54

20 Cabe resaltar que, mientras que en los componentes de los aditivos sintéticos el porcentaje adicionado de los compuestos activos es realmente un 2% en peso, en los aditivos obtenidos por extracción de bio-oil, al ser aditivos preparados en fase biodiésel, la cantidad de



compuestos activos (principalmente compuestos fenólicos) en el biodiésel ensayado era mucho inferior. Pese a esto, se puede apreciar en la tabla 2 y en la figura 2, el aditivo de la invención, A11, proporciona unos muy buenos resultados de estabilidad de biodiésel, comparables a los obtenidos con los aditivos sintéticos, incluso a bajas dosis.

5 **Ejemplo 3. Rendimiento comparativo del aditivo a dos tiempos distintos de almacenamiento.**

10 Para comprobar la estabilidad del aditivo en tiempo se comprobó el rendimiento del aditivo de la invención (A11) recién preparado y al cabo de 5 meses de la preparación, con el mismo biodiésel utilizado en los ejemplos anteriores, pero algunos meses después (motivo por el cual la mejora en la estabilidad es diferente).

15 Para ello, se añadieron cantidades diferentes de cada uno de los aditivos a 6g de biodiésel. Se añadieron las diferentes cantidades de aditivo indicadas en la tabla sobre un biodiesel preparado hacía 1,5 meses y 5 meses después sobre un biodiésel del mismo lote, ahora con 6,5 meses de antigüedad. Se sometieron al test de oxidación acelerada, obteniéndose los siguientes resultados:

20 Tabla 3. Mejora en la estabilidad a la oxidación en % (con respecto a la estabilidad inicial del biodiésel, sin aditivo), en función de la cantidad de aditivo añadido (en % en peso) del aditivo de la invención recién preparado y tras 5 meses.

Aditivo	Mejora en la estabilidad (%) a la oxidación obtenida por cada aditivo a diferentes % en peso de aditivo añadido			
	1 %	1,8 %	3 %	8 %
A11	150,7	178,27	227,57	264,02
A11 (5 meses)	145,37	166,27	213,54	259,14

25 Como se puede observar en la tabla 3 y en la figura 3, el aditivo obtenido funciona mantiene sus propiedades antioxidantes prácticamente intactas al cabo de 5 meses.

**Ejemplo 4. Efecto de la temperatura de mezcla.**

30 Por otro lado se ha estudiado el efecto de la temperatura en la fase (a) de mezcla. Para ello se han preparado aditivos con un proceso análogo al descrito en el ejemplo 1. Los aditivos se han probado al mismo biodiésel que en los ejemplos anteriores, pero tras 5,5 meses, motivo por el cual se obtiene una estabilidad frente a la oxidación menor, diferente del de ejemplo 1, con menos estabilidad frente a la oxidación.

35 Se han obtenido los siguientes resultados:

Temperatura	Mejora en la estabilidad (%) a la oxidación obtenida por cada aditivo a diferentes % en peso de aditivo añadido			
	1,2 %	1,8 %	3 %	8 %
11 (30°C)	45,30	66,24	113,39	258,97
11 (45°C)	31,86	48,57	82,57	204,71
11 (60°C)	42,66	73,71	115,10	241,96

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un aditivo biodegradable para biodiésel que comprende las etapas de:
  - 5 a) mezclar un bio-oil, un biodiésel y acetato de isopropilo;
  - b) separar por decantación la fase apolar que comprende biodiesel;
  - 10 (c) eliminar el acetato de isopropilo de la fase separada en la etapa (b).
2. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la etapa (c) tiene lugar por evaporación del acetato de isopropilo.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la proporción de bio-oil:biodiésel:acetato de isopropilo está entre 4:1:4 y 1:4:1, preferiblemente entre 2:1:2 y 15 1:2:1.
4. El procedimientos según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase (a) de mezcla se lleva a cabo durante de 5 a 45 minutos.
- 20 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la fase (a) de mezcla se lleva a cabo de 20°C a 40°C, preferiblemente de 25°C a 35°C.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además 25 comprende una etapa (d) de centrifugación.
7. Aditivo obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
8. Uso del aditivo según la reivindicación anterior como antioxidante de biodiésel.
- 30 9. Biodiésel que comprende el aditivo según la reivindicación 7.
10. Biodiésel según la reivindicación anterior, que comprende de un 0,1% a un 10% de aditivo, preferiblemente de un 1% a un 5%.
- 35 11. Biodiésel según cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado porque el aditivo se añade antes de que transcurran los 50 días de la producción del biodiésel, preferiblemente antes de que transcurran los 20 días de la producción del biodiésel.
- 40 12. El biodiésel según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado porque tiene una estabilidad a la oxidación de al menos 6 horas.

