

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 573**

51 Int. Cl.:

**C10L 11/02** (2006.01)

**C10L 1/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.12.2007 PCT/US2007/026410**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2009 WO09085033**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2007 E 07868087 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2234994**

54 Título: **Mezclas de éster butílico de ácido graso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.02.2018**

73 Titular/es:  
**CIBUS EUROPE B.V. (100.0%)**  
**Goessestraatweg 19**  
**4421 Ad Kapelle, NL**

72 Inventor/es:  
**KNUTH, MARK, E.;**  
**BEETHAM, PETER, R.;**  
**WALKER, KEITH, A. y**  
**KUEBITZ, BERNHARD, D.**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 653 573 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

## Mezclas de éster butílico de ácido graso

Los aceites vegetales se vienen utilizando como combustibles alternativos y materiales de alimentación para la producción de biodiésel. Generalmente, los aceites utilizados se extraen de las plantas que crecen en grandes extensiones de una región en particular. Así pues, el aceite de soja reviste interés como fuente de biodiésel en los Estados Unidos, mientras que el aceite de colza reviste interés en los países europeos; y en los países con climas tropicales se utiliza el aceite de coco y de palma (Knothe y col., publicado on-line en [www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19961201\\_gen-162.pdf](http://www.biodiesel.org/resources/reportsdatabase/reports/gen/19961201_gen-162.pdf)).

Geller y col. (Transactions of the American Society of Agricultural Engineers 42:859-862, 1999) desvelan una composición de triglicéridos que simula el aceite de VS-320, un mutante de *Cuphea viscosissima*. El "análogo simulado de aceite VS-320 desvelado en Geller tiene una composición de triglicéridos de 4,2 % C6:0; 40,20 % C8:0; 36,90 % C10:0; 4,80 % C12:0; 6,80 % C14:0; 3,33 % C16:0; 0,00 % C18:0; 1,37 % C18:1; 2,05 % C18:2; y 0,00 % C18:3 (véase Tabla 1). Geller y col., (1999) concluyen que "este modelo indica que un aumento del contenido C8:0 de los aceites vegetales combinado con la posterior reducción de triglicéridos de cadena media y larga puede tener como resultado un combustible diésel alternativo de mejor rendimiento y más eficiente.

Stournas, y col., (JACOS, 1995, 72:433-437) desvela características de diversos aceites como combustibles y afirma que "dada la repetición a  $\pm 3$  °C de las determinaciones del punto de fluidez, la mayoría de los componentes añadidos no parecen afectar al punto de fluidez de -12 °C del combustible base en un grado significativo. Las excepciones principales son los alcoholes grasos saturados con C<sub>12</sub> y cadenas de alquilo más largas, que aumentan el punto de fluidez sustancialmente; se observaron asimismo efectos negativos menores con algunos ésteres de cadena más larga. Cabe afirmar que la presencia de los enlaces dobles en todos los derivados de oleato mejora claramente su comportamiento de flujo en frío en comparación con los estearatos correspondientes" y "cuando se tienen en cuenta tanto la calidad de encendido como el comportamiento de flujo en frío, las dimetil aminas terciarias presentan el mejor comportamiento; sin embargo, las amidas terciarias también presentan interesantes perspectivas, ya que su preparación a partir de glicéridos de aceites vegetales naturales puede ser mucho más sencilla que la de las aminas, tal como lo demuestran algunos recientes estudios."

Mittelbach (Bioresource Technology, 1996, 56:7-11) explica especificaciones y control de calidad de un combustible diésel derivado de aceites vegetales y afirma que "un parámetro que aún no se ha incluido en las normas austriacas para éster metílico de colza, pero que puede ser necesario a la hora de definir normas generales para ésteres metílicos de ácido graso es el índice de yodo, que describe el contenido de ácidos grasos insaturados y únicamente depende del origen del aceite vegetal. En Alemania, se define un valor 115, que corresponde al aceite de colza, pero que excluiría diferentes tipos de aceite, como el aceite de girasol y el aceite de soja. Una limitación de los aceites grasos insaturados puede ser necesaria por el hecho de que el calentamiento de ácidos grasos insaturados superiores tiene como resultado la polimerización de glicéridos. Esto puede llevar a la formación de depósitos o el deterioro del aceite lubricante. Este efecto aumenta con el número de enlaces dobles en la cadena de ácido graso. Por lo tanto, parece ser mejor limitar el contenido de los ácidos grasos insaturados superiores, como ácido linoléico, que limitar el grado de insaturación con el índice de yodo."

Graboski (Prog. Energy Combustion Sci., 1998, 24:125-164) explica "los estados de los combustibles diésel derivados de grasas y aceites en lo que se refiere a las propiedades del combustible, el rendimiento del motor y las emisiones" y los estados "que reducen la longitud de cadena y/o aumentan la ramificación de cadena podrían mejorar las propiedades de flujo en frío del combustible. La longitud de cadena y el grado de ramificación podría ser alterado a través de enfoques de cultivo de la planta o ingeniería genética, así como a través de tratamientos químicos del biodiésel para escindir ciertos enlaces dobles o formar isómeros ramificados. En la práctica, se ha investigado muy poco en el área del tratamiento químico. Las propiedades de flujo en frío de los combustibles de biodiésel es claramente un campo que requiere una considerable investigación."

Goodrum y col., (Bioresource Technology, 1996, 56:55-60) explica "las propiedades físicas de triglicéridos de bajo peso molecular para el desarrollo de modelos de combustibles de biodiésel" y afirma que "los aceites que contienen significativas fracciones de triglicéridos de bajo peso molecular podrían ser adecuados para el uso directo como expansores de combustible. De hecho, el material de alimentación de la especie *Cuphea* (Graham, 1989), contiene aceites compuestos predominantemente de estos triglicéridos (en particular tricaprilina y tricaprina). Las tecnologías de transferencia de ADN modernas podrían proporcionar la transferencia de genes que controlan la síntesis de triglicéridos de bajo peso molecular a partir de especies como *Cuphea* en otros cultivos de semilla oleaginosa perfectamente asentados. Las composiciones de aceite podrían modificarse genéticamente por tanto para obtener las propiedades del biodiésel óptimas deseadas."

Knothe (Fuel Processing Technology, 2005, 86:1059-1070) afirma que "los compuestos grasos saturados tienen puntos de fusión significativamente superiores que los compuestos grasos insaturados (Tabla 1) y mezclados cristalizan a una mayor temperatura que los insaturados. Estos combustibles de biodiésel derivados de grasas o de aceites con cantidades significativas de compuestos grasos saturados presentarán puntos de turbidez y de fluidez superiores."

