

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 704**

51 Int. Cl.:

C11C 1/08 (2006.01)

C11C 1/10 (2006.01)

C10M 101/04 (2006.01)

C10M 105/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.06.2009 PCT/GB2009/001607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2010 WO10001098**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.06.2009 E 09772778 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2291500**

54 Título: **Procedimiento de extracción líquido-líquido para la purificación de estólididos para uso como lubricantes**

30 Prioridad:

30.06.2008 BR 0803361

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

30.11.2017

73 Titular/es:

**PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. PETROBRAS
(100.0%)**

**Avenida República do Chile 65
Rio de Janeiro, RJ, BR**

72 Inventor/es:

**ROSAS, DANIELLE DE OLIVEIRA;
FERRERA, BAUER, COSTA y
LEITE, DENISE, DINIZ**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 644 704 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

5 Procedimiento de extracción líquido-líquido para la purificación de estóolidos para uso como lubricantes

CAMPO DE LA INVENCION

10 La invención se refiere al campo de los procedimientos continuos para la purificación de estóolidos para uso como lubricantes. Más específicamente, el procedimiento comprende la eliminación de ácidos grasos libres residuales presentes en el estóolido mediante extracción líquido-líquido, con el fin de disminuir su índice de acidez total y por consiguiente aumentar su estabilidad a la oxidación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 La función principal de los aceites lubricantes es reducir la fricción entre las piezas que se mueven una con respecto a la otra, mediante la formación de una película superficial de fluido, así como proteger las piezas contra la corrosión y ayudar al sellado y la transferencia de calor entre las superficies en contacto. Usualmente, estos lubricantes se preparan a partir de una mezcla de aceites minerales o sintéticos con diversos aditivos, siendo los aceites de origen mineral los obtenidos por procesos de destilación y refinado del petróleo y los aceites sintéticos los obtenidos por un proceso de síntesis utilizando materia prima diferente del anterior.

20 Los aceites de origen mineral no son fácilmente degradados o absorbidos por el medio ambiente, lo que ha despertado en los últimos años especial interés por las ventajas que ofrecen las sustancias derivadas de los aceites de origen vegetal, tales como la biodegradabilidad y la menor toxicidad. Sin embargo, estos aceites poseen baja estabilidad térmico-oxidativa e hidrolítica y para mejorar estas propiedades, los ácidos grasos que componen los aceites vegetales deben sufrir modificaciones en la cadena de carbono.

25 Los estóolidos son derivados de aceites vegetales que han demostrado ofrecer nuevas posibilidades de aplicación como lubricantes, debido principalmente a sus excelentes propiedades a bajas temperaturas, siendo el punto de congelación uno de los mejores indicadores de tales propiedades. El punto de congelación es la temperatura más baja a la que el aceite sigue fluyendo libremente bajo la acción de la gravedad, después de enfriamiento en condiciones estandarizadas, y es extremadamente importante cuando el lubricante debe cumplir los requisitos de viscosidad a baja temperatura.

30 Estóolido es un nombre genérico para oligómeros lineales de poliésteres de ácidos grasos, en los que el hidroxilo de un ácido graso hidroxilado está esterificado por el carboxilo de otra molécula de ácido graso.

35 La patente US 5,380,894 describe un procedimiento para la síntesis de estóolidos mediante la reacción entre uno o más ácidos grasos insaturados en presencia de un catalizador, usualmente arcilla y agua, en un intervalo de temperatura de 230°C a 250°C y a una presión inicial en el intervalo de 200 kPa (30 psi) a 415 kPa (60 psi). Los estóolidos así producidos pueden utilizarse como lubricantes, grasas, plastificantes y tintas de impresión, así como en cosmética.

40 La patente US 6,018,063 se refiere a una familia de estóolidos derivados del ácido oleico, que se caracterizan por sus propiedades superiores cuando se usan como lubricantes. Entre estas propiedades se pueden destacar: su alto índice de viscosidad, lo que hace innecesario el uso de aditivos, que puedan causar problemas relacionados con la estabilidad; su alta estabilidad a la oxidación en comparación con aceites vegetales o fluidos derivados de los mismos; y su bajo punto de congelación, que permite su utilización como lubricantes incluso a bajas temperaturas.

