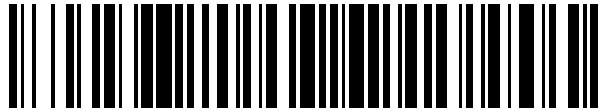


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 913**

51 Int. Cl.:

C10L 1/183 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.03.2013 E 13157965 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2015 EP 2636722**

54 Título: **Composición de aditivo antioxidante, una solución del mismo y un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel**

30 Prioridad:

07.03.2012 RU 2012108890

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

29.09.2015

73 Titular/es:

**OTKRYTOE AKTSIONERNOE OBSHESTVO
"STERLITAMAXKY NEFTEKHIMICHESKY
ZADOV" (100.0%)
Sterlitamak Ul. Tekhnicheskaya, d. 10
Bashkortostan 453110, RU**

72 Inventor/es:

**SALAVATOVA, ROZA MINIZIEVNA y
NIYAZOV, NIKOLAI ARKADIEVICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 546 913 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

Composición de aditivo antioxidante, una solución del mismo y un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a la industria petroquímica, en particular a un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel usando un aditivo antioxidante.

Antecedentes de la invención

10 El ahorro de las fuentes de energía derivadas del petróleo, el endurecimiento de los estándares de emisión para los gases de escape de motores diésel y la limitación de las emisiones de dióxido de carbono causan que la mayoría de países busquen modos de reducir los impactos de los motores térmicos en el medioambiente. Los biocombustibles alternativos basados en aceites vegetales y grasas animales se han vuelto últimamente aún más generalizados. Los combustibles biodiésel (o biodiéselos) se producen mediante la transesterificación de aceites vegetales (triglicéridos de ácidos grasos superiores) tales como aceite de semilla de colza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de girasol y otros, y grasas animales, con metanol, más raramente con etanol o isopropanol, en presencia de hidróxido de potasio o sodio para servir como catalizador. Los biodiéselos representan mezclas de ésteres de ácido graso metílico; son combustibles ambientalmente prometedores en el mercado internacional. El biodiésel se usa como combustible para motores diésel y de automóviles, bloques combinados de calor y electricidad, buques y barcos, así como para motores diésel estacionarios de vehículos terrestres sin vías con tracción motora. El biodiésel es un tipo de combustible no tóxico naturalmente degradable, está prácticamente exento de azufre y benceno carcinogénico y deriva de recursos renovables que no conducen a la acumulación de gases que causan el efecto invernadero (CO, CO₂, SO₂, partículas finas y compuestos orgánicos volátiles) en contraposición al combustible derivado del petróleo. Las ventajas del biodiésel incluyen buenas características de lubricación (que prolongan la vida del motor), mayores índices de cetano y la facilitación de la limpieza de inyectores, bombas de combustible y canales de suministro de combustible.

25 Una desventaja del combustible biodiésel es su estabilidad al almacenamiento limitada. Esto es debido a los altos contenidos de ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados, que progresivamente deterioran con el tiempo el valor de energía de este combustible y conducen a la precipitación (que se reconoce como enturbiamiento del combustible) como resultado de la degradación oxidativa de productos de cadena corta. Los productos formados en el curso de la degradación de los ésteres de ácido graso insaturados, a saber peróxidos, aldehídos y ácidos grasos libres de cadena corta, conducen a precipitados escasamente solubles, causan la corrosión del metal del motor y del sistema de inyección, y acortan la vida del motor y su potencia.

35 Los combustibles derivados del petróleo se usan con un amplio espectro de aditivos que mejoran la estabilidad a la oxidación y otras propiedades de los mismos. Los aditivos de biodiésel son aún muchos menos, pero amplían considerablemente las capacidades de este tipo de biocombustible. Es especialmente importante un aditivo estabilizante para biodiéselos derivados de aceites vegetales con altos contenidos de ácido graso insaturado.

40 Es conocido un procedimiento para mejorar la estabilidad de combustible biodiésel que comprende la adición al biodiésel del antioxidante principal en una cantidad de 10 a 20.000 ppm (partes por millón) y adicionalmente la adición de un antioxidante secundario. En la presente memoria, el antioxidante principal representa bisfenol y se disuelve en un disolvente orgánico antes de añadirse al biodiésel (véase el documento US 2006/0219979 A1 C09K15/04, publicado el 5 de octubre de 2006).