Kinney y col., (Fuel Processing Technology, 2005, 86:1137-1147) explica cuestiones relativas a la modificación de aceite de soja para potenciar el rendimiento de mezclas de biodiésel. En este artículo se hace referencia a las mezclas desveladas en Geller y col., 1999 y se afirma que "dado que el punto de fusión del biodiésel derivado de estos ácidos grasos de cadena corta es bastante alto, podrían ser necesarias etapas adicionales de winterización para mejorar las propiedades de fluido en frío." Kinney y col. afirman también que "las alteraciones del perfil del ácido graso que aumentan el contenido en ácidos grasos saturados aumentarán la estabilidad oxidativa pero empeorarán el flujo en frío... la presencia de enlaces dobles en los ácidos grasos reducirá el índice de cetano, y por tanto, las estrategias para desplazar los grupos grasos de un aceite vegetal hacia fracciones saturadas mejorarán la calidad de encendido del biodiésel derivado, pero como en el caso de la estabilidad oxidativa pueden comprometer las propiedades de flujo en frío.

En la patente estadounidense No. 4.364.743 ("la patente '743 ") se desvela que "un combustible sintético de ésteres de ácido graso [que] proporciona una nueva fuente de energía cuando se quema en solitario o en combinación con otros combustibles conocidos" y que "los ésteres se preparan preferentemente a través de una reacción de transesterificación utilizando diversos aceites como aceite de soja, aceite de palma, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de oiticica, aceite tung, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de perilla, aceite de colza, aceite de girasol, manteca, sebo, aceite de pescado, tocino, lípidos de animales marinos y terrestres y lípidos de fuentes vegetales."

La patente estadounidense No. 5.389.113 ("la patente '113 ") desvela "mezclas que contienen a) de 58 a 95 % en peso de al menos un éster con un índice de yodo de 50 a 150 derivado de ácidos grasos que contienen de 12 a 22 átomos de carbono y alcoholes alifáticos inferiores que contienen de 1 a 4 átomos de carbono, b) de 4 a 40 % en peso de al menos un éster de ácidos grasos que contienen de 6 a 14 átomos de carbono y alcoholes alifáticos inferiores que contienen de 1 a 4 átomos de carbono y c) de 0,1 a 2 % en peso de al menos un éster polimérico."

La publicación de solicitud de patente estadounidense No. 2006026963 desvela "construcciones de ácido nucleico y procedimientos para producir composiciones de aceite de semilla alterado" y señala "un procedimiento para potenciar el contenido en ácido oleico y reducir el contenido en ácidos grasos saturados en una semilla vegetal que comprende i) acortar la longitud de una primera secuencia FAD2 heteróloga hasta que la cantidad de supresión de gen FAD2 de una planta transformada con la primera secuencia FAD2 heteróloga se reduce al menos parcialmente en relación con la cantidad de supresión de gen FAD2 en una célula vegetal que comprende un trasfondo genético similar y una secuencia FAD2 heteróloga, en la que la segunda secuencia FAD2 heteróloga consiste en más secuencias FAD2 endógenas que la primera secuencia FAD heteróloga; ii) expresión de una secuencia FATB heteróloga capaz de reducir al menos parcialmente la expresión del gen FATB en una célula vegetal en relación con la supresión de FATB en una célula vegetal con un trasfondo genético similar pero sin la secuencia FATB heteróloga; iii) cultivo de una planta que comprende un genoma con la primera secuencia FAD2 heteróloga y la secuencia FATB heteróloga; y iv) cultivo de una planta que produce semillas con un menor contenido en ácido graso saturado en relación con la semilla de una planta que tiene un trasfondo genético similar pero que carece de la primera secuencia FAD2 heteróloga y la secuencia FATB heteróloga. "

El documento WO 2008/002643 (publicado el 3 de enero de 2008) se refiere a una mezcla de ácidos grasos que comprenden de 80 % a 100 % de ácidos grasos saturados que tienen 8-12 carbonos y ácidos grasos monoinsaturados que tienen 12-18 carbonos; de 5 % a 80 % de ácido caprílico (C8:0) y ácido cáprico (C10:0), y menos de 20 % de ácido láurico (C12:0); en la que los ácidos grasos monoinsaturados representan del 5 % al 95 % en peso de la mezcla; y la mezcla comprende menos de 20 % de ácidos grasos poliinsaturados y ácidos grasos saturados que tienen más de 12 carbonos. Los ácidos grasos se pueden convertir en ésteres alquílicos de ácido graso.

Phippen, W.B., y col., "Total seed oil y fatty acid methyl ester contents of Cuphea accessions" (Industrial Crops y Products, Elsevier, NL, Vol. 24, No. 1, páginas 52-59, 1 de julio, 2006), determina que los ácidos grasos se pueden convertir en ésteres alquílicos de ácidos grasos, determinación por cromatografía de gases según la cual se convierten triglicéridos en ésteres metílicos.

### **Sumario de la invención**

El objeto de la presente invención es una mezcla de ácidos grasos tal como se define en la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferentes de la misma. Otro objeto de la invención es una mezcla de biodiésel tal como se define en la reivindicación 12, mezcla que comprende la mezcla de ácidos grasos de acuerdo con la presente invención y un diésel de petróleo.

El autor de la solicitud ha determinado que las mezclas de aceites vegetales se pueden seleccionar para que la mezcla presente las propiedades deseables para su uso como combustibles alternativos o como material de alimentación en la producción de un biodiésel. Por ejemplo, dichas mezclas se pueden seleccionar para que, cuando se utilicen como combustible en un clima frío, la mezcla tenga menos probabilidades de congelarse. Asimismo, es posible seleccionar las mezclas para que la mezcla sea estable a temperaturas más altas. Asimismo, es posible seleccionar las mezclas para conseguir las propiedades de encendido deseables cuando se emplean como combustible en un vehículo. Más adelante se describen algunos ejemplos en particular de las características de las

mezclas de ácidos grasos de la invención. Debe entenderse que las mezclas de ácidos grasos dentro de la invención pueden tener cualquier combinación de características descritas en las realizaciones expuestas a continuación. En particular, los autores de la invención han determinado que ciertas mezclas de ácidos grasos tienen sorprendentemente propiedades beneficiosas para la producción de biocombustibles. Por ejemplo, los autores de la invención han encontrado que equilibrios concretos de ácidos grasos de cadena media y ácidos grasos monoinsaturados pueden tener sorprendentemente propiedades beneficiosas, como por ejemplo, en lo que se refiere a su capacidad en tiempo meteorológico frío. En ciertas realizaciones de las mezclas de ácidos grasos que tienen cantidades equilibradas de ácidos grasos de cadena media (por ejemplo, C8, C10 y C12) y ácidos grasos monoinsaturados (preferentemente C16:1 y C18:1), los autores de la invención han encontrado que la presencia de C16:0 y C18:0 puede tener efectos particularmente desfavorables en las propiedades de flujo en frío y por tanto, menores niveles de C16:0 y C18:0 en un biodiésel pueden ser beneficioso para su capacidad en tiempo meteorológico frío; y que C14:0, C18:2, C18:3, C20, C22 y C24 puede afectar negativamente en las propiedades de flujo en frío; por lo tanto, la reducción de estos ácidos grasos en un biodiésel también puede ser beneficiosa. Se ha descubierto actualmente que ciertos ésteres alquílicos de aceites, mezclas de aceites y mezclas de ácidos grasos tienen efectos particularmente favorables sobre las propiedades de flujo en frío, mientras que otros ésteres alquílicos son menos beneficiosos.

