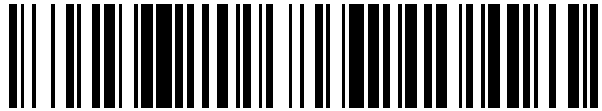


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 570 373**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/18** (2006.01)  
**C10L 1/222** (2006.01)  
**C10L 1/223** (2006.01)  
**C10L 1/23** (2006.01)  
**C10L 1/232** (2006.01)  
**C10L 1/2387** (2006.01)  
**C10L 10/04** (2006.01)  
**C10L 1/24** (2006.01)  
**C10L 1/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2008 E 08731796 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2155841**

54 Título: **Método para mejorar combustible biodiésel**

30 Prioridad:

**17.05.2007 US 749853**

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

**18.05.2016**

73 Titular/es:

**BAKER HUGHES INCORPORATED (100.0%)  
2929 Allen Parkway, Suite 2100  
Houston, TX 77019-2118, US**

72 Inventor/es:

**KREMER, LAWRENCE N.;  
WEERS, JERRY J. y  
DRAPER, JENNIFER D.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 570 373 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

Método para mejorar combustible biodiésel

## 5 Campo técnico

La presente invención se refiere a métodos y composiciones para mejorar combustibles biodiésel, y de forma más particular al uso de un hidróxido de amonio cuaternario y/o un alcóxido de amonio cuaternario para mejorar combustibles biodiésel mediante la reducción del potencial ácido de los combustibles biodiésel tal como se mide mediante el índice de acidez total y/o mediante la mejora de su estabilidad oxidativa.

Antecedentes técnicos

Se sabe bien que, como el coste del petróleo crudo aumenta, se han realizado numerosos esfuerzos para encontrar y desarrollar combustibles alternativos, en particular combustibles que tengan una fuente renovable, en lugar de una fuente limitada. Se han dedicado esfuerzos considerables en la investigación de combustibles potenciales a partir de fuentes biológicas regenerables, o biocombustibles. El biodiésel es un combustible procesado, equivalente al combustible diésel derivado de fuentes biológicas (tales como aceites vegetales), que se puede usar en vehículos con motor diésel sin modificar.

En el contexto del presente documento, algunos combustibles biodiésel incluyen, pero no se limitan necesariamente a los mismos, ésteres de alquilo de un ácido graso, por lo general cualquiera de éster de etilo o éster de metilo de un ácido graso (FAME). En la actualidad, la mayor parte del combustible biodiésel se prepara mediante transesterificación de ácidos grasos. El combustible biodiésel también se puede preparar a partir de ácidos grasos libres usando un catalizador ácido. Existen otros procesos que usan un catalizador de resina de intercambio iónico. La mayoría de los combustibles biodiésel se preparan a partir de aceites vegetales, que incluyen, pero no se limitan necesariamente a aceites de colza, soja, semilla de algodón, maíz, jatrofa y aceites similares. Algún biodiésel se prepara a partir de grasas animales, que incluyen, pero no se limitan a sebo de carne de res y cerdo, grasa de pollo, grasa de freír, grasa de colector de restaurante, aceite de pescado, y similares. También se están realizando esfuerzos para mezclar compuestos de FAME para modificar propiedades tales como manipulación a baja temperatura, por ejemplo ésteres de aceites de palma y soja y aceites de sebo (por ejemplo, carne de res). Las mezclas pueden ser complejas. En el presente documento todas estas entran dentro de la definición de combustible biodiésel. En el presente documento, aceites vegetales no esterificados o de cadena lineal (SVO) o aceite vegetal usado de cadena lineal (WVO) no están incluidos en la definición de combustibles biodiésel. Sin embargo, algunos combustibles biodiésel, como se definen en el presente documento, pueden incluir estos SVO o WVO no esterificados en proporciones menores (menos de un 50 % en volumen, y en otra realización menos de aproximadamente un 1 %).

El combustible biodiésel B100 tiene una definición en particular, que incluye, entre otros parámetros, un contenido mínimo de éster de un 96,5 % en peso. Se puede preparar mediante la transesterificación de triglicéridos de aceite de palma, aceite de soja, sebo, aceite de colza y/o aceites usados con metanol en presencia de un catalizador.

Dependiendo del proceso de síntesis en particular, algunos combustibles biodiésel pueden contener componentes o impurezas ácidos, por lo general ácidos grasos libres (FFA). Estos y otros componentes ácidos en los combustibles no son deseables debido a cuestiones de corrosión, estabilidad oxidativa y otros problemas. La acidez de las impurezas ácidas en combustibles biodiésel se puede medir con un índice de acidez o índice de acidez total (TAN), que se define como la cantidad de hidróxido potásico en miligramos que se necesita para neutralizar los ácidos en un gramo del combustible.