Un inconveniente de este procedimiento consiste en la complejidad de la estabilidad del biodiésel, en la que los aditivos usados crean un efecto estabilizante insuficiente a largo plazo cuando se añaden al biodiésel.

45 El uso de 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxitolueno y/o tocoferol en concentraciones de hasta 500 ppm es conocido para estabilizar mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos que tienen números de átomos de carbono de 12 a 18 y preparados mediante la transesterificación de aceite de palma con metanol (véase el documento EP 0189049 A1 C07C69/24, C07C67/62, C11B5/00, publicado el 7 de enero de 1986).

Los aditivos antioxidantes usados en este procedimiento crean un efecto estabilizante insuficiente a largo plazo cuando se añaden al biodiésel.

50 Se ha estudiado diversos aditivos antioxidantes de biodiésel en "Effect of Antioxidants on the Oxidation stability of Rapeseed Oil Methyl Esters" de Simkovsky, N.M., y en Ecker, A., *Analytik*, 1999, n° 6, pág. 317-318 y en "Storage stability and ageing effects of biodiesel blends treated with different antioxidants" de Karavalakis, G, en *Energy* 36 (2011), pág. 369-374.

55 Se ha mostrado que las fenilendiaminas (tales como Irganox L57 e Irganox L74) y fenoles estéricamente impedidos (Hitec 4702, BHT (4-metil-2,6-di-*terc*-butiltolueno), Ionol CP, Lowinox y galato de propilo) en una cantidad de 300 ppm causan un efecto estabilizante extremadamente bajo a 120 °C y un efecto un poco mejor a 100 y 90 °C.

5 Es conocido un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de biocombustible diésel, que comprende la adición de una solución líquida inicial que contiene 2,6-di-*terc*-butilhidroxitolueno (BHT) en una cantidad de 15 a 60 % en masa, en base a la solución inicial disuelta en biocombustible diésel, al biocombustible diésel para estabilizar, alcanzando una concentración de 2,6-di-*terc*-butilhidroxitolueno de 0,005 a 2 % en masa, en base a la solución de biocombustible diésel completa (véase la patente RU 2340655 C10L1/183, publicada el 10 de diciembre de 2008).

El aditivo antioxidante usado en este procedimiento crea un efecto estabilizante a largo plazo insuficiente cuando se añade al combustible biodiésel a dosificaciones relativamente altas.

10 Se deduce que son desconocidos hasta ahora aditivos que proporcionen una mejora considerable de la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel.

Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es aumentar considerablemente la estabilidad al almacenamiento de biocombustible diésel.

15 Para satisfacer este objeto, se propone una composición de aditivo antioxidante basada en alquilfenol en la que la composición comprende, en % en masa:

2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,2-0,3

2,6-di-*terc*-butifenol – 0,7-6,0

2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 1,5-5,0

4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol – 3,0-8,0

20 2,4-di-*terc*-butifenol – 0,3-0,5

2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 2,0-5,0

4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butifenol) – 0,1-0,3 y

2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.

25 Es un objeto más de la invención proporcionar una solución de una composición de aditivo antioxidante basado en alquilfenol para añadir a combustible biodiésel que comprenda la composición de aditivo antioxidante basado en alquilfenol anteriormente mencionada en una concentración de 6 a 48 % en masa en el combustible biodiésel.

30 Inesperadamente, se ha descubierto que la composición anteriormente mencionada en la que cada componente es un antioxidante conocido puede causar un efecto antioxidante más significativo y más duradero cuando se añade a combustible biodiésel en las cantidades especificadas a una dosificación relativamente baja. Por comparación, cuando se añaden BHT y 2,6-di-*terc*-butifenol a combustible biodiésel a una dosificación de 2500 ppm, se retiene efecto antioxidante durante 10,3 h y 8,3 h, respectivamente (véase el documento WO 2008/065015 A1 C10L1/02, C10L1/14, C10L10/00, publicado el 5 de junio de 2008), mientras que cuando se añade la composición de alquilfenol reivindicada a combustible biodiésel a una dosificación menor (menos de 1900 ppm), se retiene efecto antioxidante durante más de 10,0 h. Cuando se añade 4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol, un conocido antioxidante que es un componente de la composición reivindicada, a combustible biodiésel a las mismas dosificaciones que el aditivo antioxidante reivindicado, el efecto antioxidante se retiene también durante un periodo de tiempo más corto que cuando se añade la composición de alquilfenol reivindicada a combustible biodiésel (véase el documento DE 10252715 A1 C10L1/02, C10L1/183, C10L1/18, C10L1/08, publicado el 27 de mayo de 2004). Otro antioxidante conocido (Ionol 220; 4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butifenol), cuando se añade a combustible biodiésel a una dosificación de 500 ppm, causa un efecto antioxidante que dura 8,0 h (véase el documento US 2006/0219979 A1 C09K15/04, publicado el 5 de octubre de 2006), frente a un periodo de más de 8,0 h para la composición de alquilfenol reivindicada añadida a la misma dosificación.