45 En los casos descritos anteriormente, el estóolido producido tiene dobles enlaces en su estructura. Se sabe, sin embargo, que su mayor tamaño de cadena permite una mejor distribución electrónica de las cargas de la molécula, estabilizando los dobles enlaces. Además, la molécula de ácido graso añadida a la estructura del éster original tiende a comportarse como una ramificación, generando una molécula con un formato similar al de una bola de lana, lo que dificulta el acceso del oxígeno a los dobles enlaces de la estructura, y consecuentemente aumenta la estabilidad a la oxidación.

50 La síntesis de estóolidos a partir de ácidos grasos genera un producto con una gran cantidad de ácidos grasos libres residuales y consecuentemente un alto índice de acidez total (TAN).

55 En la literatura especializada, los procedimientos utilizados para la eliminación de ácidos grasos residuales implican destilación al vacío, en un aparato de destilación vertical, a temperaturas de aproximadamente 200°C y presiones del orden de 10 Pa (0,1 mbar). Sin embargo, uno de los problemas encontrados al aplicar dicho procedimiento de purificación es la formación de epóxidos o ácidos carboxílicos de cadena corta, resultantes de la oxidación de los dobles enlaces presentes en los ácidos grasos libres, que son altamente inestables.

5 Isbell et al., en su artículo "*Purification of meadowfoam monoestolide from polyestolide*" (Industrial Crops and Products, Vol. 15, 145-154 (2002)), describen otros procedimientos para la purificación de estóolidos, incluyendo la destilación molecular. Esta tiene por objeto la separación de los mono- y los poliestóolidos, para el uso posterior de los monoestolidos en la formulación de cosméticos, ya que poseen una coloración adecuada para dicho uso.

El documento WO 01/53247 describe ésteres de estólido oleico biodegradables que son adecuados para su uso como base de aceite lubricante.

10 Cermak e Isbell, en su artículo "*Synthesis and physical properties of mono-estolides with varying chain lengths*" (Industrial Crops and Products, Vol. 29, 205-213 (2009)), describen la síntesis de una nueva serie de ésteres metílicos de monoestólido oleico saturado.

15 Noble et al., en su artículo "*Isolation of an Hydroxy Acid Concentrate from Wool Wax Acids*" (Journal of American Oil Chemists' Society, Vol. 37, 14-16 (1960)), describen el fraccionamiento de ésteres metílicos de ácidos de cera de lana mediante la partición entre dos capas de disolvente inmiscibles.

20 El documento US 2,822,331 describe un procedimiento en el que el ácido 12-hidroxi-esteárico que contiene aproximadamente un 5% de estólido se sometió a extracción con 10 partes de una fracción de hexano.

Por lo tanto, actualmente no existe en el estado de la técnica ningún procedimiento de purificación para estóolidos que implique sistemas simples y económicos para la eliminación de los ácidos grasos residuales de los estóolidos, tal como el procedimiento descrito a continuación.

25 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la purificación de estóolidos mediante la eliminación de ácidos grasos libres residuales mediante un procedimiento continuo de extracción líquido-líquido, utilizando un alcohol de bajo peso molecular como disolvente.

30 El procedimiento continuo de extracción líquido-líquido promueve el contacto estrecho de un disolvente polar y de una carga que contiene estóolidos y ácidos grasos libres residuales, en concentraciones de 15% a 25% p/p, lo que implica un TAN de 30 mg de KOH/g a 50 mg KOH/g de muestra. El disolvente polar, preferiblemente un alcohol de cadena corta, más preferiblemente metanol o etanol, elimina los ácidos grasos libres de manera que el estólido final tiene un valor de TAN inferior a 1 mg KOH/g.

40 Una de las ventajas de utilizar el procedimiento de extracción líquido-líquido en la purificación de estóolidos, en comparación con los procedimientos disponibles en el estado de la técnica, tal como la destilación, es el uso de bajas temperaturas, lo que evita la formación de productos indeseables resultantes de la descomposición o degradación térmica de los estóolidos y de los ácidos grasos, que suelen ocurrir a temperaturas superiores a los 200°C.