El documento de patente WO 2007/018782 desvela un método para reducir la capacidad de corrosión del combustible mediante el tratamiento de fluidos con pequeñas cantidades de una o más alcanolaminas.

El documento de patente EP-A 1686165 desvela un método para fabricar aceite biodiésel que contiene compuestos de alcano.

El documento de patente US 2006/218855 desvela un método para aumentar la estabilidad a la oxidación del biodiésel, que comprende la adición de un antioxidante primario que tiene un punto de fusión de 40 °C o inferior al biodiésel a estabilizar en una cantidad de 10 a 90000 ppm (p/p).

Existe una necesidad de reducir el TAN en combustibles biodiésel. Se desea descubrir un método y/o composición para reducir el potencial ácido real, como se representa mediante el índice de acidez total (TAN), del combustible biodiésel. En el presente documento, el potencial ácido se puede definir como la capacidad o tendencia a formar especies ácidas en el almacenamiento, transporte o procesamiento posteriores del combustible biodiésel.

Sumario

En una realización no limitante, se proporciona un método para mejorar un combustible biodiésel que comprende ésteres de metilo de ácido graso y ácidos grasos libres, método que comprende la adición al combustible biodiésel

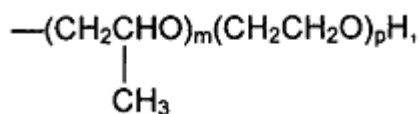
de un aditivo o una composición que incluye un aditivo, en el que el aditivo es un hidróxido de amonio cuaternario y/o a alcóxido de amonio cuaternario.

5 El hidróxido de amonio cuaternario tiene las fórmulas  $R^1R^2R^3N^+OH\ OH^-$ ,  $R^1R^2R^3N^+CH_2CHR^5OH\ OH^-$  y/o  $R^1R^2R^3R^4N^+OH^-$ , y el alcóxido de amonio cuaternario tiene la fórmula  $R^1R^2R^3R^4N^+O^-$ , en las que:

$R^1$  y  $R^2$  pueden ser grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 8 a 18 átomos de carbono y/o grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,

10  $R^3$  pueden ser grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono o grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, con la condición, sin embargo, de que  $R^2$  y  $R^3$  se pueden unir para formar un anillo heterocíclico que incluye el N y opcionalmente un átomo de oxígeno, y

$R^4$  puede ser H, grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,  $-(CH_2CH_2O)_nH$ , en la que n es de 1 a 18,



15 en la que m y p pueden ser independientemente números enteros de 0 a 18, excepto si la suma de m + p es inferior o igual a 18, y  $-CHR^5CHR^6Y$ , en el que  $R^5$  y  $R^6$  pueden ser independientemente hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono o grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, e Y es un grupo no ácido seleccionado entre el grupo que consiste en  $-OH$ ,  $-SR^7$  y  $-NR^7R^8$ , en los que  $R^7$  y  $R^8$  pueden ser independientemente hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono o grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, y

20  $R^5$  puede ser hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono.

25 Además, en otra versión no limitante, se proporciona un combustible biodiésel mejorado que comprende ésteres de metilo de ácido graso, ácidos grasos libres, y un aditivo seleccionado entre un hidróxido de amonio cuaternario y/o un alcóxido de amonio cuaternario. El hidróxido de amonio cuaternario tiene las fórmulas  $R^1R^2R^3N^+OH\ OH^-$ ,  $R^1R^2R^3N^+CH_2CHR^5OH\ OH^-$  y/o  $R^1R^2R^3R^4N^+OH^-$ , y el alcóxido de amonio cuaternario tiene la fórmula  $R^1R^2R^3R^4N^+O^-$ , en las que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , y  $R^4$  son como se han definido anteriormente. Al menos alguno de los aditivos en la composición de hidrocarburo ha reaccionado con componentes ácidos en el mismo, por ejemplo ácidos grasos libres.

35 Descripción detallada

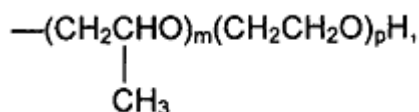
De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto de forma inesperada que ciertos aditivos de hidróxido de amonio cuaternario y aditivos de alcóxido de neutralización fuerte son sorprendentemente eficaces para mejorar combustibles biodiésel. Esto es particularmente inesperado dado que en una realización no limitante se cree que los aditivos reaccionan con los ácidos grasos libres (FFA) en el biodiésel para formar un compuesto benigno que no aparece como parte del índice de acidez total, pero sin embargo los aditivos no reaccionan con los ésteres de metilo de ácido graso (FAME) presentes en el combustible, que sería perjudicial. En el presente documento, el mecanismo exacto mediante el que funcionan los métodos no se conoce, y por lo tanto, en el presente documento los inventores no desean quedar limitados por ninguna explicación en particular. Los tratamientos con estos aditivos pueden tener al menos dos efectos: (1) reducir el potencial ácido tal como se mide con el índice de acidez total (TAN) del combustible biodiésel, y/o (2) aumentar la estabilidad oxidativa del combustible biodiésel. En el primer caso, el TAN resultante del biodiésel tratado disminuye. Uno o ambos de éstos se pueden mejorar en comparación con un combustible biodiésel sin el aditivo. La mejora de los combustibles biodiésel con este método es relativamente más económica en comparación con algunos métodos alternativos.