45 Adicionalmente, se propone un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel que comprende la adición de un aditivo antioxidante basado en alquilfenol mediante la provisión de una solución inicial que contiene de 6 a 48 % en masa de la composición basada en alquilfenol, en la que la composición comprende, en % en masa:

2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,2-0,3;

2,6-di-*terc*-butifenol – 0,7-6,0;

2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 1,5-5,0;

4,6-di-*terc*-butil-o-cresol – 3,0-8,0;

2,4-di-*terc*-butifenol – 0,3-0,5;

2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 2,0-5,0;

4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,1-0,3 y

5 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto

disuelta en combustible biodiésel, y la adición de la solución de la composición al combustible biodiésel para alcanzar una concentración de 0,002 a 1,6 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa.

10 Otro procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel es introducir un aditivo antioxidante basado en alquilfenol en forma de una solución de la composición de aditivo antioxidante alcanzando una concentración de la composición de 0,002 a 1,6 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa.

15 El resultado de este procedimiento consiste en usar el aditivo antioxidante anteriormente mencionado que crea un efecto estabilizante a largo plazo con una cantidad reducida de aditivo antioxidante añadida al combustible biodiésel. El aditivo antioxidante usado inhibe la precipitación durante la vida útil del combustible biodiésel durante un periodo de tiempo más largo.

Descripción detallada de la invención

20 El combustible biodiésel se produce mediante un proceso conocido, a saber la transesterificación de aceites vegetales (triglicéridos de ácidos grasos superiores), por ejemplo aceite de semilla de colza, aceite de soja, aceite de palma o aceite y grasa dietética para ancianos, o grasa animal, con metanol en presencia de una base (hidróxido de potasio o sodio) que se pretende que sirva como catalizador. El combustible biodiésel puede contener adicionalmente todos los aditivos ordinarios que se añaden, por ejemplo, para mejorar la estabilidad del combustible en el invierno. Los combustibles biodiésel satisfacen los estándares de calidad proporcionados por la norma DIN EN 14214 (este estándar describe las propiedades físicas de todos los tipos de combustibles diésel vendidos en la UE, Islandia, Noruega y Suiza) y la norma DIN 51606 (el estándar alemán diseñado para ser compatible con los motores de casi todos los fabricantes de automóviles principales).

25 La solución inicial se proporciona añadiendo una mezcla fundida de la composición de alquilfenol anteriormente mencionada a combustible biodiésel con agitación a una temperatura de 40 a 150 °C, alcanzando una concentración de la composición de 6 a 48 % en masa, en base a la solución inicial.

30 El uso de combustible biodiésel como disolvente para la preparación de la solución inicial permite evitar la adición de aditivos indeseables al combustible biodiésel.

35 La composición de aditivo antioxidante es un material sólido a temperatura ambiente. Una solución que contiene de 6 a 48 % en masa de la composición de alquilfenol disuelta en combustible biodiésel es fácil de añadir al combustible biodiésel con agitación a 20 °C, alcanzando una concentración de la composición de 0,002 a 1,6 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa.

40 La preparación a gran escala de una solución que tiene concentraciones de la composición de alquilfenol de menos de 6 % en masa, en base a la solución inicial, es impracticable debido a la dificultad de una dosificación exacta e inapropiada por la razón de que, a medida que se reduce la concentración de la solución inicial, se añaden dosificaciones mayores de la solución inicial al combustible biodiésel para lograr la concentración requerida de la composición de alquilfenol en el combustible biodiésel.

45 Se ha descubierto que, al proporcionar una solución inicial que tiene una concentración de la composición de alquilfenol de más de 48 % en masa, en base a la solución inicial, aparece en primer lugar un precipitado después de la bajada de la temperatura y causa el enturbiamiento del combustible biodiésel. La precipitación es debida a la supersaturación de la solución inicial con la composición de alquilfenol.

