

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 089**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/02** (2006.01)

**C10L 1/183** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2003** **E 08158423 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017** **EP 1972679**

54 Título: **Utilización de 2,6-Di-terc-butil-p-cresol para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de biodiésel**

30 Prioridad:

**13.11.2002 DE 10252715**

**13.11.2002 DE 10252714**

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

**07.08.2017**

73 Titular/es:

**LANXESS DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Kennedyplatz 1**  
**50569 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**INGENDOH, AXEL;**  
**ROTHER, CHRISTIAN y**  
**HEISE, KLAUS-PETER**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 629 089 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

Utilización de 2,6-Di-terc-butil-p-cresol para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de biodiésel

- 5 La invención se refiere a la utilización de 2,6-Di-terc-butil-p-cresol (en adelante, llamado BHT) para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de biodiésel.

10 El biodiésel, que hoy en día se emplea cada vez más como sustituto para el diésel de petróleo como combustible para motores diésel y automóviles, plantas de cogeneración, barcos y barcas, así como motores diésel estacionarios de vehículos de motor, está compuesto químicamente de alquilésteres de ácido graso. Principalmente se trata, a este respecto, de metiléster de ácido graso. El biodiésel se obtiene mediante una llamada transesterificación, en la que aceites vegetales como el aceite de colza, el aceite de soja, aceites de palma y otros aceites vegetales, pero también aceites de cocina usados o grasas animales con metanol se transforman en presencia de un catalizador (la mayoría de las veces, sosa cáustica). Como otro producto además del metiléster de ácido graso que se puede emplear como biodiésel se plantea, a este respecto, la glicerina. Esta fabricación de biodiésel, denominada también como procedimiento de desglicerolización continua, está descrita en varias solicitudes (DE-A 4 209 779, US-A 5 354 878, EP-A-56 25 04).

20 Ya que recientemente el alcance del biodiésel como combustible alternativo para motores diésel ha cobrado cada vez más importancia, también la producción de biodiésel ha crecido en la medida correspondiente cada vez más en los últimos años. Una desventaja con respecto a los combustibles minerales sigue siendo, sin embargo, la escasa estabilidad en almacenamiento de biodiésel. Esto lo provoca el alto contenido en ésteres de ácido graso insaturados en el biodiésel que, con el paso del tiempo, mediante la degradación de los ésteres de ácido graso insaturados en productos de cadena corta disminuye cada vez más el valor energético de este combustible alternativo y conduce a precipitado, reconocible como enturbiamiento del biodiésel. Otras consecuencias de esta degradación de metilésteres de ácido graso son suficientemente conocidas y surgen después de la misma ruta de degradación que con ésteres de glicerina de ácido graso de las grasas y aceites. Los productos de degradación que surgen son peróxidos, aldehídos y ácidos grasos libres de cadena corta, que al parecer forman polímeros solubles e insolubles como precipitado. Sistemas de inyección, bombas y toberas de motores diésel son piezas delicadas que pueden ser ligeramente corroídas por ácidos. Los polímeros insolubles reticulados formados en el biodiésel pueden obstruir las toberas y conducen a una sedimentación difícilmente soluble. Con esto, la capacidad de funcionamiento de los motores diésel se reduce notablemente. Además, los polímeros solubles e insolubles formados mediante degradación oxidativa provocan desde los productos de degradación totales una combustión incompleta con formación de hollín, lo que dado el caso puede conducir a daños de motor. Todos estos productos de degradación deberían, por lo tanto, no estar presentes en el biodiésel. Los ácidos grasos libres tienen su efecto corrosivo en los metales del motor y los sistemas de inyección y reducen la vida útil y el rendimiento del motor. El empleo de esta fuente de energía alternativa desde materias primas renovables como combustible para automóviles hace imprescindible, por lo tanto, el aumento de la estabilidad en almacenamiento de biodiésel.

- 40 El empleo de antioxidantes, como por ejemplo fenoles impedidos estéricamente, para grasas y aceites transesterificados o agentes que contienen grasas y aceites transesterificados ya se conoce principalmente por los documentos EP 0 626 442 y US 4,769,178.

45 El objetivo de la presente invención era aumentar notablemente la estabilidad en almacenamiento de biodiésel y, por consiguiente, de alquilésteres de ácido graso.