50 También se observará que no es necesario que todos los FFA presentes en el hidrocarburo reaccionen y/o se retiren de las composiciones y métodos en el presente documento para que se considere satisfactorio. Las composiciones y métodos son conseguir un objetivo cuando las cantidades de FFA se reducen como consecuencia de su puesta en contacto con las composiciones que se describen en el presente documento.

55 Los hidróxidos de amonio cuaternarios tienen las fórmulas  $R^1R^2R^3N^+OH\ OH^-$ ,  $R^1R^2R^3N^+CH_2CHR^5OH\ OH^-$  y/o  $R^1R^2R^3N^+OH^-$ , y el alcóxido de amonio cuaternario tiene la fórmula  $R^1R^2R^3R^4N^+O^-$ .  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 8 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono.

60  $R^3$  se selecciona entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, con la condición, sin embargo, de que  $R^2$  y  $R^3$  se pueden unir para formar un anillo heterocíclico que incluye el N y opcionalmente un átomo de oxígeno.

R<sup>4</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en H, grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , en la que n es de 1 a 18,

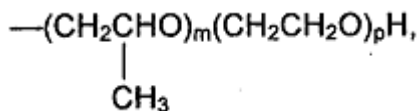


5 en la que m y p se seleccionan independientemente entre números enteros de 0 a 18, setos y la suma de m + p es inferior o igual a 18, y  $-\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{Y}$ , en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, e Y es un grupo no ácido seleccionado entre el grupo que consiste  
10 en  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SR}^7$  y  $-\text{NR}^7\text{R}^8$ , en el que R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono. En una versión no limitante, R<sup>4</sup> es  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  o  $-\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{Y}$ , en la que n, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> e Y se definen como se menciona la anterior.

15 R<sup>5</sup> puede ser hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono o grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono.

En base de colina, cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> es metilo. En algunas versiones no limitantes, R<sup>3</sup> puede ser el radical que tiene al menos dos átomos de carbono. En algunas formas no limitantes, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son grupos alquilo de dieciocho o menos átomos de carbono y, en otras realizaciones no limitantes, grupos alquilo inferior de seis carbonos o menos, en especial tres carbonos o menos y, como alternativa, grupos metilo. En otra realización no limitante, R<sup>3</sup> es un grupo graso, tal como de aproximadamente ocho a dieciocho átomos de carbono, por otro lado de diez a catorce átomos de carbono, tal como un grupo coco. Sin embargo, como alternativa, R<sup>3</sup> puede ser un grupo bencilo o grupos arilo sustituido, por ejemplo, grupos alquilbencilo tales como metil bencilo, o, de forma menos deseable, incluso puede ser un grupo alquilo de al menos aproximadamente dos átomos de carbono. En otras realizaciones no limitantes, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se pueden unir para formar un anillo heterocíclico que incluye el N y opcionalmente un átomo de oxígeno. En el último caso, se puede formar una morfolina. Se ha encontrado que tales productos de anillo son menos eficaces que algunos otros productos y puede ser más difícil prepararlos mediante oxialquilación de una amina terciaria.

30 R<sup>4</sup>, como se ha indicado, corresponde a la fórmula  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ , en la que n es un número entero de uno a dieciocho, la fórmula



35 en la que m y p son números enteros de cero a dieciocho (seleccionados independientemente excepto si m + p es inferior o igual a dieciocho), o la fórmula  $-\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{Y}$ , en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> e Y se definen como anteriormente. Se ha encontrado que la inclusión de tales grupos R<sup>4</sup> en el compuesto cuaternario aumenta el rendimiento del compuesto de forma significativa con respecto al de compuestos de tetra-alquilo cuaternario. En una realización no limitante, R<sup>4</sup> corresponde a la fórmula  $-\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{Y}$ , en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son hidrógeno o alquilos inferiores de menos de seis átomos de carbono, en una versión no limitante hidrógeno, e Y es  $-\text{OH}$ .