FIG. 1

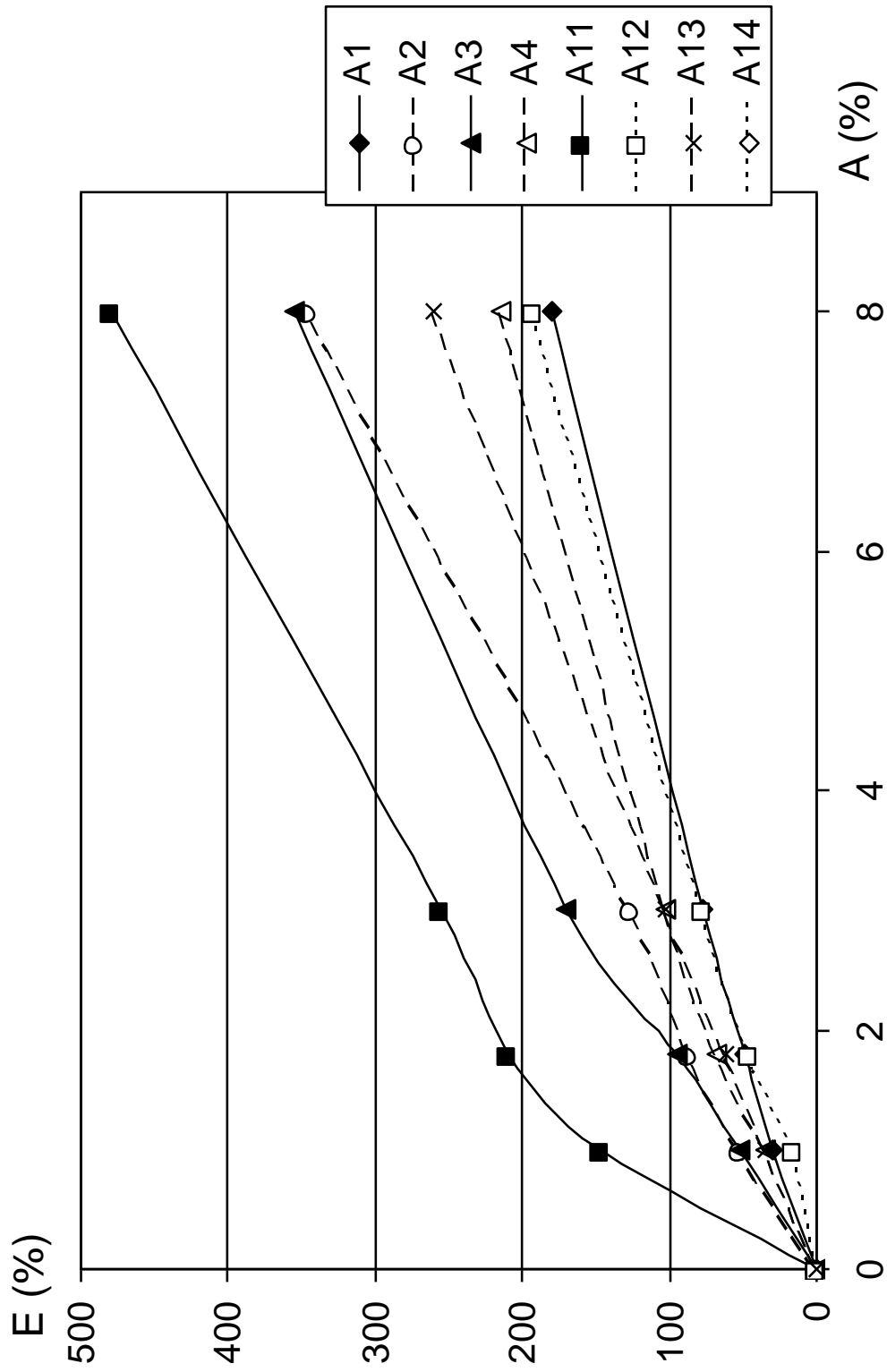


FIG. 2