La Tabla 1 recopila los datos comparativos sobre la solubilidad de la solución inicial proporcionada añadiendo BHT y la composición de alquilfenol de la presente invención a combustible biodiésel tras la bajada de la temperatura. La composición de alquilfenol de la presente invención era como sigue, en % en masa:

2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,2;

2,6-di-*terc*-butifenol – 1,25;

2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 2,0;

50 4,6-di-*terc*-butil-o-cresol – 3,2;

- 2,4-di-*terc*-butifenol – 0,5;
- 2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 3,0;
- 4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,3 y
- 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.

5 Tabla 1

Aditivo antioxidante añadido a combustible biodiésel	Concentración de aditivo antioxidante en la solución inicial	Temperatura °C											
		40	35	30	32	31	25	22	20	15	14	12	10
BHT	60	s	s	s	s	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins	ins
Composición de alquilfenol	60	s	s	s	s	s	s	ins	ins	ins	ins	ins	ins
	48	s	s	s	s	s	s	s	s	s	s	ins	ins

s- solución inicial soluble
ins- solución inicial insoluble

10 El efecto estabilizante del aditivo antioxidante reivindicado se genera tras el logro de una concentración de la composición de alquilfenol en el combustible biodiésel de 0,002 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa. Se ha descubierto que, cuando la concentración de la composición de alquilfenol reivindicada en el combustible biodiésel era menor de 0,002 % en masa, en base a la solución de biodiésel completa, no había efecto estabilizante.

Las concentraciones de la composición de alquilfenol en el biodiésel mayores de 1,6 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa, son indeseables debido al riesgo de deterioro de las características de calidad del combustible biodiésel en el estándar proporcionado por la norma DIN 51606.

15 El procedimiento reivindicado se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos de realización siguientes.

Algunos resultados de los ejemplos están tabulados y algunos están representados como imágenes gráficas que muestran lo siguiente:

la Fig. 1 muestra la estabilidad a la oxidación de combustible biodiésel con BHT y APC (composición de alquilfenol) en función de la cantidad de aditivo antioxidante; y

20 la Fig. 2 ilustra cómo un aditivo antioxidante afecta a la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel.

Se añadió usando el procedimiento reivindicado el aditivo antioxidante de la presente invención a combustible biodiésel fabricado mediante un procedimiento conocido mediante la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos superiores con metanol en presencia de una base (hidróxido de potasio o sodio) y que tiene una calidad que satisface los estándares de las normas DIN EN 14214 y DIN 51606.

25 Se llevaron a cabo pruebas de oxidación acelerada en todos los ejemplos usando el procedimiento Rancimat según la norma DIN EN 14112 a 110 °C.

30 Los ejemplos 1 a 4 estudiaron el combustible biodiésel más fácil de oxidar, que se fabricó mediante la transesterificación de aceite de girasol al que se añadió el aditivo antioxidante de la presente invención en una cantidad de 3000 ppm (la concentración de la composición de alquilfenol era de 0,3 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa) usando el procedimiento reivindicado con diversas composiciones de alquilfenol

Ejemplo 1 (comparativo)

Se añade a combustible biodiésel la siguiente composición de alquilfenol, % en masa:

- 2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,5;

35 2,6-di-*terc*-butifenol – 10,0;

- 2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 8,0;

4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol – 10,0;
2,4-di-*terc*-butifenol – 1,0;
2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 8,0;
4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,5 y

5 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.

La estabilidad a la oxidación del combustible biodiésel determinada mediante la prueba Rancimat a 110 °C es de 6,5 h.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se añade a combustible biodiésel la siguiente composición de alquilfenol, % en masa:

10 2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,3;
2,6-di-*terc*-butifenol – 6,0;
2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 5,0;
4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol – 8,0;
2,4-di-*terc*-butifenol – 0,5;
15 2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 5,0;
4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,3 y
2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.

La estabilidad a la oxidación del combustible biodiésel determinada mediante la prueba Rancimat a 110 °C es de 9,2 h.

20 **Ejemplo 3 (según la invención)**

Se añade a combustible biodiésel la siguiente composición de alquilfenol, % en masa:

2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,2;
2,6-di-*terc*-butifenol – 0,7;
2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 1,5;
25 4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol – 3,0;
2,4-di-*terc*-butifenol – 0,3;
2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 2,0;
4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,1 y
2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.