50 Por "estabilidad en almacenamiento" se entiende, a este respecto, un enturbiamiento reducido del biodiésel, que resulta del hecho de que los productos de degradación en polímeros solubles e insolubles originados en el biodiésel mediante procesos oxidativos reaccionan y precipitan.

Ahora se ha descubierto que 2,6-Di-terc-butil-p-cresol aumenta notablemente la estabilidad en almacenamiento de biodiésel.

- 55 El objetivo de la invención es, por lo tanto, la utilización de 2,6-Di-terc-butil-p-cresol para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de biodiésel, que se obtuvo de aceite de colza con metanol mediante transesterificación.

60 Por "biodiésel" se entiende, a este respecto, todos los alquilésteres de ácido graso saturados e insaturados que se pueden emplear como carburante biodiésel, especialmente los metilésteres de ácido graso, como se ofertan por lo general bajo el concepto biodiésel para el empleo como combustible en automóviles para motores diésel y automóviles, plantas de cogeneración, barcos y barcas, así como motores diésel estacionarios. Por lo general son los metilésteres de ácido graso C14-C24 los metilésteres empleados como biodiésel, que pueden presentarse tanto puros como en mezcla. Los biodiésel empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención pueden, además, contener todos los aditivos habituales, como se añaden, por ejemplo, para el aumento de la estabilidad invernal de biodiésel. Por lo general los biodiésel mejorados en su estabilidad en almacenamiento mediante la utilización de acuerdo con la invención proceden de un procedimiento de transesterificación con metanol y aceite de colza. El BHT a temperatura ambiente es una sustancia sólida que a temperatura ambiente solo con esfuerzos aumentados

5 permite dosificar al biodiésel. La solución madre de acuerdo con la invención, que contiene 15 a 60 % en peso de BHT, preferentemente 20 a 40 % en peso de BHT, es líquida y susceptible de ser dosificada como solución de alta concentración de BHT en biodiésel y puede dosificarse muy fácilmente al biodiésel que se debe estabilizar. También después de un largo período de tiempo, sorprendentemente, no se aprecia ningún precipitado de BHT desde esta solución madre de alta concentración.

10 Por lo general, la llamada solución madre se dosifica al biodiésel que se debe estabilizar hasta una concentración de 0,005 % en peso a 2 % en peso, preferentemente 0,1 a 1 % en peso en referencia a la solución total en biodiésel. También pueden añadirse concentraciones más altas en BHT al biodiésel. Los mayores efectos de estabilidad se observan hasta una concentración de 2 % en peso. En comparación con el biodiésel no estabilizado, el biodiésel estabilizado de acuerdo con la invención muestra una estabilidad en almacenamiento notablemente mejorada, es decir, que en el biodiésel estabilizado de acuerdo con la invención no se observa precipitado indeseado de polímeros insolubles generados mediante degradación oxidativa. Además se comprobó que el BHT conduce de forma ventajosa a un aumento del punto de solidificación del biodiésel. Por "punto de solidificación" se entiende, a este respecto, la temperatura a la que le biodiésel empieza a cristalizar.

15 La utilización de BHT aumenta la estabilidad en almacenamiento de biodiésel mediante prevención del enturbiamiento de biodiésel mediante productos de degradación formados mediante estos procesos de oxidación. El enturbiamiento se muestra en forma de precipitado. De acuerdo con la invención ahora se puede evitar que este precipitado obstruya toberas de motor o genere sedimentaciones indeseadas en el interior del motor (pistones, conducciones) mediante combustión incompleta, que puede conducir a daños de motor.

### Ejemplos

#### 25 Ejemplos 1-5

El biodiésel (de aceite de colza), mezclado con cantidades crecientes de BHT (producto comercial de Bayer AG: Bayos®), fue sometido a una prueba de Rancimat.

30 Realización de la prueba de Rancimat:

35 El Rancimat 679 (marca Metrohm) consta de una parte de control y una parte húmeda. En la parte húmeda las muestras se calientan y, en presencia de cobre, se purgan de aire. Durante el envejecimiento oxidativo surgen ácidos orgánicos volátiles de cadena inferior, que se vierten en una célula de medición llena con agua destilada. Ahí se registra y anota de forma continuada la conductibilidad.

40 El fin del envejecimiento o estabilidad oxidativa se indica mediante una rápida subida de la conductibilidad. El tiempo hasta alcanzar el punto de ruptura se denomina período de inducción y sirve como medida para la estabilidad de envejecimiento.