40 Sin embargo, cuando el compuesto cuaternario se prepara por creación de una amina terciaria con un óxido de alquileo para formar un compuesto cuaternario en el que R<sup>4</sup> es  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , también se forman algunos compuestos cuaternarios en los que R<sup>4</sup> es el grupo éter o poliéter  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ . Por lo tanto, una composición que contiene compuestos cuaternarios en los que R<sup>4</sup> es  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  también contiene a menudo compuestos cuaternarios en los que R<sup>4</sup> es el grupo éter o poliéter  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ . Sin embargo, por lo general, si el compuesto cuaternario se prepara por oxialquilación de una amina terciaria, la amina se hace reaccionar con el óxido de alquileo en una proporción molar de aproximadamente 1:1 de modo que, aunque una cierta proporción de la amina permanece sin reaccionar dejando de este modo una cierta proporción de óxido de alquileo disponible para formación de poliéter, por lo general las cadenas de éter o poliéter que se forman son cortas; siendo n principalmente uno, dos o tres.

55 En el presente documento, los hidróxidos de amonio cuaternario se pueden preparar con una diversidad de técnicas conocidas que serán rápidamente evidentes para los expertos habituales en la materia. Por ejemplo, los hidróxidos de amonio cuaternario se pueden preparar mediante técnicas de intercambio iónico a partir de haluros de amonio cuaternario fácilmente disponibles, tales como cloruros de amonio cuaternario. Con tales técnicas, los alumnos de amonio cuaternario se pueden pasar a través de una columna de intercambio iónico a la exposición a una resina de intercambio iónico, intercambiando el ión haluro por iones OH<sup>-</sup> (o iones Y<sup>-</sup> en los que Y es como se ha definido anteriormente y no corresponde a OH) de la columna. Por lo tanto, de acuerdo con este método para producir el

hidróxido, el haluro  $R^1R^2R^3R^4N^+Z^-$ , en el que  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  son como se han definido en la definición más amplia mencionada anteriormente y  $Z^-$  es un haluro, se pone en contacto con una resina de intercambio iónico que porta iones hidróxido para formar  $R^1R^2R^3R^4N^+OH^-$ .

5 Como alternativa, en el presente documento los hidróxidos de amonio cuaternario se pueden preparar mediante oxialquilación de aminas terciarias en presencia de agua. Algunas técnicas para oxialquilación de aminas terciarias se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente europea Nº 0 538 819 A3 de Roof, *et al.*, pero la solicitud europea requiere que la reacción se realice en condiciones anhidras. Las condiciones anhidras eran necesarias para la formación de los iones internos de la solicitud europea. Esta reacción proporciona los alcóxidos de amonio  
10 cuaternario que en el presente documento se ha descubierto que son útiles. Se forman etóxidos de amonio cuaternario cuando el óxido de etileno se hace reaccionar con aminas terciarias para dar  $R^1R^2R^3N^+CH_2CHR^4O^-$  en la que  $R^4$  es H, y  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  son como se han definido anteriormente.

15 Se ha descubierto que los hidróxidos son beneficiosos. Tales componentes se forman cuando la oxialquilación se realiza en presencia de agua. Y, de forma sorprendente, se ha descubierto que la reacción realizada en presencia de agua da como resultado rendimientos del producto de hidróxido de amonio cuaternario que son significativamente más elevados que los rendimientos del ión interno de amonio cuaternario que resulta de la reacción realizada en condiciones anhidras. Además, la realización de la reacción en presencia de agua permite el uso de menos óxido por amina que el exigido para la reacción no acuosa de la solicitud europea de Roof *et al.* (es decir, se puede usar una proporción molar a 1:1 en oposición al burbujeo del óxido a través de la amina tal como se exige en Roof *et al.*).  
20 Además, la reacción acuosa evoluciona mucho más rápido que la reacción no acuosa y de este modo el producto cuaternario se puede formar en un tiempo mucho menor. Cuando Y de  $R^4$  es un grupo no ácido distinto de  $OH^-$ , una reacción similar se puede realizar, por ejemplo, con un sulfuro de alquileno o alquilenimina en lugar de un óxido de alquileno.

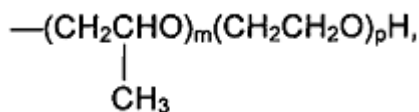
25 Por lo tanto, se ha descubierto que si la reacción de oxialquilación se realiza en presencia de agua, los hidróxidos de amonio cuaternario resultantes no solamente son aditivos más eficaces en ciertos casos no limitantes que los iones internos (los alcóxidos de amonio cuaternarios) que habrían provocado que la reacción se produjera en ausencia de agua, sino que también se producen con rendimientos más elevados que con los que se habrían producido los iones  
30 internos.