30 La estabilidad a la oxidación del combustible biodiésel determinada mediante la prueba Rancimat a 110 °C es de 9,4 h.

Ejemplo 4 (comparativo)

Se añade a combustible biodiésel la siguiente composición de alquilfenol, % en masa:

2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,1;
35 2,6-di-*terc*-butifenol – 0,25;
2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 1,0;
4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol – 2,2;
2,4-di-*terc*-butifenol – 0,2;

2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 1,2;

4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,05 y

2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.

5 La estabilidad a la oxidación del combustible biodiésel determinada mediante la prueba Rancimat a 110 °C es de 8,3 h.

10 La estabilidad a la oxidación del combustible biodiésel se reduce considerablemente en el caso en que la proporción de alquilfenol en el aditivo antioxidante añadido al biodiésel sea menor que el límite inferior o mayor que el límite superior de la composición. En la presente memoria, si la proporción de alquilfenol en el aditivo antioxidante añadido al biodiésel es mayor que el límite superior, existe el riesgo de deterioro de las características de calidad del biodiésel en el estándar de la norma DIN 51606.

Los ejemplos 5 a 11 proporcionan datos para las siguientes composiciones de alquilfenol, % en masa:

2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,25;

2,6-di-*terc*-butifenol – 2,25;

2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 3,3;

15 4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol – 4,2;

2,4-di-*terc*-butifenol – 0,5;

2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 4,0;

4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,2 y

2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.

20 **Ejemplos 5 a 8**

La Tabla 2 recopila los datos comparativos de las concentraciones de aditivos antioxidantes BHT y composición de alquilfenol (según la invención) añadidos a combustibles biodiésel fabricados mediante la transesterificación de aceite de semilla de colza (Ejemplo 5), aceite de girasol (Ejemplo 6), aceite de soja (Ejemplo 7) y grasa dietética (Ejemplo 8), logrando estabilidades a la oxidación aproximadamente iguales.

25 Se proporcionan para comparación los datos sobre estabilidad a la oxidación del combustible biodiésel exento de aditivos antioxidantes

30 Los datos recopilados en la Tabla 2 demuestran que la adición de aditivos antioxidantes aumenta bruscamente la estabilidad a la oxidación del combustible biodiésel. En la presente memoria, la cantidad de aditivo antioxidante requerida para lograr una estabilidad a la oxidación aproximadamente igual para la composición de alquilfenol de la presente invención es bastante menor que para BHT.

Tabla 2

Aditivo antioxidante en combustible biodiésel	Concentración de aditivo antioxidante en la solución inicial, ppm (% en masa)	Estabilidad a la oxidación por la prueba de Rancimat a 110 °C·h
Ejemplo 5		
Sin aditivo	-	5,1
BHT	500 (0,05)	7,1
Composición de alquilfenol	300 (0,03)	7,0
Ejemplo 6		
Sin aditivo	-	1,6
BHT	4000 (0,4)	9,0
Composición de alquilfenol	3000 (0,3)	9,2
Ejemplo 7		

Sin aditivo	-	3,6
BHT	2000 (0,2)	8,8
Composición de alquilfenol	1550 (0,155)	8,8
Ejemplo 8		
Sin aditivo	-	2,1
BHT	1500 (0,15)	7,4
Composición de alquilfenol	1150 (0,115)	7,5

Ejemplo 9

5 La Figura 1 exhibe los datos comparativos de las concentraciones de aditivos antioxidantes BHT y composición de alquilfenol de la presente invención añadidos al combustible biodiésel más fácil de oxidar producido mediante la transesterificación de aceite de girasol, consiguiendo estabilidades a la oxidación iguales.

En la presente memoria, se añadió la composición de alquilfenol a combustible biodiésel consiguiendo la concentración mínima de la composición de alquilfenol (20 ppm o 0,002 % en masa), en base a la solución de combustible biodiésel completa.

10 Los datos exhibidos en la Fig. 1 prueban que la cantidad de aditivo antioxidante de la presente invención que proporciona la misma estabilidad a la oxidación es aproximadamente 2,5 veces menor.

Ejemplo 10

Según los requisitos de la norma DIN EN 14214, el nivel de estabilidad a la oxidación mínima de un combustible biodiésel a 110 °C debería ser de al menos 6 h.