En el siguiente ejemplo todas las muestras fueron sometidas a los mismos requisitos de experimento.

Duración: 120 minutos a 70 °C bajo transmisión de 60 ml/h de aire/hora.

45 Después se analizaron las muestras mediante análisis de GC sobre su contenido en metilésteres de ácido graso insaturados. La siguiente tabla muestra los resultados:

Metilésteres de ácido graso	Biodiésel Molino de aceite vacío Metilésteres de aceite de colza	Ejemplo de comparación 0,0 % en peso de BHT	Ejemplo 1 0,02 % en peso de BHT	Ejemplo 2 0,04 % en peso de BHT	Ejemplo 3 0,06 % en peso de BHT	Ejemplo 4 0,08 % en peso de BHT	Ejemplo 5 0,1 % en peso de BHT
C16/1 x enlace doble		0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
C18/2 x enlace doble	21,6	0,4	0,9	2,3	3,7	5,5	11,3
C18/1 x enlace doble	67,4	43,7	50,8	58,0	60,5	62,7	64,9
C22/1 x enlace doble	0,2	1,3	1,6	1,7	1,8	1,7	1,7
C24/1 x enlace doble		0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2

La figura 1 muestra los resultados de forma gráfica.

Los resultados muestran:

- 5 Que cuanto más alto era el contenido en BHT en la muestra, mayor es el porcentaje de metilésteres de ácido graso poliinsaturados. La muestra no mezclada con BHT muestra una fuerte degradación de los metilésteres de ácido graso insaturados de la que la concentración de BHT es significativa. El BHT permite inhibir la degradación de metilésteres de ácido graso insaturados en el biodiésel independientemente de la dosis.
- 10 Que en un pistón 5-1 con cuello estrecho se echaron 21 biodiésel, en un segundo recipiente idéntico la misma cantidad pero mezclada con 0,05 % de BHT. Los recipientes no se cerraron y se los dejó a temperatura ambiente bajo agitado ocasional (2-3 veces por semana). Después de aproximadamente 6 semanas se muestra un primer enturbiamiento en el producto no mezclado con BHT. Después de otra semana se debía reconocer notablemente el enturbiamiento mediante polímeros insolubles.
- 15 En un principio, con la adición de BHT también después de 8 semanas no se produjo enturbiamiento de ningún tipo mediante polímeros insolubles.

### Ejemplos 6-8

- 20 Para la apreciación de la estabilidad de oxidación de biodiésel (de aceite de colza) se llevaron a cabo los siguientes métodos de medición:

#### Métodos de medición:

- 25 El biodiésel fue sometido a oxígeno a presión (10 bares) con el método DTA (análisis térmico diferencial según el DIN nº 51007). Para ello, se empleó en la disposición experimental biodiésel puro y biodiésel mezclado con cantidades crecientes de BHT
- 30 La determinación del flujo de calor respecto a una muestra, medida relativamente respecto a una muestra de referencia, estando ambas sujetas a un programa de temperatura definido, es fundamento del análisis térmico diferencial dinámico (en inglés, differential scanning calorimetry, DSC). Mediante este método se pueden determinar calor específico, transición vítrea, comportamiento de fusión y cristalización, efectos térmicos, pureza, polimorfismo, reacciones químicas y cinética de reacción. En la mayoría de los casos se realiza un programa de temperatura
- 35 dinámico, es decir, se cubre el rango de temperatura que interesa.

#### Ejemplo de comparación 2 y ejemplos 6 a 8

	Biodiésel [mg]	BHT [ % en peso]	Oxígeno [mg] *	Tasa de calor [K/min]	Inicio de la oxidación [ °C]	Energía liberada [J/g]
Ejemplo de comparación 2	100	-	10	1	59	490
Ejemplo 6	100	0,1	10	1	97	510
Ejemplo 7	100	1,0	10	1	104	580
Ejemplo 8	100	5,0	10	1	104	430
* referido a la cantidad de biodiésel empleada						

#### 40 **Valoración de los ejemplos 6 a 8**

El ejemplo de comparación 2 (biodiésel sin BHT) mostró en el DTA con adición de oxígeno puro (aproximadamente 10 bares) el inicio de la reacción de oxidación fuertemente exotérmica ya a partir de 60 °C.