35 Por consiguiente, con más detalle, cuando  $R^4$  del hidróxido de amonio cuaternario  $R^1R^2R^3R^4N^+OH^-$  es hidroxietilo o hidroxipropilo, o si  $R^4$  es un grupo éter o poliéter como se ha descrito anteriormente, el hidróxido se puede preparar por reacción de una amina terciaria tal como una de la forma  $R^1R^2R^3N$  con un óxido de alquileno, en presencia de agua. El óxido de alquileno puede ser óxido de propileno, pero el óxido de etileno es útil en una realización no limitante. En realizaciones alternativas en las que el compuesto de amonio cuaternario,  $R^1R^2R^3R^4N^+$ , no es un hidróxido, pero  $R^4$  corresponde a la fórmula  $-CHR^5CHR^6Y$ , en la que  $R^5$  y  $R^6$  se han definido anteriormente e Y es un grupo no ácido que corresponde a la fórmula  $-SR^7$  o  
40  $-NR^7R^8$ , un sulfuro de alquileno o alquilenimina, respectivamente, se puede sustituir por el óxido de alquileno y de otro modo se pueden seguir los mismos procedimientos.

45  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  de la amina terciaria son como se han definido anteriormente. Sin embargo, en una realización no limitante,  $R^1$  es metilo y como alternativa  $R^2$  también es metilo. Aunque  $R^2$  y  $R^3$  se pueden unir para formar un anillo heterocíclico que incluye el N y opcionalmente un átomo de oxígeno, tal como para formar un derivado de morfolina, se ha encontrado que es más difícil oxialquilar tales composiciones sin la compensación de producir aditivos más potentes y de este modo en algunas configuraciones,  $R^2$  y  $R^3$  no se unen. En una versión no limitante,  $R^3$  es un grupo graso de seis a doce átomos de carbono.

50 La reacción se puede realizar en un disolvente acuoso. Por ejemplo, el disolvente puede comprender de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 95 %, en peso de alcohol tal como isopropanol o, en una realización útil, metanol, y de aproximadamente un 5 % en peso a aproximadamente un 50 % en peso de agua. Por lo tanto, una formulación de disolvente habitual podría comprender, en peso, dos partes del disolvente por una parte de agua.

55 Los principios activos pueden representar aproximadamente un 70 % en peso de la mezcla de reacción (siendo el 30 % restante el disolvente). En un método de preparación no limitante, la amina terciaria se agita en el disolvente y el sistema se presuriza con óxido de alquileno añadido en una proporción molar de aproximadamente 1:1 con respecto a la amina. Por lo general, la proporción molar está en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1,5:1 de óxido de alquileno con respecto a amina. La reacción se puede realizar a una  
60 temperatura por lo general inferior aproximadamente 70 °C, en una realización limitante de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 50 °C, con agitación continua y su finalización se señala con una gota en presión aproximadamente atmosférica. La mezcla resultante, aparte del disolvente sin reaccionar, es una combinación de los compuestos cuaternario se los que los  $R^4$  tienen las fórmulas  $-CH_2CH_2OH$  y  $-(CH_2CH_2O)_nH$ , en la que n es como se ha definido anteriormente, amina sin reaccionar, y glicoles formados a partir de la reacción del óxido de alquileno y  
65 agua. Otros hidróxidos de amonio cuaternario en los que  $R^4$  corresponde a la fórmula



o la fórmula  $-\text{CHR}^5\text{CHR}^6\text{Y}$  en la que  $m$ ,  $p$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  e  $Y$  son como se han definido anteriormente, se pueden preparar mediante técnicas similares que serán rápidamente evidentes para las personas con experiencia habitual en la materia.

El aditivo, ya sea hidróxido de amonio cuaternario o alcóxido de amonio cuaternario, se puede añadir al combustible biodiésel a tratar con técnicas convencionales, tales como mediante inyección o vertido simple y se puede dispersar a través del combustible mediante mezcla u otra agitación. El aditivo se incorpora a un nivel suficiente para reaccionar con el FFA hasta un grado deseado y dependerá del contenido de FFA del biodiésel y la estequiometría correspondiente. En la práctica, algunos frascos de ensayo se deberían dosificar con cantidades variables del aditivo para determinar cuánto se necesita para conseguir que el TAN se encuentre en un valor aceptable. En una versión no limitante, el aditivo se añade al combustible biodiésel en una proporción al menos equivalente a 0,01 mg de KOH/g del combustible biodiésel. Como alternativa, el combustible biodiésel que incluye el aditivo tiene un potencial ácido reducido tal como se mide mediante TAN entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,9 mg de KOH/g de combustible biodiésel. En otra realización no limitante, aproximadamente 1000 ppm de aditivo da como resultado una reducción de TAN de 0,1 unidades. En una versión alternativa, algunos niveles de aditivo habituales pueden ser del orden de 20 a 10,000 ppm, en una realización no limitante de un umbral inferior de aproximadamente 100 independientemente a un umbral superior de aproximadamente 5.000 ppm basándose en el peso del medio a tratar, como alternativa de un umbral inferior de aproximadamente 500 independientemente a un umbral superior de aproximadamente 1000 ppm. La reacción del aditivo con el FFA puede ser estequiométrica, en una explicación no limitante, por lo tanto, las proporciones se podrían definir como de 0,5:1 a 1:0,5 equivalentes molares de aditivo con respecto a FFA.