15 La Tabla 3 recopila datos sobre las concentraciones de los aditivos antioxidantes BHT y la composición de alquilfenol de la presente invención añadidos a combustibles biodiésel producidos mediante la transesterificación de aceite de girasol, aceite de soja y grasa dietética, consiguiendo un nivel de estabilidad a la oxidación adaptado del combustible biodiésel de al menos 6 h a 110 °C según la norma DIN EN 14214.

Tabla 3

Aditivo antioxidante en el combustible biodiésel	Fuente usada para derivar el biodiésel	Concentración de aditivo antioxidante, ppm (% en masa)
BHT	Aceite de semilla de colza	450 (0,045)
	Aceite de girasol	2400 (0,24)
	Aceite de soja	600 (0,06)
	Grasa dietética	1000 (0,1)
Composición de alquilfenol	Aceite de semilla de colza	300 (0,03)
	Aceite de girasol	1800 (0,18)
	Aceite de soja	450 (0,045)
	Grasa dietética	700 (0,07)

20 Ejemplo 11

Se estudió durante 1 mes cómo los aditivos antioxidantes BHT y la composición de alquilfenol de la presente invención afectan a la vida útil del combustible más fácil de oxidar, que se fabricó mediante la transesterificación de aceite de girasol. Se midió la estabilidad a la oxidación en pruebas de almacenamiento Rancimat a 110 °C al inicio de la prueba y el 7º día, 14º día, 21º día y 35º día de la prueba.

25 Se exhiben los resultados en la Tabla 4.

Tabla 4

Aditivo antioxidante en el combustible biodiésel	Concentración de aditivo antioxidante	Estabilidad a la oxidación en pruebas de almacenamiento Rancimat a 110 °C, h					
		Día 0	Día 7	Día 14	Día 21	Día 27	Día 35
BHT	4000 (0,4)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Composición de alquilfenol	3000 (0,3)	9,2	9,5	9,5	9,6	10,0	10,0

La Figura 2 muestra la representación gráfica de los resultados.

5 Tanto la Tabla 4 como la Fig. 2 muestran que, para combustible biodiésel con el aditivo antioxidante de la presente invención, no solo la estabilidad a la oxidación supera los índices de BHT como aditivo antioxidante, sino que aumenta también incluso a menor concentración.

10 Por ello, los ejemplos anteriores demuestran que la composición reivindicada para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel y el procedimiento para mejorar la estabilidad del combustible biodiésel con el uso de esta composición proporcionan un considerable alargamiento de la vida útil del combustible biodiésel con una cantidad reducida del aditivo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aditivo antioxidante basado en alquifenoil para estabilizar combustible biodiésel que consiste en lo siguiente en % en masa:
- 2,6-di-*terc*-butil-4-metilciclohexanona – 0,2-0,3;
- 5 2,6-di-*terc*-butifenol – 0,7-6,0;
- 2-*sec*-butil-6-*terc*-butil-*p*-cresol – 1,5-5,0;
- 4,6-di-*terc*-butil-*o*-cresol – 3,0-8,0;
- 2,4-di-*terc*-butifenol – 0,3-0,5;
- 2,4-di-*terc*-butil-6-dimetilaminometilfenol – 2,0-5,0;
- 10 4,4-metilen-bis(2,6-di-*terc*-butilfenol) – 0,1-0,3 y
- 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol – hasta el resto.
2. Una solución de una composición de aditivo antioxidante basado en alquifenoil para adición a combustible biodiésel, que comprende la composición de aditivo antioxidante basado en alquifenoil según la reivindicación 1 con una concentración de 6 a 48 % en masa en el combustible biodiésel.
- 15 3. Un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel, que comprende la adición de un aditivo antioxidante basado en alquifenoil, **caracterizado porque** el aditivo basado en alquifenoil es la composición según la reivindicación 1, se proporciona una solución que contiene de 6 a 48 % en masa de dicha composición disuelta en combustible biodiésel y se añade la solución a combustible biodiésel, alcanzando una
- 20 concentración de la composición de 0,002 a 1,6 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa.
4. Un procedimiento para mejorar la estabilidad al almacenamiento de combustible biodiésel, que comprende la adición de un aditivo antioxidante basado en alquifenoil, **caracterizado porque** el aditivo antioxidante se añade en forma de una solución a la composición de aditivo antioxidante según la reivindicación 2, alcanzando una
- 25 concentración de la composición de 0,002 a 1,6 % en masa, en base a la solución de combustible biodiésel completa.