- 45 En los ejemplos 1 a 3 se midió el biodiésel con diferentes adiciones de BHT bajo adición de oxígeno. En este sentido se muestra ya que con una adición de un 0,1 % de BHT la reacción de oxidación comienza a partir de 97 °C, transcurriendo esta con una tasa de producción de calor notablemente más alta. Mediante el aumento de la cantidad de BHT en un 1 % se consigue solo una mínima estabilización adicional, es decir, la oxidación comienza aquí a partir de los 104 °C. Otro aumento de la cantidad de BHT en un 5 % no provoca ningún aumento de la estabilidad.

#### 50 **Ejemplo 9**

##### Fabricación de la solución de BHT en biodiésel

- 55 En un matraz de agitación de dos litros se agitan 1500 ml de biodiésel a temperatura ambiente. Se dosifican 300 g de BHT líquido de un embudo de adición calentado con vapor o agua a 80 hasta 90 °C en el plazo de 10 minutos de tal forma que el BHT va inmediatamente a la solución.

Después se enfría a temperatura ambiente y se trasvasa por un filtro en un 1 bidón de metal de 21,5 para la dispensación.

5 La solución al 20 % g/l muestra también después de una conservación de dos semanas a 0 °C que no hay enturbiamiento o precipitado de ningún tipo.

### **Ejemplo 10**

#### Prevención de precipitado

10 De la misma muestra de biodiésel se llenó de cada 2, 1 en dos recipientes de 51 distintos de gran volumen, de forma que los recipientes respectivamente solo estuvieran llenos hasta la mitad y el biodiésel tuviera una superficie grande a ser posible.

15 En el recipiente P5-0.0 no se añadió nada de BHT, en el recipiente P5 -0,05 se añadieron 500 ppm de BHT.

20 Después de 30 días a temperatura ambiente en el recipiente cerrado en el recipiente P5-0.0 sin adición de BHT se muestra un enturbiamiento notable, que resulta de polímeros insolubles ramificados del biodiésel. Por el contrario, el biodiésel en el recipiente P5-0,05 con 500 ppm de BHT queda completamente claro y transparente, no precipitan polímeros insolubles de ningún tipo.

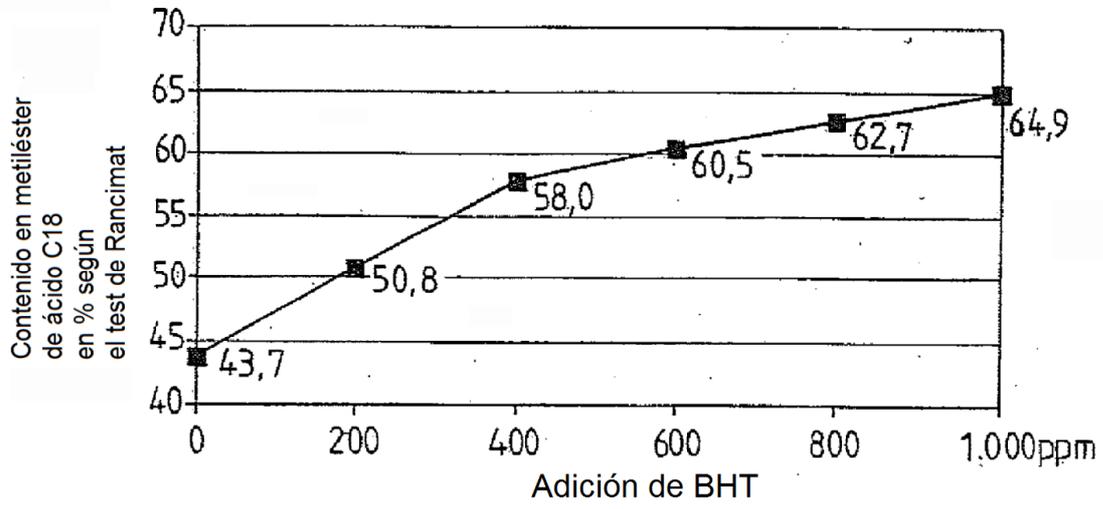
En la figura 2 está representado el resultado.

**REIVINDICACIONES**

1. Utilización de 2,6-Di-terc-butil-p-cresol para el aumento de la estabilidad en almacenamiento de biodiésel, que se obtuvo mediante transesterificación de aceite de colza con metanol.

5

**Fig. 1**





*Fig. 2*