El término "aceite", tal como se utiliza en el presente documento se refiere a una sustancia compuesta principalmente de triglicéridos de ácidos grasos. Los aceites vegetales se pueden extraer de diferentes partes de la planta, incluyendo las semillas, los frutos o las hojas de las plantas. Generalmente son líquidos a temperatura ambiente. En algunas realizaciones, los aceites se derivan de canola, colza, palma, semilla de palma, coco, tucum, girasol, cártamo, oliva, macadamia, babassu, ricino, cacahuete, algodón, linaza, corozo y jatropha. En otras realizaciones, los aceites se pueden derivar de una planta modificada genéticamente.

Los triglicéridos son el principal constituyente de los aceites vegetales y las grasas animales. Los triglicéridos pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. Un triglicérido, también denominado triacilglicerol (TAG) es un compuesto químico formado a partir de una molécula de glicerol y tres ácidos grasos. El glicerol es un alcohol trihidroxílico (que contiene tres grupos hidroxilo) que se combina con hasta tres ácidos grasos para formar monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, cuando se combina con uno, dos o tres ácidos grasos, respectivamente. Los monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos se clasifican como ésteres, que son compuestos creados por reacción entre ácidos y alcoholes que liberan agua como subproducto. Los ácidos grasos pueden combinarse con cualquiera de los tres grupos hidroxilo para formar una unión éster y crear una gran diversidad de compuestos. Asimismo, los ácidos grasos que tienen diferentes longitudes se pueden combinar con una molécula de glicerol individual. Por lo tanto, el diglicérido o triglicérido resultante puede comprender diferentes ácidos grasos dentro de la misma molécula triglicérido.

Los ácidos grasos se componen de carbono, hidrógeno y oxígeno dispuestos como cadena principal de carbonos con un grupo carboxilo en cada extremo. Los ácidos grasos pueden ser ácidos grasos saturados (AGS) y no tienen enlaces dobles carbono-carbono, monoinsaturados (AGMI), y tienen un enlace doble carbono-carbono, o ácidos grasos poliinsaturados (AGPI) y tienen más de un enlace doble carbono-carbono. El número de carbonos en la cadena de ácidos grasos y la cantidad de enlaces dobles carbono-carbono se expresa normalmente como "número de carbonos: número de enlaces dobles carbono-carbono." Por ejemplo, ácido oleico, que tiene 18 carbonos y un enlace doble, se puede expresar como "C18:1" o "18:1."

"Ácidos grasos de cadena media", tal como se utiliza en el presente documento se refiere a ácidos grasos de 6 a 14 carbonos, preferentemente de 8 a 12 carbonos.

"Ácidos grasos de cadena larga" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a ácidos grasos que contienen más de 14 carbonos, o más de 16 carbonos o incluso más de 18 carbonos.

En uno de sus aspectos, se proporcionan mezclas de ácidos grasos.

En ciertas realizaciones preferentes de las mezclas de ácidos grasos que proporciona el presente documento, el ácido láurico representa del 6 % al 20 % de la mezcla; más preferentemente del 6 % al 10 % de la mezcla.

En ciertas realizaciones preferentes de las mezclas de ácidos grasos que proporciona el presente documento, el ácido caprílico (C8:0), el ácido cáprico (C10:0) y el ácido láurico (C12:0) representan entre 20 % y 40 % de la mezcla; o entre 20 % y 30 % de la mezcla; o entre 30 % y 40 % de la mezcla; o entre 25 % y 35 % de la mezcla. En otras realizaciones determinadas de la mezclas de ácidos grasos proporcionados en el presente documento, el ácido caprílico (C8:0), el ácido cáprico (C10:0) y el ácido láurico (C12:0) representan entre 60 % y 85 % de la mezcla o entre 60 % y 70 % de la mezcla o entre 70 % y 85 % de la mezcla o entre 65 % y 75 % de la mezcla. En otras realizaciones de las mezclas de ácidos grasos proporcionados en el presente documento, el ácido caprílico (C8:0), el ácido cáprico (C10:0) y el ácido láurico (C12:0) representan entre 40 % y 60 % de la mezcla o entre 40 % y 50 % de la mezcla o entre 50 % y 60 % de la mezcla o entre 45 % y 55 % de la mezcla.

En algunas realizaciones preferentes de la mezcla de ácidos grasos proporcionada en el presente documento, los ácidos grasos monoinsaturados representan más de 10 %, o más de 15 %, o más de 20 %, o más de 25 %, o más

de 30 %; o más de 35 %; o más de 40 %; o más de 45; o más de 50 %; o más de 60 %; o más de 65 % ; o más de 70 %; o más de 80 %; o más de 85 % de la mezcla.

5 En ciertas realizaciones preferentes de la mezcla de ácidos grasos proporcionada en el presente documento, el ácido oleico (C18:1) y el ácido palmitoleico (16:1) representan entre 20 % y 85 % de la mezcla; o entre 20 % y 40 % de la mezcla; o entre 20 % y 30 % de la mezcla; o entre 30 % y 40 % de la mezcla; o entre 25 % y 35 % de la mezcla; o entre 40 % y 60 % de la mezcla; o entre 35 % y 55 % de la mezcla; o entre 55 % y 65 % de la mezcla; o entre 60 % y 85 % de la mezcla; o entre 60 % y 70 % de la mezcla; o entre 70 % y 85 % de la mezcla; o entre 65 % y 75 % de la mezcla.

10 En algunas realizaciones preferentes de la mezcla de ácidos grasos proporcionada en el presente documento, el ácido caprílico (C8:0), el ácido cáprico (C10:0), el ácido láurico (C12:0), el ácido oleico (C18:1) y el ácido palmitoleico (16:1) juntos representan más de 50 % de la mezcla; o más de 55 % de la mezcla; o más de 60 % de la mezcla; o más de 65 % de la mezcla; o más de 70 % de la mezcla; o más de 75 % de la mezcla; o más de 80 % de la mezcla; o más de 85 % de la mezcla; o más de 90 % de la mezcla.

15 En algunas realizaciones preferentes de la mezcla de ácidos grasos proporcionada en el presente documento, el ácido esteárico (18:0) y al ácido palmítico (16:0) juntos representan menos de 25 % de la mezcla; más preferentemente menos de 15 % de la mezcla; más preferentemente menos de 10 % de la mezcla; más preferentemente menos de 8 % de la mezcla; más preferentemente menos de 6 % de la mezcla; más preferentemente menos de 5 % de la mezcla; más preferentemente menos de 4 % de la mezcla; más preferentemente menos de 3 % de la mezcla; más preferentemente menos de 2 % de la mezcla; o menos de 1 % de la mezcla; o menos de 0,5 % de la mezcla; o en algunas realizaciones preferentes la mezcla de ácidos grasos está sustancialmente desprovista de ácido esteárico (18:0) y palmítico (16:0).