El medio líquido tratado puede ser cualquier combustible biodiésel como se ha definido anteriormente. Los combustibles biodiésel pueden contener otros compuestos oxigenados además de ésteres, tales como alcoholes, glicoles, éteres y similares mezclas de los mismos.

Un tratamiento eficaz se puede realizar a la temperatura ambiente del combustible biodiésel (por ejemplo, aproximadamente 20 °C para combustible almacenado), pero se espera que el rendimiento del aditivo sea eficaz a temperaturas más elevadas tales como de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 75 °C. El aditivo tiende a descomponerse a temperaturas incluso más elevadas, tal como a aproximadamente 100 °C. Sin embargo, la descomposición a tales temperaturas se produce de una forma relativamente lenta aunque el periodo de tiempo para la reacción entre el aditivo y el FFA es relativamente corto, por lo general se necesitan solamente varias horas para reducir el nivel de FFA de una forma sustancial. Por lo tanto, el aditivo también se puede usar a tales temperaturas elevadas con buenos resultados.

En el presente documento se ha encontrado que los aditivos reducen el potencial ácido de los combustibles biodiésel tal como se mide mediante TAN, en particular cuando se compara con otras aminas sometidas a ensayo. Los aditivos también aumentan la estabilidad oxidativa de los combustibles biodiésel, y parece que este efecto está relacionado con otros factores, pero posiblemente incluyendo reacciones con los FFA. Sin embargo, el efecto de la reducción de TAN y el aumento de la estabilidad oxidativa pueden no estar relacionados. En una realización no limitante, parece que no es necesario tanto aditivo para controlar la estabilidad oxidativa como el que es necesario para disminuir el TAN.

En una versión no limitante, la estabilidad oxidativa de un combustible biodiésel se mide usando el ensayo Rancimat, que es un ensayo que acelera la oxidación de los ésteres en el combustible. Este ensayo implica el paso de aire a través de una muestra del éster a una temperatura elevada. A medida que se produce la oxidación, se forman ácidos orgánicos volátiles que se separan de la muestra y se recogen en una celdilla corriente abajo. La conductividad de la solución en la celdilla se controla durante el ensayo. Se determina que, cuando se ha producido una oxidación suficiente del éster, se forman suficientes ácidos volátiles y se separan de la muestra para causar un punto máximo de conductividad de la celdilla. El método toma el máximo de la segunda derivada en la curva de conductividad como el periodo de inducción. Cuanto más largo es el periodo en el que la muestra se puede calentar/pulverizar con aire antes de que se produzca este máximo en la formación de ácido volátil, más estable es el combustible biodiésel.

La estabilidad es una preocupación con respecto al almacenamiento del biodiésel. Como se ha indicado anteriormente, muchas de las materias primas para los ésteres de metilo son aceites tales como aceites de colza o de soja. Las cadenas de ácido graso de estos aceites contienen insaturación (oleico, linoleico, linolénico, etc.) que se somete a oxidación. No es necesaria mucha insaturación en los aceites para que sea un problema potencial. El aceite de palma contiene muchos menos de estos materiales, pero también se oxidará y producirá fallo en el ensayo. La estabilidad es importante porque los ésteres de metilo/etilo tienden a decolorarse y en ocasiones a formar sólidos como resultado de oxidación durante el almacenamiento. Para un usuario final, los sólidos/decoloración potencial de

los combustibles biodiésel los convierten en menos atractivos que un combustible y pueden provocar potencialmente problemas en los motores tales como ensuciar filtros o inyectores.

5 Los siguientes ejemplos describen ciertas realizaciones específicas de la invención. En el presente documento, otras realizaciones dentro del alcance de las reivindicaciones serán evidentes para un experto en la técnica a partir de la consideración de la memoria descriptiva o práctica de los métodos como se desvela en el presente documento. Se pretende que la memoria descriptiva, junto con los ejemplos, se consideren solamente a modo de ejemplo, con el alcance de la invención sienta indicado en las reivindicaciones que siguen a los ejemplos. En los ejemplos, todos los porcentajes se proporcionan en una base de peso a menos que se indique de otro modo.

10

EXPERIMENTAL

PROCOLO DE ENSAYO DE REDUCCIÓN DE TAN

15 Unas muestras de un combustible biodiésel se trataron con diversas aminas de neutralización para observar reducirían los valores del TAN. A continuación las muestras tratadas se sometieron a análisis para medir el TAN. La mayor parte de los productos de amina eran ineficaces, sin embargo la Amina D podía reducir el TAN a menos de 0,01. Los niveles del TAN conseguidos eran inferiores a una décima parte del valor de partida de 0,10. La Amina A es bis-di-N-butil amino metano. La Amina B es dimetil etanolamina al 35,5 % en un hidrocarburo. La Amina C es monoetanolamina al 52 % en agua. La Amina D es hidróxido de dimetil (2-hidroxietil) coco amonio, que entra dentro de la definición de un aditivo adecuado en el presente documento.