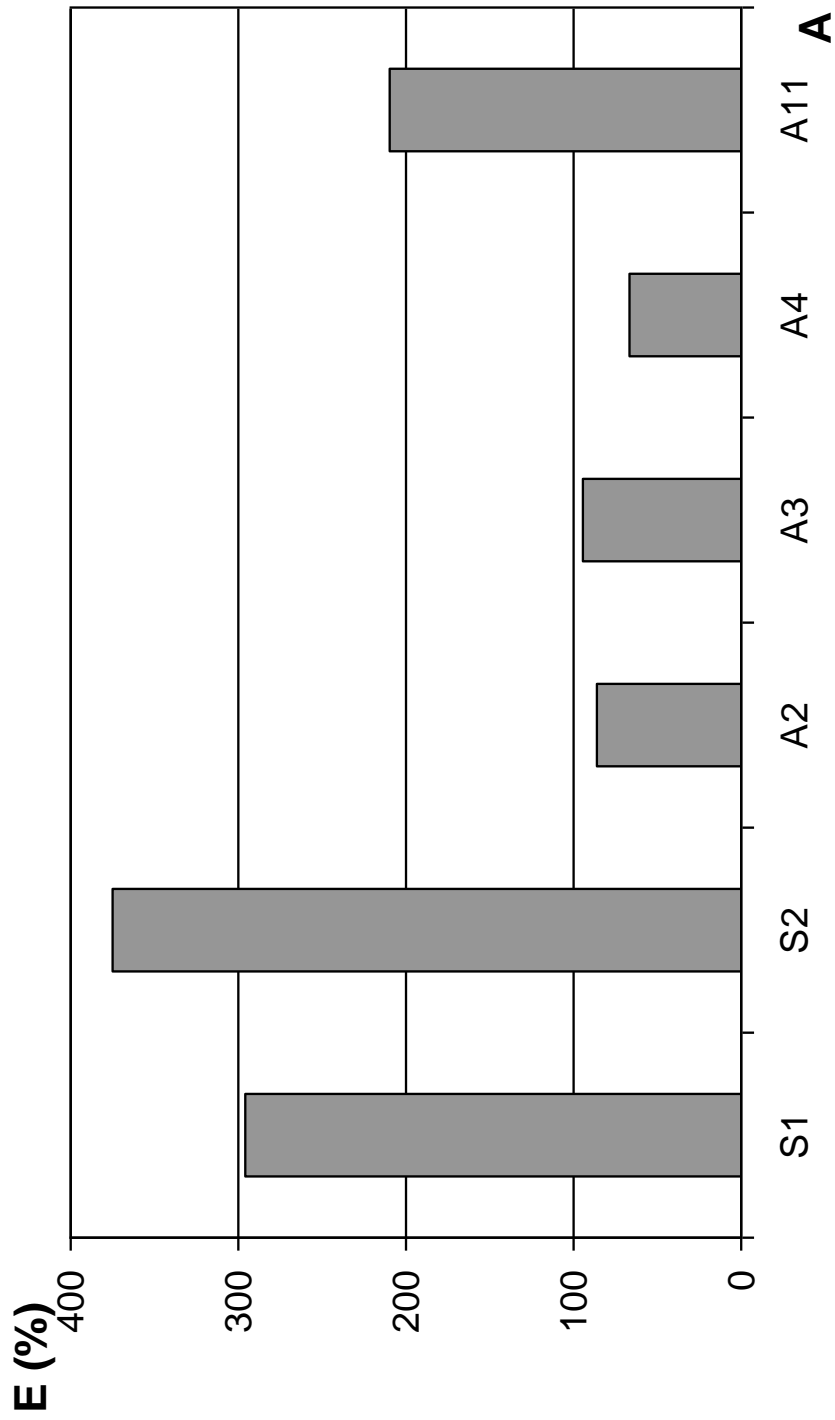


FIG. 3