20 En algunas realizaciones preferentes de la mezcla de ácidos grasos proporcionada en el presente documento, ácido mirístico (14:0) representa menos de 25 % de la mezcla; más preferentemente menos de 15 % de la mezcla; más preferentemente menos de 10 % de la mezcla; más preferentemente menos de 8 % de la mezcla; más preferentemente menos de 6 % de la mezcla; más preferentemente menos de 5 % de la mezcla; más preferentemente menos de 4 % de la mezcla; más preferentemente menos de 3 % de la mezcla; más preferentemente menos de 2 % de la mezcla; o menos de 1 % de la mezcla; o menos de 0,5 % de la mezcla; o en algunas realizaciones preferentes, la mezcla de ácidos grasos está sustancialmente desprovista de ácido mirístico (14:0).

25 De acuerdo con la presente invención, el ácido linoléico (18:2) y el ácido linolénico (18:3) juntos representan menos de 3 % de la mezcla; preferentemente menos de 2 % de la mezcla; o menos de 1 % de la mezcla; o menos de 0,5 % de la mezcla; o en algunas realizaciones preferentes, la mezcla de ácidos grasos está sustancialmente desprovista de ácido linoléico (18:2) y ácido linolénico (18:3).

30 En algunas realizaciones preferentes de la mezclas de ácidos grasos proporcionados en el presente documento, el ácido araquídico (C20:0), el ácido behénico (C22:0) y el ácido lignocérico (C24:0) juntos representan menos de 25 % de la mezcla; más preferentemente menos de 15 % de la mezcla; más preferentemente menos de 10 % de la mezcla; más preferentemente menos de 8 % de la mezcla; más preferentemente menos de 6 % de la mezcla; más preferentemente menos de 5 % de la mezcla; más preferentemente menos de 4 % de la mezcla; más preferentemente menos de 3 % de la mezcla; más preferentemente menos de 2 % de la mezcla; o menos de 1 % de la mezcla; o menos de 0,5 % de la mezcla; o en algunas realizaciones preferentes, la mezcla de ácidos grasos está sustancialmente desprovista de ácido araquídico (C20:0), ácido behénico (C22:0) y ácido lignocérico (C24:0).

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona una mezcla de ácidos grasos que tiene 8-12 carbonos y los ácidos grasos monoinsaturados que tienen 12-18 carbonos representan entre 80 % y 100 % de la mezcla, el ácido caprílico (C8:0) y el ácido cáprico (C10:0) representan entre 5 % y 80 % de la mezcla, el ácido láurico representa menos de 20 % de la mezcla, los ácidos grasos monoinsaturados que tienen 12-18 carbonos representan de 5 % a 95 % en peso de la mezcla, ácidos grasos poliinsaturados y los ácidos grasos saturados que tiene más de 12 carbonos juntos representan menos de 20 % de la mezcla y el ácido linoléico (18:2) y el ácido linolénico (18:3) juntos representan menos de 3 % en peso de la mezcla. Los ácidos grasos son ácidos esterificados con alquilo y los ácidos grasos esterificados con alquilo son ésteres n-butílicos.

40 En ciertas realizaciones preferentes de la mezcla mencionada de ácidos grasos, el ácido caprílico (C8:0), el ácido cáprico (C10:0) y el ácido láurico (C12:0) juntos representan de 20 % a 40 % de la mezcla; preferentemente el ácido láurico (C12:0) comprende de 6 % a 20 % de la mezcla, más preferentemente el ácido láurico (C12:0) comprende de 6 a 10 % de la mezcla; y el ácido oleico (C18:1) y el ácido palmitoleico (16:1) juntos representan de 50 % a 85 % de la mezcla. En otras realizaciones preferentes de la mezcla mencionada, el ácido caprílico (C8:0), el ácido cáprico (C10:0) y el ácido láurico (C12:0) juntos representan de 60 % a 85 % de la mezcla; preferentemente el ácido láurico (C12:0) comprende de 6 % a 20 % de la mezcla, más preferentemente el ácido láurico (C12:0) comprende de 6 a 10 % de la mezcla; y el ácido oleico (C18:1) y el ácido palmitoleico (16:1) juntos representan de 20 % a 40 % de la mezcla.

De acuerdo con la presente invención, las mezclas de los ácidos grasos se convierten en ésteres alquílicos de ácido graso en los que los ésteres alquílicos son ésteres n-butílicos.

Los ácidos grasos pueden derivarse de aceites o mezclas de aceites, los aceites pueden ser aceites vegetales o grasas animales. En realizaciones preferentes, el aceite se selecciona del grupo que consiste en aceite de canola, colza, aceite de palma, semilla de palma, coco, tucum, girasol, cártamo, *Cuphea*, oliva, macadamia, bassau, ricino, cacahuete, algodón, linaza, corozo y jatropha. Los aceites se pueden derivar de una planta modificada genéticamente. El aceite se puede derivar de una planta modificada genéticamente en la que la planta ha sido modificada para producir y aumentar la cantidad de ácidos grasos de cadena media en comparación con la planta nativa. Asimismo, se pueden mezclar uno o más aceites de una planta o plantas nativas con uno o más aceites obtenidos de plantas genéticamente modificadas.

En algunas realizaciones de las mezclas de ácidos grasos de la invención, la mezcla de ácidos grasos es útil como combustible para alimentar un motor de combustión interna. En otras realizaciones, la mezcla de ácidos grasos se utiliza como material de alimentación en la preparación de un aditivo de combustible, un fluido funcional, un depresor del punto de congelación, un biodiésel, un combustible de aviación, un aceite para calefacción doméstica o un sustituto de queroseno.

Los aceites, las mezclas de ácidos grasos proporcionados en el presente documento se esterifican con alquilo para formar ésteres n-butílicos.

En otras realizaciones de los aspectos mencionados de la invención, las mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso tienen un punto de fusión inferior o igual a 0°C, preferentemente inferior o igual a -10°C, preferentemente inferior o igual a -15°C, preferentemente inferior o igual a -20°C, o preferentemente inferior o igual a -25°C.

En otras realizaciones de los aspectos mencionados de la invención, las mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso tienen un punto de turbidez inferior o igual a 0°C, preferentemente inferior o igual a -10°C, preferentemente inferior o igual a -15°C, preferentemente inferior o igual a -20°C, o preferentemente inferior o igual a -25°C.

En otras realizaciones de los aspectos mencionados de la invención, las mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso tienen un punto de fluidez inferior o igual a 0°C, preferentemente inferior o igual a -10°C, preferentemente inferior o igual a -15°C, preferentemente inferior o igual a -20°C, o preferentemente inferior o igual a -25°C.