45 Específicamente, la presente invención proporciona un procedimiento de extracción líquido-líquido para la purificación de estóolidos que comprende: a) suministrar una carga para el procedimiento que comprende estóolidos y ácidos grasos libres residuales, en la que los ácidos grasos libres residuales están presentes en una concentración de 15 a 25% en peso de la carga; b) añadir un disolvente polar a la carga, en una cantidad suficiente para conseguir una relación de carga:alcohol de 3,5:1 a 4,5:1 (en peso) y agitar para mantener la mezcla de reacción sustancialmente homogénea, en un intervalo de temperatura de 20°C a 30°C; c) separar las fases: una primera fase que comprende el disolvente y los ácidos grasos extraídos, y una segunda fase, que comprende el estólido y el disolvente; d) enviar la segunda fase a un alambique de vacío, funcionando a presiones en el intervalo de 350 mbar a 390 mbar y a temperaturas en el intervalo de 30°C a 60°C, para la recuperación del disolvente para su posterior reutilización en el procedimiento; e) recuperar el disolvente de la primera fase por destilación, para posterior reutilización en el procedimiento.

55 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El procedimiento continuo de extracción líquido-líquido descrito a continuación tiene el propósito de eliminar los ácidos grasos libres residuales que están presentes en una carga que contiene estóolidos.

60 La extracción líquido-líquido es un procedimiento de separación que implica la transferencia de masa entre dos líquidos inmiscibles, basado en la distribución de un soluto entre las dos fases y la miscibilidad parcial de los líquidos. La eficiencia de la extracción depende de la afinidad del soluto por el disolvente, la relación entre las fases y el número de extracciones.

Esta metodología comprende etapas simples, en las que se pueden utilizar una diversidad de disolventes, proporcionando un amplio intervalo de solubilidad y de selectividad.

5 En general, la elección de un disolvente para un procedimiento de extracción líquido-líquido determinado debe satisfacer los siguientes criterios:

- 10 a) Su densidad debe ser tal que permita la separación por gravedad entre las dos fases inmiscibles del proceso.
 b) Debe proporcionar la disolución selectiva del compuesto que se desea extraer.
 c) Debe ser inerte, para no reaccionar con las sustancias a extraer.
 d) Debe tener, preferiblemente, un punto de ebullición bajo, para permitir su recuperación y el aislamiento del compuesto deseado.

15 Entre los criterios anteriormente mencionados, el más importante para la elección del disolvente es su afinidad por el compuesto que se desea extraer, es decir su selectividad, que en este caso se relaciona principalmente con su polaridad y por lo tanto con su solubilidad.

20 Los ácidos grasos son moléculas grandes, formadas por una parte polar (carboxilo) y una parte no polar (cadena de carbono). Esta estructura permite su solubilidad tanto en disolventes polares como en disolventes no polares. Sin embargo, en los estóolidos formados por la unión de ácidos grasos, los carboxilos ácidos se esterifican, lo que da a la molécula menos polaridad y menor afinidad por los disolventes polares.

25 Los disolventes para uso en la presente invención son por lo tanto disolventes polares, más específicamente alcoholes de bajo peso molecular, preferiblemente alcoholes C1-C4, más preferiblemente alcoholes C1-C3, ya que extraen selectivamente los ácidos grasos. Entre los alcoholes, se prefiere el uso de metanol y etanol. Aunque el metanol es más tóxico que el etanol, el primero posee algunas ventajas sobre el segundo. El metanol, debido a su mayor polaridad, muestra una mayor afinidad por los ácidos grasos residuales, facilitando su eliminación.

30 Además de la elección del disolvente, otra variable a observar en este procedimiento es el efecto de la temperatura sobre la solubilidad de los ácidos grasos y del estólido en el disolvente.

35 El intervalo de temperatura ideal para este procedimiento es de 20°C a 30°C, ya que a temperaturas por debajo de 20°C la solubilidad de los ácidos grasos en metanol es inferior a 0,1g de ácido graso por 100g de metanol, lo que hace el procedimiento inviable. A temperaturas superiores a 30°C, el estólido se disuelve en el alcohol, formando una sola fase con el disolvente, lo que impide el uso del procedimiento.