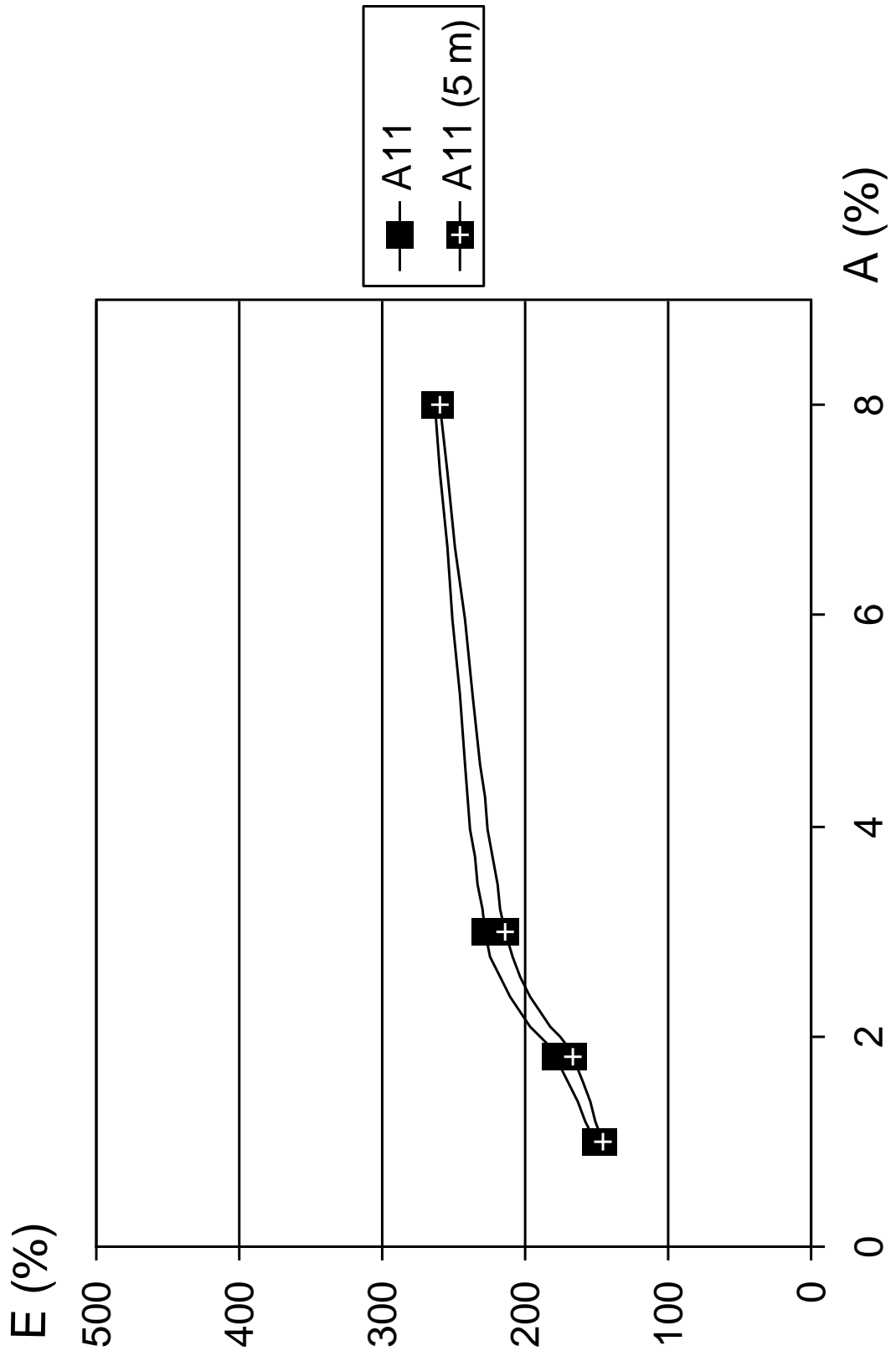
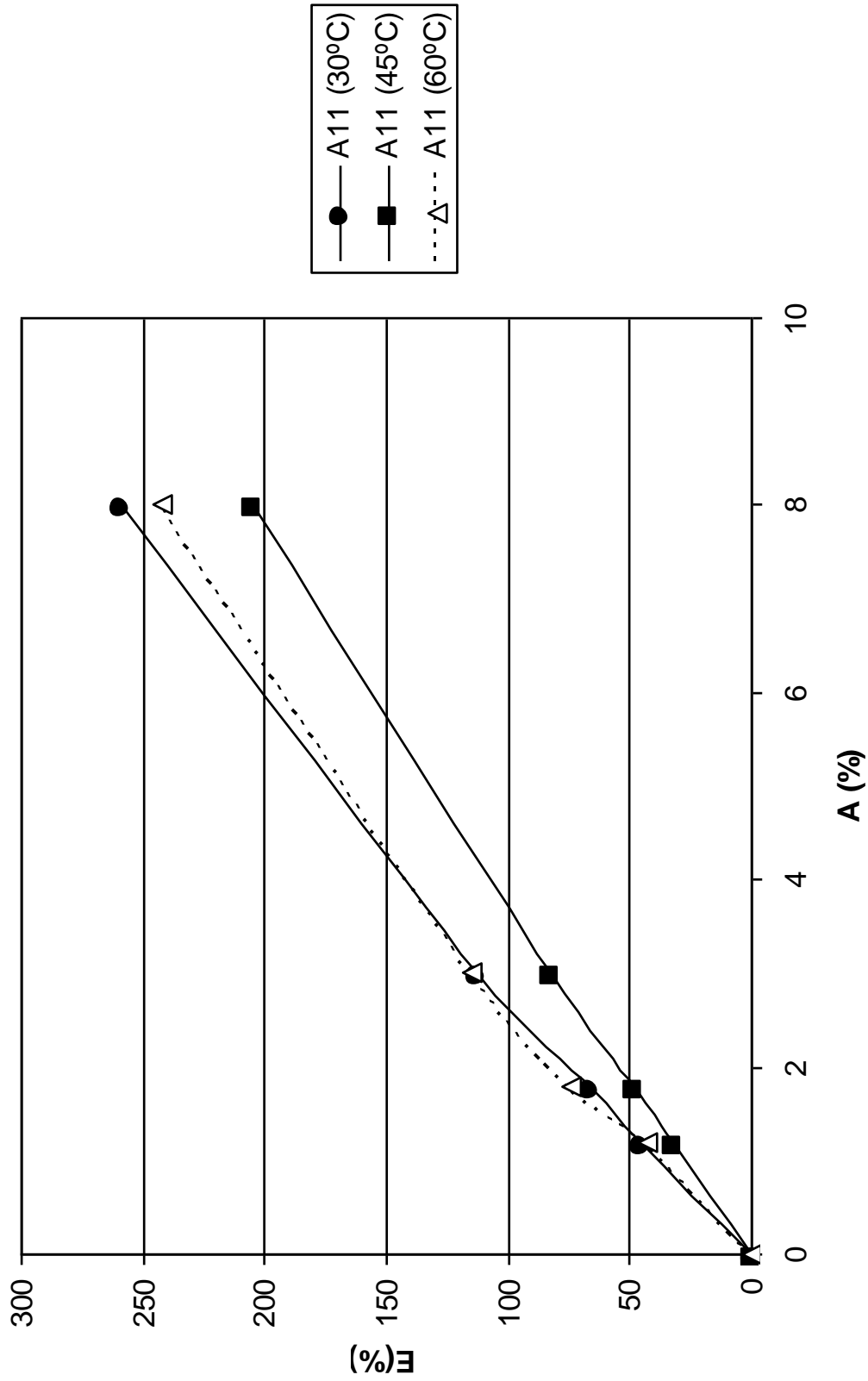