En algunas realizaciones de los aspectos mencionados de la invención, las mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso son adecuadas para su uso como combustible en un motor de combustión interna, como aditivo de combustible, fluido funcional, depresor del punto de congelación, aceite de calefacción doméstica, combustible para aviones o aviación o sustituto de queroseno.

La expresión "adecuado para su uso en un motor de combustión interna" se refiere a las propiedades de un combustible que permiten su uso para alimentar un motor de combustión interna. En algunas realizaciones, un combustible adecuado tiene un índice de cetano de 40-100; 40-80; o preferentemente 40-70; o preferentemente 40-60; o preferentemente 40-55; o preferentemente 40-50. En otras realizaciones, un combustible adecuado tiene un índice de yodo de 20-130; preferentemente 40-100; preferentemente 20-50, o preferentemente 10-20. En otras realizaciones, un combustible adecuado tiene un punto de fusión inferior o igual a 0°C, preferentemente inferior o igual a -10°C, preferentemente inferior o igual a -15°C, preferentemente inferior o igual a -20°C, o preferentemente inferior o igual a -25°C. En otras realizaciones más, un combustible adecuado tiene un punto de turbidez inferior o igual a 0°C, preferentemente inferior o igual a -10°C, preferentemente inferior o igual a -15°C, preferentemente inferior o igual a -20°C, o preferentemente inferior o igual a -25°C. En otras realizaciones más aún, un combustible adecuado tiene un punto de fluidez inferior o igual a 0°C, preferentemente inferior o igual a -10°C, preferentemente inferior o igual a -15°C, preferentemente inferior o igual a -20°C, o preferentemente inferior o igual a -25°C.

En otras realizaciones del aspecto de la invención mencionado, las mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso se utilizan como biodiésel y se mezclan con diésel de base petróleo para formar una mezcla de biodiésel para su uso como combustible. En realizaciones en particular, el biodiésel comprende 1 %, 2 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 40 %, 50 %, o incluso 75 % de la mezcla de biodiésel, siendo el resto diésel a base de petróleo. La Asociación Americana de Prueba de Materiales (ASTM) clasifica dos tipos de combustibles diésel, combustible diésel, No. 1 combustible diésel y No. 2 combustible diésel. En realizaciones en particular, el biodiésel se mezcla con combustible diésel No. 1, combustible diésel No. 2 o se mezcla con una mezcla de diésel No. 1 y No. 2.

Se desvela asimismo un procedimiento para predecir un punto de fusión teórico de una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso. Dicho procedimiento computa la suma del producto de: el porcentaje (p/p) de un éster metílico de ácido graso individual (X), el punto de fusión para dicho éster (MP<sub>x</sub>) y un factor (F<sub>x</sub>) para cada EM de ácido graso contenido en la mezcla. Por lo tanto, existe un término para cada éster metílico que corresponde por ejemplo a (X\*MP<sub>x</sub>\*F<sub>x</sub>). Las definiciones numéricas de los puntos de fusión y los factores utilizados en el procedimiento pueden variar y, con todo, producen un valor intermedio válido. El término "factor", tal como se utiliza en el presente documento, se refiere a un valor constante que corresponde a un éster metílico de ácido graso. El factor se multiplica con el porcentaje del contenido para ese EM de ácido graso y el punto de fusión para ese EM de ácido graso para producir un término para dicho EM de ácido graso que se utiliza en el procedimiento. Por ejemplo, el

punto de fusión individual puede variar más menos 2 °C, o 5°C, o incluso 10°C y los factores individuales pueden variar en un 5 % o 10 % o incluso 20 % y seguir produciendo una temperatura de fusión prevista válida para la mezcla.

5 Se desvela asimismo un procedimiento para producir el punto de fusión de una mezcla en el que el punto de fusión previsto,  $P_{Tm}$  se computa del siguiente modo:

$$PTm = [(A*MP_A*F_A) + (B*MP_B*F_B) + (C*MP_C*F_C) + (D*MP_D*F_D) + (E*MP_E*F_E) + (F*MP_F*F_F) + (G*MP_G*F_G) + (H*MP_H*F_H) + (I*MP_I*F_I) + (J*MP_J*F_J) + (K*MP_K*F_K) + (L*MP_L*F_L) + (M*MP_M*F_M)] * (0,01),$$

en la que:

- 10 A es el porcentaje (p/p) EM caproico (6:0) en la mezcla;  
 B es el porcentaje (p/p) EM caprílico (8:0) en la mezcla;  
 C es el porcentaje (p/p) EM cáprico (10:0) en la mezcla;  
 D es el porcentaje (p/p) EM láurico (12:0) en la mezcla;  
 E es el porcentaje (p/p) EM mirístico (14:0) en la mezcla;  
 15 F es el porcentaje (p/p) EM palmítico (16:0) en la mezcla;  
 G es el porcentaje (p/p) EM esteárico (18:0) en la mezcla;  
 H es el porcentaje (p/p) EM oleico (18:1) en la mezcla;  
 I es el porcentaje (p/p) EM linoléico (18:2) en la mezcla;  
 J es el porcentaje (p/p) EM linolénico (18:3) en la mezcla;  
 20 K es el porcentaje (p/p) EM araquídico (20:0) en la mezcla;  
 L es el porcentaje (p/p) EM behénico (22:0) en la mezcla;  
 M es el porcentaje (p/p) EM lignocérico (24:0) en la mezcla;  
 $PF_A$  es de -81°C a -61 °C inclusive;  
 $PF_B$  es de -50°C a -30 °C inclusive;  
 25  $PF_C$  es de -28°C a -8 °C inclusive;  
 $PF_D$  es de -5°C a 15 °C inclusive;  
 $PF_E$  es de 9°C a 29 °C inclusive;  
 $PF_F$  es de 21°C a 41 °C inclusive;  
 $PF_G$  es de 28°C a 48 °C inclusive;  
 30  $PF_H$  es de -30°C a -10 °C inclusive;  
 $PF_I$  es de -45°C a -25 °C inclusive;  
 $PF_J$  es de -67°C a -47 °C inclusive;  
 $PF_K$  es de 45°C a 65 °C inclusive;  
 $PF_L$  es de 43°C a 63 °C inclusive;  
 35  $PF_M$  es de 48°C a 68 °C inclusive;  
 $F_A$  es de 8 a 12 inclusive;  
 $F_B$  es de 3,5 a 5,5 inclusive;  
 $F_C$  es de 1,0 a 1,4 inclusive;  
 $F_D$  es de 0,8 a 1,2 inclusive;  
 40  $F_E$  es de 0,5 a 0,7 inclusive;  
 $F_F$  es de 1,1 a 1,6 inclusive;  
 $F_G$  es de 1,8 a 2,6 inclusive;  
 $F_H$  es de 0,9 a 1,3 inclusive;  
 $F_I$  es de 0,5 a 0,8 inclusive;  
 45  $F_J$  es de 0,15 a 0,25 inclusive;  
 $F_K$  es de 8 a 12 inclusive;  
 $F_L$  es de 1,6 a 2,4 inclusive; and  
 $F_M$  es de 1,6 a 2,4 inclusive.