20

TABLA I Uso de Aminas para Reducir el TAN

Ej.	Producto	Dosificación	TAN
1 (Comparativo)	Blanco	0	0,10
2 (Comparativo)	Amina A	2000 ppm	0,11
3 (Comparativo)	Amina B	2000 ppm	0,10
4 (Comparativo)	Amina C	2000 ppm	0,05
5	Amina D	1000 ppm	0,04
6	Amina D	2000 ppm	< 0,01
7	Amina D	4000 ppm	< 0,01

25 ESTABILIDAD OXIDATIVA

La Amina D se sometió a ensayo en dos combustibles de biodiésel diferentes, uno de los cuales era éster de metilo de aceite de soja al 100 %, y un segundo que era éster de metilo de aceite de palma al 100 %. El método de ensayo era el ensayo de Rancimat convencional que usa una máquina de Rancimat Ltd. 743 de Metrohm. A partir de los resultados que se muestran en la Tabla II, se puede observar que el aumento de las dosis de la Amina D deseables aumentaban el tiempo de inducción, lo que indica que la Amina D aumentaba de forma eficaz la estabilidad oxidativa de los combustibles biodiésel.

30

TABLA II

Uso de Amina D para Mejorar la Estabilidad Oxidativa

Ej.	Biodiesel	Agente Químico	Dosificación (ppm)	Periodo de Inducción a 110 °C (horas)
8 (Comparativo)	Soja	Blanco	0	3,4
9	Soja	Amina D	1000	6
10 (Comparativo)	Soja	Blanco	0	4,6
11	Soja	Amina D	500	7,1
12	Soja	Amina D	1000	9,9
13 (Comparativo)	Soja	Blanco	0	5,1
14	Soja	Amina D	250	7
15	Soja	Amina D	500	8,9
16	Soja	Amina D	750	9,8
17 (Comparativo)	Palma	Blanco	0	6,9
18	Palma	Amina D	250	8,3
19	Palma	Amina D	500	> 8

35

<u>Ej.</u>	<u>Biodiesel</u>	<u>Agente Químico</u>	<u>Dosificación (ppm)</u>	<u>Periodo de Inducción a 110 °C (horas)</u>
20	Palma	Amina D	750	> 8

Como se usa en el presente documento, se va a interpretar que la expresión "que comprende", como se usa a través de las reivindicaciones, hace referencia "que incluye, pero no se limita a".

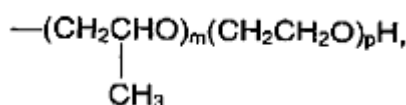
5 En la memoria descriptiva mencionada anteriormente, la invención se ha descrito con referencia a realizaciones específicas de la misma. Se ha demostrado que es eficaz para proporcionar métodos y composiciones para la mejora de combustibles biodiésel, en particular para reducción de valores del TAN y aumento de la estabilidad oxidativa. Sin embargo, será evidente que se pueden realizar diversas modificaciones y cambios a la misma sin apartarse del alcance más amplio de la invención tal como se establece en las reivindicaciones adjuntas. Por  
10 consiguiente, la memoria descriptiva se va a contemplar en un sentido ilustrativo en lugar de un sentido restrictivo. Por ejemplo, se espera que algunas combinaciones específicas de hidróxido de amonio cuaternario, alcóxido de amonio cuaternario, y otros componentes entren dentro de los parámetros reivindicados, pero no que se identifiquen o se intenten de forma específica en una composición en particular o en condiciones específicas, entren dentro del  
15 alcance de la presente invención.



## REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar un combustible biodiésel que comprende ésteres de metilo de ácido graso y ácidos grasos libres, comprendiendo el método la adición al combustible biodiésel de un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en un hidróxido de amonio cuaternario, un alcóxido de amonio cuaternario y mezclas de los mismos, en el que el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula seleccionada entre el grupo que consiste en  $R^1R^2R^3N^+OH\ OH^-$ ,  $R^1R^2R^3N^+CH_2CHR^5OH\ OH^-$  y  $R^1R^2R^3R^4N^+OH^-$  y el alcóxido de amonio cuaternario tiene la fórmula  $R^1R^2R^3R^4N^+O^-$ , y mezclas de los mismos, en las que:

5  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 8 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,  $R^3$  se selecciona entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, con la condición, sin embargo, de que  $R^2$  y  $R^3$  se pueden unir para formar un anillo heterocíclico que incluye el N y opcionalmente un átomo de oxígeno,  $R^4$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,  $-(CH_2CH_2O)_nH$ , en la que n es de 1 a 18,



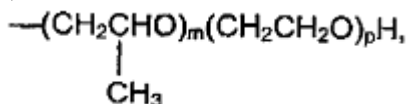
en la que m y p se seleccionan independientemente entre números enteros de 0 a 18, excepto si la suma de m + p es menor o igual que 18, y  $-CHR^5CHR^6Y$ , en la que  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, e Y es un grupo no ácido seleccionado entre el grupo que consiste en  $-OH$ ,  $-SR^7$  y  $-NR^7R^8$ , en el que  $R^7$  y  $R^8$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, y  $R^5$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono.