FIG. 4





②① N.º solicitud: 201430713

②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.05.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	GARCÍA-PÉREZ, M. et al. "Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends". Fuel Processing Technology 2010, Volumen 91, páginas 296-305. Ver página 296, resumen; página 297, columna 1, párrafo 2; página 299, apartado 2.5; página 303, apartado 3.6; página 305, conclusiones.	1-12
Y	BOTELLA ABAD, L. & GONZALO CALLEJO, A. "Obtención de aditivos para biodiésel a partir del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica". Trabajo Fin de Máster. Universidad de Zaragoza, Escuela de Ingeniería y Arquitectura, 2012. (resumen) [en línea]. [Registro creado el 13.09.2012]. [Recuperado el 18.09.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://zaguan.unizar.es/record/9166#">http://zaguan.unizar.es/record/9166#</a> >.	1-12
A	JIANG, X. & ELLIS, N. "Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Mixture Production". Energy & Fuels 2010, Volumen 24, páginas 1358-1364. [Disponible en línea el 16.12.2009]. Ver página 1358, resumen; página 1359, columna 1, párrafo 3; página 1361, columna 2, párrafo 2.	1-12
A	LV 13870 B (UNIV RIGAS TEHNISKA) 20.06.2009, (resumen) EPODOC [bases de datos en línea]. [Recuperado el 17.09.2014]. Recuperado de: EPODOC-EPO. N.º de acceso: LV-080204-A.	1-12
A	ŽILNIK, L.F. & JAZBINŠEK, A. "Recovery of renewable phenolic fraction from pyrolysis oil". Separation and Purification Technology 2012, Volumen 86, páginas 157-170. [Disponible en línea el 17.11.2011]. Ver página 157, resumen.	1-12
A	GARCÍA-PÉREZ, M. et al. "Production and Fuel Properties of Pine Chip Bio-oil/Biodiesel Blends". Energy & Fuels 2007, Volumen 21, páginas 2363-2372. Ver página 2363, resumen; página 2366, apartado 2.4.	1-12