40 Por lo tanto, la presente invención se refiere a un procedimiento continuo de extracción líquido-líquido que tiene por objeto eliminar los ácidos grasos libres residuales presentes en una carga de estólido, con el fin de reducir el índice total de acidez de la carga y por consiguiente aumentar su estabilidad a la oxidación, incluyendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

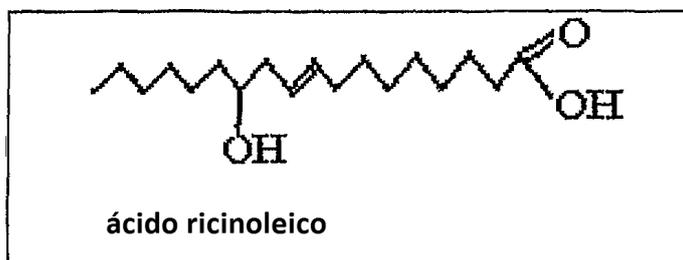
- 45 a) suministrar una carga para el procedimiento constituida por estóolidos y ácidos grasos libres residuales, en el que los ácidos grasos libres residuales están presentes en una concentración de 15% a 25% en peso de la carga;
 b) añadir un disolvente polar a la carga, en una cantidad suficiente para conseguir una relación de carga:alcohol de 3,5:1 a 4,5:1 (en peso) y agitar para mantener la mezcla de reacción sustancialmente homogénea, en un intervalo de temperatura de 20°C a 30°C;
 50 c) separar las fases: una primera fase que comprende el disolvente y los ácidos grasos extraídos, y una segunda fase que comprende el estólido y el disolvente;
 d) enviar la segunda fase a un alambique de vacío, funcionando a presiones en el intervalo de 350 mbar a 390 mbar y a temperaturas en el intervalo de 30°C a 60°C, para la recuperación del disolvente para su posterior reutilización en el procedimiento;
 55 e) recuperar el disolvente de la primera fase por destilación, para su posterior reutilización en el procedimiento.

60 El procedimiento se aplica preferiblemente a cargas que contienen estóolidos y ácidos grasos libres residuales en concentraciones en el intervalo de 15% a 25% en peso, lo que les da un TAN de 30 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g de carga.

Las cargas típicas para uso en el procedimiento comprenden estóolidos, sintetizados a partir de ácidos grasos de aceites vegetales, tales como aceite de soja, de girasol, de canola y de ricino, constituidos en su mayor parte por ácidos grasos insaturados.

65

En el caso del aceite de ricino, por ejemplo, del 80% al 87% de su composición es ácido ricinoleico.



5

Los ácidos grasos libres residuales que deben eliminarse en el procedimiento aquí descrito son por lo tanto ácidos grasos insaturados, que son solubles en metanol a temperatura ambiente (temperaturas cercanas a 25°C).

10 Para evitar un consumo excesivo del disolvente, debido al bajo valor de la constante de partición, es decir, a la pequeña diferencia de solubilidad del soluto (ácidos grasos) en ambos líquidos (estólido y alcohol), la extracción se lleva a cabo en modo continuo.

15 En modo continuo, el disolvente (alcohol) está permanentemente en contacto con la carga, lo que se consigue mediante la recirculación del disolvente. La recirculación hace posible utilizar el mismo volumen de disolvente para un mayor número de extracciones, aumentando así la eficacia de la separación.

20 La carga que contiene estólididos después del proceso de purificación posee un índice de acidez total de menos de 1 mg de KOH/g de carga y aunque los lubricantes minerales que se comercializan actualmente tienen una especificación que define un TAN máximo de 0,05 mg de KOH/g de muestra, la disminución significativa de los valores de TAN para estos estólididos, como se muestra en la Tabla 1 del Ejemplo 2, demuestra la eficacia del proceso de extracción aquí descrito.

25 Los ejemplos dados a continuación ilustran la purificación de cargas que contienen estólididos con impurezas de ácidos grasos mediante el proceso de extracción líquido-líquido y presentan datos comparativos sobre sus características como lubricantes con respecto a los lubricantes convencionales, sin tener un efecto limitativo sobre el alcance de la invención.

30 EJEMPLO 1

Se añadieron 90 gramos (90 g) de muestra de estólido con TAN = 40 mg de KOH/g de muestra a un extractor convencional que contenía 1L de metanol. Se pusieron 2L de metanol en un matraz de destilación y se calentaron a 64°C, promoviendo la destilación del alcohol. Después de la licuefacción del alcohol en el condensador, el alcohol se mezcló con el estólido en el extractor, disolviendo una parte de los ácidos grasos libres. Después de 5 horas, la mezcla de estólido-metanol se retiró del extractor y se sometió a destilación a presión reducida para eliminar el alcohol. La destilación se lleva a cabo a una presión de 37,3 kPa (373 mbar) y a una temperatura de 40°C. Después de la destilación, el índice de acidez del estólido es 0,7 mg de KOH/g de muestra.