2. El método de la reivindicación 1 en el que el aditivo se añade al combustible biodiésel en una cantidad de aproximadamente 20 a 10.000 ppm.

3. El método de la reivindicación 1 en la que  $R^4$  es  $-(CH_2CH_2O)_nH$  en la que n es como se define en el mismo.

4. Un combustible biodiésel mejorado que comprende:

35 ésteres de metilo de ácido graso;  
ácidos grasos libres; y  
un aditivo seleccionado entre el grupo que consiste en  
un hidróxido de amonio cuaternario, un alcóxido de amonio cuaternario y mezclas de los mismos, en el que el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula seleccionada entre el grupo que consiste en  $R^1R^2R^3N^+OH\ OH^-$ ,  $R^1R^2R^3N^+CH_2CHR^5OH\ OH^-$  y  $R^1R^2R^3R^4N^+OH^-$  y el alcóxido de amonio cuaternario tiene la fórmula  $R^1R^2R^3R^4N^+O^-$  y mezclas de los mismos, en las que:  
40  $R^1$  y  $R^2$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 8 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,  $R^3$  se selecciona entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, con la condición, sin embargo, de que  $R^2$  y  $R^3$  se pueden unir para formar un anillo heterocíclico que incluye el N y opcionalmente un átomo de oxígeno,  $R^4$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,  $-(CH_2CH_2O)_nH$ , en la que n es de 1 a 18,



50 en la que m y p se seleccionan independientemente entre números enteros de 0 a 18, excepto si la suma de m + p es menor o igual que 18, y  $-CHR^5CHR^6Y$ , en la que  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, e Y es un grupo no ácido seleccionado entre el grupo que consiste en  $-OH$ ,  $-SR^7$  y  $-NR^7R^8$ , en el que  $R^7$  y  $R^8$  se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, y  $R^5$  se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono.

5. El combustible biodiésel mejorado de la reivindicación 4, en el que al menos alguno de los aditivos ha reaccionado con H<sub>2</sub>S y/o mercaptano.

5 6. El combustible biodiésel mejorado de la reivindicación 4 en el que el aditivo está presente en una cantidad de aproximadamente 20 a 10.000 ppm.

7. El combustible biodiésel mejorado de la reivindicación 4 en el que R<sup>4</sup> es -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que n es cómo se define en la misma.

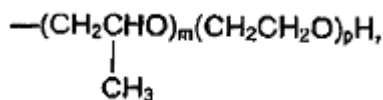
10 8. Uso de un hidróxido de amonio cuaternario, un alcóxido de amonio cuaternario, o una mezcla de los mismos, como un aditivo en un combustible biodiésel para mejorar una característica del combustible biodiésel seleccionada entre reducción del potencial ácido tal como se mide con el índice de acidez total (TAN), aumento de la estabilidad oxidativa y ambas características;

15 en el que el hidróxido de amonio cuaternario tiene la fórmula seleccionada entre el grupo que consiste en R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N<sup>+</sup>OH OH<sup>-</sup>, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CHR<sup>5</sup>OH OH<sup>-</sup> y R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> y el alcóxido de amonio cuaternario tiene la fórmula R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>N<sup>+</sup>O<sup>-</sup>, en las que:

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 8 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono,

20 R<sup>3</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, con la condición, sin embargo de que R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se pueden unir para formar un anillo heterocíclico que incluye el N y opcionalmente un átomo de oxígeno,

R<sup>4</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 2 a 18 átomos de carbono, grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, en la que n es de 1 a 18,



25 en la que m y p se seleccionan independientemente entre números enteros de 0 a 18, excepto si la suma de m + p es menor igual que 18, y -CHR<sup>5</sup>CHR<sup>6</sup>Y, en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, e Y es un grupo no ácido seleccionado entre el grupo que consiste

30 en -OH, -SR<sup>7</sup> y -NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, en los que R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, grupos arilo de 6 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono, y

35 R<sup>5</sup> se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo de 1 a 18 átomos de carbono y grupos alquilarilo de 7 a 18 átomos de carbono.

9. El uso de la reivindicación 8, en la que el aditivo está presente en una cantidad de aproximadamente 20 a 10.000 ppm.

10. El uso de la reivindicación 8, en la que R<sup>4</sup> es -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H en la que n es como se define en la misma.