El punto de fusión previsto se puede computar del siguiente modo:

50  $P_{Tm} = [A(-71,0)(10,0) + B(-40,0)(4,5) + C(-18,0)(1,2) + D(5,2)(1,0) + E(19,0)(0,60) + F(30,7)(1,35) + G(37,8)(2,15) + (-19,9)(1,10) + I(-35,0)(0,65) + J(-57)(0,2) + K(54,5)(10,0) + L(53,0)(2,0) + M(57,4)(2,0)] * (0,01).$

y A a M son como se han definido.

- 5 El algoritmo se puede utilizar para identificar mezclas de ésteres metílicos de ácido graso que son adecuadas para su uso como biodiésel en las que el punto de fusión previsto de la mezcla se computa y se compara con un valor límite. El "valor límite" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a un punto de fusión deseado, en el que las mezclas que tienen un  $P_{Tm}$  inferior o igual al punto de fusión deseado son adecuadas para su uso como biodiésel. El valor límite puede ser 0°C, preferentemente -5°C, preferentemente -10°C, preferentemente -15°C, preferentemente -20°C, preferentemente 0°C, o preferentemente -20°C.
- 10 El término "porcentaje en peso", tal como se utiliza en el presente documento se refiere a la cantidad de un componente en una mezcla o combinación. En general, se refiere a gramos de un componente por cada 100 gramos de una mezcla. Por ejemplo, una mezcla que tiene "10 % de un compuesto X en peso" se refiere a 10 gramos del compuesto X por cada 100 gramos de la mezcla.
- El término "biodiésel" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a un combustible derivado de un aceite vegetal o una grasa animal. En general, un biodiésel se compone principalmente de ésteres alquílicos de ácido graso. Preferentemente, un biodiésel es adecuado para su uso en un motor de combustión interna.
- 15 El término "mezcla de biodiésel" se refiere a un combustible que es una mezcla de un biodiésel y otro combustible. En general, los biodiésel se mezclan con combustible de base petróleo (es decir, petrodiésel). Las mezclas de biodiésel se denominan BXX. "XX" indica la cantidad de biodiésel en la mezcla. B100 es 100 % biodiésel o biodiésel "neto". Una mezcla B20, por ejemplo es una mezcla volumétrica de 20 % de biodiésel con un 80 % de petrodiésel.
- 20 El término "combustible" se refiere a una sustancia que se quema para dar calor o energía. Entre los ejemplos se incluyen líquidos como gasolina, aceite para calefacción doméstica, combustible para aviones, queroseno, diésel, biodiésel, aceite vegetal y mezclas de biodiésel. Se pueden utilizar algunos combustibles como, por ejemplo, gasolina, diésel, biodiésel, aceite vegetal o mezclas de biodiésel para alimentar un motor de combustión interna.
- La frase "planta genéticamente modificada" se refiere a una planta transgénica o una planta genéticamente alterada.
- 25 La expresión "planta nativa", tal como se utiliza en el presente documento se refiere a una planta que no está genéticamente modificada (es decir, no es transgénica ni genéticamente alterada). Entre las plantas nativas se incluyen plantas de tipo silvestre, así como plantas que se han cultivado de forma selectiva para obtener características en particular.
- La expresión "planta transgénica" se refiere a una planta que tiene un gen de otra especie vegetal o una especie no vegetal. Se puede hacer referencia a dicho gen como "transgen".
- 30 La expresión "planta genéticamente alterada" se refiere a una planta que tiene una o más modificaciones genéticas, como transgenes y/o enzimas modificadas que contienen una o más mutaciones diseñadas. Dichas mutaciones diseñadas pueden ser el resultado de una enzima modificada que tiene una actividad que es diferente de la de la enzima nativa. Dichas diferencias pueden incluir diferencias en el sustrato específicamente o nivel de actividad. Tal como se utiliza en el presente documento, "una planta transgénica" es un tipo de "planta genéticamente alterada".
- 35 La expresión "aditivo combustible" se refiere a una sustancia líquida que se añade a un combustible que comprende menos de 5 % en peso del combustible final.
- 40 Las expresiones "mezcla de ácidos grasos" o "combinación de ácidos grasos" o "mezcla ácido graso" se pueden utilizar indistintamente y se refieren a una composición que incluye varios ácidos grasos. Los ácidos grasos de una mezcla de ácidos grasos se modifican para formar ésteres alquílicos de ácido graso. En consecuencia, a no ser que se indique de otro modo, la expresión "mezcla de ácidos grasos", tal como se utiliza en el presente documento abarca mezclas de ésteres alquílicos de ácido graso de los ácidos grasos especificados en la mezcla. Igualmente, a no ser que se indique de otro modo, el término "ácido graso", tal como se utiliza en el presente documento incluye ésteres alquílicos de ácido graso.
- 45 La expresión "fluido funcional" se refiere a una sustancia líquida añadida a un combustible que comprende más de 5 % en peso del combustible final.
- La expresión "depresor del punto de congelación" se refiere a una sustancia líquida añadida a un combustible para reducir el punto de congelación del combustible.
- 50 El "índice de cetano" o IC es una medición de las características de encendido de un combustible y guarda una correlación con el período de retardo del encendido. Por ejemplo, un combustible con un índice de cetano alto empieza a quemarse inmediatamente después de su inyección en el cilindro (es decir, tiene un corto período de retardo del encendido). En cambio, un combustible con un bajo índice de cetano tiene un período de retardo del encendido mayor. Asimismo, un índice de cetano más alto guarda correlación con una mejor combustión, un mejor arranque en frío, menos ruido, menos humo blanco y menos emisiones de HC, CO o partículas, en particular durante la fase del primer calentamiento. El diésel derivado del petróleo comercial se encuentra generalmente en dos intervalos de IC: 40-46 para diésel regular y 45-50 para premium.

El "índice de yodo" se determina a través de una prueba de aceite natural convencional para medir el grado de insaturación en aceites vegetales y grasas.

5 El "punto de turbidez" se refiere a la temperatura a la que aparecen los primeros cristales de cera y se utiliza un protocolo de pruebas normalizadas de la Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM) para determinar dicha temperatura.

El "punto de fluidez" se refiere a la temperatura a la que el combustible deja de verse. El punto de fluidez es generalmente inferior al punto de turbidez. Algunos motores no se ponen en marcha a un punto de turbidez, pero generalmente todos los motores fallan en el punto de fluidez.