40 EJEMPLO 2

Comparación entre las propiedades de los estólididos purificados y de los lubricantes minerales comercialmente disponibles.

45 La Tabla 1 muestra las propiedades fisicoquímicas correspondientes a los estólididos (TAN = 46 mg de KOH/g de muestra), estólididos purificados (TAN = 1,2 mg de KOH/g de muestra) y lubricantes minerales disponibles en el mercado (NL GI, NL GII y nafténicos), demostrando el aumento de la estabilidad a la oxidación obtenido por purificación del estólido mediante extracción líquido-líquido con metanol como disolvente.

50

55

ES 2 644 704 T3

TABLA 1					
	TAN (mg KOH/g)	vis@40°C(10 ⁻⁶ m ² /s) ¹	VI ²	PP ³ (°C)	Estabilidad ⁴ (min)
Estólido ⁵	46	26	192	-40	22
Estólido ⁶	1,2	46	241	-52	241
NLGI	<0,05	29	101	-6	180
NLGII	<0,05	30	110	-21	369
<i>Nafténico</i>	<0,05	20	30	-42	180
¹ Análisis de la viscosidad, realizado a 40°C; ² Índice de viscosidad calculado para los fluidos; ³ Punto de congelación; ⁴ Ensayo de estabilidad a la oxidación, realizado en bomba rotatoria, con 2% de aditivo biodegradable; ⁵ Estólido antes de la purificación; ⁶ Estólido después de la purificación.					

Estos resultados demuestran las ventajas del procedimiento de purificación de estólidos por extracción líquido-líquido, ya que conduce a un mayor valor de estabilidad a la oxidación del estólido a ser utilizado como lubricante, aumentando así el período de tiempo requerido entre los cambios programados para el lubricante en un sistema.

5

REIVINDICACIONES

- 5
1. Procedimiento de extracción líquido-líquido para la purificación de estólidos que comprende:
- 10 a) suministrar una carga para el procedimiento constituida por estólidos y ácidos grasos libres residuales, en la que los ácidos grasos libres residuales están presentes en una concentración de 15 a 25% en peso de carga;
- b) añadir un disolvente polar a la carga, en una cantidad suficiente para conseguir una relación de carga:alcohol de 3,5:1 a 4,5:1 (en peso) y agitar para mantener la mezcla de reacción sustancialmente homogénea, en un intervalo de temperatura de 20°C a 30°C;
- 15 c) separar las fases: una primera fase que comprende el disolvente y los ácidos grasos extraídos, y una segunda fase, que comprende el estólido y el disolvente;
- d) enviar la segunda fase a un alambique de vacío, funcionando a presiones en el intervalo de 350 mbar a 390 mbar y a temperaturas en el intervalo de 30°C a 60°C, para la recuperación del disolvente para su posterior reutilización en el procedimiento ;
- 20 e) recuperar el disolvente de la primera fase por destilación, para su posterior reutilización en el procedimiento.
- 25 2. Procedimiento según la Reivindicación 1, **caracterizado porque** la carga para el procedimiento tiene un índice de acidez total en el intervalo de 30 mg de KOH/g a 50 mg de KOH/g de carga.
- 30 3. Procedimiento según la Reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la carga comprende estólidos sintetizados a partir de aceites vegetales.
- 35 4. Procedimiento según la Reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado porque** la extracción se lleva a cabo en modo continuo.
- 40 5. Procedimiento según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado porque** el índice de acidez total de la carga después del procedimiento es inferior a 1 mg de KOH/g de carga.
- 45 6. Procedimiento según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado porque** el disolvente polar comprende uno o más alcoholes de bajo peso molecular, preferiblemente alcoholes C1-C4, más preferiblemente alcoholes C1-C3.
- 50 7. Procedimiento según la Reivindicación 6, **caracterizado porque** el alcohol de bajo peso molecular es metanol y/o etanol.
- 55 8. Procedimiento según cualquiera de las anteriores Reivindicaciones, **caracterizado porque** el disolvente polar se añade a la carga en una cantidad suficiente para conseguir una relación de carga:alcohol de aproximadamente 4:1.