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
24.09.2014

Examinador  
G. Esteban García

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C10L1/10** (2006.01)

**C10L1/16** (2006.01)

**C10L1/183** (2006.01)

**C10L10/00** (2006.01)

**C10L10/04** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, EMBASE, NPL, XPESP, XPESP2, GOOGLE SCHOLAR



Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.09.2014

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-12	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-12	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	GARCÍA-PÉREZ, M. et al. Fuel Processing Technology 2010, Vol. 91, pp. 296-305.	2010
D02	BOTELLA ABAD, L. & GONZALO CALLEJO, A. Recuperado de Internet: <URL:http://zaguan.unizar.es/record/9166#>.	13.09.2012

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de un **aditivo** biodegradable para **biodiesel** a partir de una mezcla de bio-oil y biodiesel; un aditivo obtenible por dicho procedimiento; el uso de este aditivo como antioxidante de biodiesel; y el biodiesel que comprende dicho aditivo.

El documento D01, que se considera el estado de la técnica más cercano a la invención, divulga mezclas de biodiesel y bio-oil obtenido por pirólisis de biomasa, así como un procedimiento de obtención de las mismas y las propiedades de éstas (ver página 296, resumen; página 305, conclusiones). En dichas mezclas el biodiesel se utiliza para extraer algunas de las fracciones de bio-oil, especialmente compuestos fenólicos que se encuentran en altas concentraciones, lo que permite el uso de bio-oils como aditivos para combustibles, mejorando las propiedades de flujo en frío y estabilidad a la oxidación del biodiesel (ver página 297, columna 1, párrafo 2).

Las mezclas se prepararon a partir de biodiesel y bio-oil, utilizando acetato de etilo para favorecer la solubilidad del bio-oil en biodiesel (ver página 303, apartado 3.6). Así, se preparó una solución 1:1 de acetato de etilo y biodiesel, a partir de la que se obtuvieron, mediante calentamiento a 60°C durante 30 minutos, mezclas que contenían bio-oil en cantidades del 10, 20, 40 y 50% (las proporciones bio-oil-biodiesel-acetato de etilo serán, respectivamente, 1:4,5:4,5; 1:2:2; 1,25:1:1; 2:1:1). Una vez separadas las fases por decantación, se eliminó el acetato de etilo de la fase orgánica por medio de un rotavapor (ver página 299, apartado 2.5).

La diferencia existente entre el procedimiento de obtención de un aditivo para biodiesel de la invención y el divulgado en el documento D01 es que en este último se utiliza acetato de etilo para mejorar la extracción de los compuestos fenólicos del bio-oil, en lugar de acetato de isopropilo. Sin embargo, el uso de acetato de isopropilo como alternativa al acetato de etilo, con esta misma finalidad, se encuentra ya recogido en el estado de la técnica.

Así, el documento D02 divulga el uso de acetato de isopropilo, como alternativa al acetato de etilo, para la extracción de compuestos fenólicos del bio-oil procedente de la pirólisis de biomasa lignocelulósica, con el fin de preparar un aditivo que mejora la estabilidad a la oxidación del biodiesel.

Se considera, que el experto en la materia, a la luz de lo divulgado en el documento D02, se plantearía, con razonables expectativas de éxito, la sustitución de acetato de etilo por acetato de isopropilo para favorecer la extracción en el procedimiento divulgado en el documento D01.

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-4**, **6-9** no presenta actividad inventiva respecto a la combinación de las enseñanzas divulgadas en los documentos D01 y D02 (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986).

La reivindicación dependiente **5** se refiere a condiciones concretas del procedimiento de obtención del aditivo objeto de la invención, mientras que las reivindicaciones dependientes **10-12** se refieren a características del biodiesel obtenido a partir de dicho aditivo, algunas de las cuales no se encuentran divulgadas en ninguno de los documentos D01 y D02. Sin embargo, se considera que estas reivindicaciones no contienen características técnicas que, unidas a las características técnicas de las reivindicaciones de las que dependen, pudieran conferirles actividad inventiva.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones **5**, **10-12** carece igualmente de actividad inventiva a la luz de la combinación de los documentos D01 y D02 (Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986).

En conclusión, se considera que el conjunto de las reivindicaciones **1-12** no cumple, respecto al estado de la técnica, el requisito de actividad inventiva recogido en el Artículo 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.