10 El "punto de fusión" de un sólido cristalino se refiere a la temperatura a la que cambia su estado de sólido a líquido. Cuando se considera como la temperatura del cambio inverso (es decir de líquido a sólido), se denomina "punto de congelación". Para la mayoría de las sustancias, los puntos de fusión y congelación son iguales. El punto de fusión, o punto de congelación, es inferior al punto de fluidez.

15 "Material de alimentación" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a una sustancia compuesta de grasas, ácidos grasos o triglicéridos que se puede utilizar como material de partida para la preparación de un biodiésel. Entre los ejemplos de material de alimentación que se puede utilizar en la producción de biodiésel, se incluyen aceite vegetal, aceite vegetal residual y grasas animales. Otros materiales de alimentación incluyen mezclas de ácidos grasos o ésteres alquílicos de ácidos grasos.

20 El término "aproximadamente", tal como se utiliza en el presente documento significa en términos cuantitativos más o menos 10 %. Por ejemplo, "aproximadamente 3 %" abarcaría 2,7-3,3 % y "aproximadamente 10 %" abarcaría 9-11 %.

A no ser que se indique de otra forma, todos los porcentajes señalados en el presente documento son porcentajes en peso.

Otras características y ventajas de la invención se pondrán de manifiesto con la siguiente descripción de las realizaciones preferentes y las reivindicaciones.

## 25 **Breve descripción de las figuras**

La Figura 5 presenta dos rutas a través de las cuales se puede producir un biodiésel a partir de un aceite o grasa.

La Figura 6 presenta el contenido en ácido graso de algunos ejemplos de aceites.

La Figura 7 presenta los efectos de la esterificación alquílica de ácidos grasos sobre el punto de turbidez.

## 30 **Descripción detallada de la invención**

### ***Mezclado de aceites***

35 Los aceites que contienen diversas composiciones de ácidos grasos de cadena media se pueden mezclar para conseguir la mezcla deseada de ácidos grasos de cadena media. Se mezclan los aceites sobre la base del peso. Por ejemplo, el volumen de aceite de colza que se utiliza en 100 gramos de la mezcla compuesta de un 25 % de aceite de colza se determina dividiendo los gramos de aceite de colza en la mezcla final por el peso específico del aceite de colza (es decir  $25 \text{ g} / 0,915 \text{ g/ml} = 27,3 \text{ ml}$ ).

40 La Figura 6 es una tabla que contiene algunos ejemplos de contenidos de ácido graso y aceites. Dichos aceites están disponibles en el mercado de diversas fuentes. Debe señalarse que los valores del contenido del ácido graso se expresan como intervalos, ya que como es sabido en la técnica, las cantidades de los ácidos grasos presentes en particular en una planta en particular pueden variar de forma significativa. Por tanto, los aceites extraídos de dichas plantas pueden presentar diferentes cantidades de cualquiera o todos los ácidos grasos de un lote a otro. Por lo tanto, normalmente es necesario determinar el contenido en ácidos grasos de los aceites utilizados realmente para fabricar las mezclas de un biodiésel.

### ***Preparación de ésteres alquílicos de ácidos grasos***

45 Los ésteres alquílicos de ácidos grasos se pueden producir a partir de ácidos grasos o a partir de triglicéridos. Generalmente, los ésteres alquílicos de ácidos grasos se producen por transesterificación de triglicéridos en grasas o aceites o esterificación de ácidos grasos libres (Figura 5). Alternativamente, los ácidos grasos se pueden fraccionar desde triglicéridos por hidrólisis y someterse posteriormente a esterificación para producir el éster de ácido graso.

50

Los ésteres alquílicos de ácido graso se pueden preparar por reacción de transesterificación de los triglicéridos encontrados en diversos aceites de origen vegetal como aceite de soja, aceite de palma, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de linaza, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de girasol y diversos aceites derivados de grasas animales. Se hace reaccionar dichos aceites con un alcohol (p.ej. metanol, etanol, propanol, butanol) en presencia de una base catalizador como alcóxido sódico, hidróxido sódico o potásico o tetraisopropóxido de titanio. Las condiciones de reacción como la temperatura y la presión se pueden seleccionar sobre la base del alcohol específico utilizado. La cantidad de catalizador oscila generalmente dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5 % en peso sobre la base del ácido graso. Este proceso produce un éster alquílico de ácido graso, en el que el grupo alquilo se deriva del alcohol. Por lo tanto, la reacción en la que se utiliza metanol como alcohol producirá un éster metílico de ácido graso. Otros subproductos incluyen glicerina. Se aíslan los productos de transesterificación por fraccionamiento a presión reducida por destilación a través de una columna de fraccionamiento.

Los ésteres alquílicos de ácido graso se pueden preparar a partir de ácidos grasos libres por esterificación. Los ácidos grasos libres están disponibles en el mercado de diversas fuentes o pueden tener un origen como el de los aceites mencionados, por ejemplo, se pueden hacer reaccionar con un alcohol en presencia de un catalizador ácido como ácido sulfúrico, ácidos aril sulfónicos o ácidos alquil sulfónicos. Las condiciones de reacción como la temperatura y la presión se pueden seleccionar sobre la base del alcohol específico utilizado. Los ésteres de ácido graso se pueden recuperar por neutralización del ácido sulfúrico y la posterior purificación para eliminar los constituyentes acuosos de la reacción.

#### 20 **Mezclado de ésteres de ácido graso**

Los ésteres de ácido graso están disponibles en el mercado o se pueden obtener por esterificación de los ácidos grasos descritos. Se mezclan los ácidos grasos para conseguir una mezcla que tiene propiedades adecuadas para su uso como biodiésel, aditivo de combustible, fluido funcional, combustible para aviones, aceite para calefacciones domésticas o queroseno. Las propiedades que se deben considerar a la hora de evaluar las mezclas pueden incluir el punto de fusión, el punto de turbidez, el punto de fluidez, el índice de yodo, el índice de cetano, la estabilidad oxidativa y las características de desgaste por fricción.

Se fabrican las mezclas sobre la base del porcentaje en peso. Para una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso (EMAG), se divide el porcentaje en peso deseado de cada componente EMAG por el peso específico de dicho EMAG. Esto produce el volumen del EMAG por cada 100 gramos de la mezcla final. Por ejemplo, para conseguir una mezcla que contiene un 14 % (% en peso) de éster metílico de ácido cáprico (que tiene un peso específico de 0,877 g/ml), se determina el volumen de éster metílico de ácido cáprico que se utilice para fabricar 100 gramos de la mezcla final del siguiente modo:

$$\text{Volumen de éster metílico de ácido cáprico} = (14 \text{ g}/0,877\text{ml}) = 15,96 \text{ ml}$$

Por tanto, se requerirían 15,96 ml del éster metílico de ácido cáprico para cada 100 g de mezcla final.

La determinación del porcentaje en peso de una mezcla de EMAG o la mezcla EMAG que resulta de la conversión de los ácidos grasos contenidos en una mezcla de aceite de ésteres de ácido graso se lleva a cabo utilizando un cromatógrafo de gas capilar (Agilent Modelo 6890) (columna-Supelco SPB-225, 30 M x 0,32 mm, 0,25 µm espesor de película) equipado con un detector de ionización de llama (FID). Se comparan las áreas pico de la mezcla con las áreas pico de un peso conocido de EMAG patrón calibrado para cada pico para determinar el peso de cada EMAG en la muestra. Se suman todos los pesos y la relación entre el peso de EMAG individual y el total (tras la conversión al porcentaje) es el porcentaje en peso.

Punto de fusión. Es deseable un punto de fusión bajo de la mezcla de ésteres de ácido graso para evitar la congelación cuando dicha mezcla se utiliza en climas fríos. Los medios para conseguir un punto de fusión bajo de una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso implican generalmente el mezclado con un combustible diésel convencional, inclusión de aditivos que tienen ésteres de cadena ramificada y/o sustituyentes voluminosos en la cadena alquílica y/o winterización de la mezcla. Las mezclas de la presente invención llegan a un punto de fusión bajo a través de la inclusión de ésteres metílicos de ácido graso de cadena media, en particular, ésteres metílicos de C8 y C10. Por tanto, los ésteres de ácido graso se pueden mezclar para conseguir un punto de fusión en particular y se puede determinar el punto de fusión de la mezcla resultante.

El punto de fusión se puede determinar a través de procedimientos conocidos en la técnica. En un procedimiento, se determina el punto de fusión de la mezcla de ésteres metílicos de ácido graso colocando una parte alícuota de la mezcla en un tubo capilar de vidrio con el extremo cerrado y equilibrando el tubo en un baño de agua o un baño de etileno glicol mantenido a una temperatura por debajo del punto de fusión de la mezcla esperado. Transcurrido un período de tiempo suficiente para permitir que el tubo y su contenido se equilibren, se eleva lentamente la temperatura del baño de agua. Se observa el tubo a simple vista o utilizando un instrumento de dispersión de luz (espectrofotómetro). Se registra la temperatura a la que se observa la transición de sólido a líquido o a la que disminuye la dispersión de luz como el punto de fusión de la muestra.

Una alternativa para un punto de fusión simple, tal como se ha explicado, es un "punto de fusión en tubo abierto". En

este procedimiento, se coloca una pequeña cantidad de la muestra en un tubo capilar de extremo cerrado de manera que la muestra queda suspendida en el centro del tubo longitudinalmente. Una vez equilibrado con un baño de agua, se eleva lentamente la temperatura y se registra la temperatura a la que la muestra suspendida empieza a caer o "deslizarse" en el capilar como el punto de fusión en tubo abierto.

- 5 La determinación del punto de fusión de una grasa sólida se detalla también en los procedimientos descritos por la American Association of Cereal Chemists (AACC), número de procedimiento 58-40 " Procedimiento capilar -Punto de fusión-, procedimiento número 58-53 -Punto de fusión en tubo abierto. Asimismo, los procedimientos están disponibles también en la American Oil Chemists Society (AOCS) Procedimiento oficial Cc 1-25 " Procedimiento Punto de fusión en tubo capilar " y Procedimiento oficial AOCS Cc 3-25 " Punto de fusión en tubo abierto AOCS
- 10 Punto de fusión en tubo abierto patrón".

Alternativamente, se puede computar un punto de fusión previsto utilizando el algoritmo que se presenta en el presente documento.

- 15 Punto de turbidez y punto de fluidez. Se puede determinar el punto de turbidez y el punto de fluidez en el mismo experimento utilizando un solo aparato. Brevemente, se enfría la muestra en un aparato de punto de fluidez y turbidez y se examina periódicamente durante el enfriamiento. La temperatura máxima a la que se observa nebulosidad es el punto de turbidez. La temperatura más baja a la que se observa movimiento del aceite es el punto de fluidez. Este procedimiento deberá ser conforme a ASTM D97, D2500 y especificaciones relacionadas. Dicho aparato (Aparato K46100 Punto de turbidez y Punto de fluidez cámara de punto de fluidez y turbidez) está distribuido por Koehler Instrument Company, Inc., 1595 Sycamore Avenue, Bohemia, New York 11716, Estados Unidos.

- 20 Índice de cetano. La calidad de encendido del combustible diésel (CD) se mide normalmente según el procedimiento de prueba de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) ASTM D613 y se registra como el índice de cetano (IC). La calidad de encendido se define por el tiempo de retardo del encendido del combustible en el motor. Cuanto más corto es el tiempo de retardo de encendido, más alto es el IC. Los compuestos se clasifican de acuerdo con el índice de cetano. El cetano (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> o hexadecano) tiene un tiempo de retardo de encendido muy corto y se le ha asignado un IC de 100. Al otro lado de la escala está 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (HMN; también C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>), que
- 25 tiene calidades de encendido escasas y se le ha asignado un IC de 15. En general, los hidrocarburos saturados, no ramificados de cadena larga (alcanos) tienen IC altos y buena calidad de encendido, mientras que los hidrocarburos ramificados (y otros materiales como los aromáticos) tienen IC bajos y una escasa calidad de encendido. Asimismo, la presencia de cadenas dobles o grados de insaturación en un ácido graso reducirá el índice de cetano.

- 30 Dado que un IC demasiado alto y demasiado bajo puede causar problemas en el funcionamiento (en el caso de un IC demasiado alto, la combustión puede tener lugar antes de que se mezclen apropiadamente el combustible y el aire con el resultado de una combustión incompleta y humo; en el caso de un IC demasiado bajo, es posible que se produzca aspereza del motor, fallos en el encendido, temperaturas del aire más altas, calentamiento del motor más lento, así como una combustión incompleta), la mayoría de los fabricante de motores designan un intervalo de IC
- 35 requerido para sus motores. En la mayoría de los casos, dicho intervalo es en torno a 40-50 IC. Por ejemplo, la especificación ASTM para combustible diésel convencional (ASTM D975) requiere un mínimo de IC de 40.

- Índice de yodo. El índice de yodo se suele utilizar para medir la saturación y por tanto, es un indicador de la estabilidad oxidativa. Tal como se ha mencionado anteriormente, las moléculas insaturadas son más susceptibles a la oxidación que las moléculas saturadas. En esta prueba se utiliza el yodo para medir el número de enlaces dobles de un aceite o combustible. Por tanto, los aceites con índices de yodo altos, como por ejemplo el aceite de soja (IY =
- 40 = 130-135) son muy susceptibles de oxidación, mientras que las grasas animales con índices de yodo bajos, como el sebo (IY = 30-48) son mucho menos susceptibles. El principal inconveniente del índice de yodo es que no reconoce que algunos enlaces dobles se oxidan con mayor facilidad que otros. El linoleato de metilo, con dos enlaces dobles se oxida aproximadamente 50 veces más deprisa que el oleato de metilo, que tiene solamente un enlace doble. El
- 45 linolenato de metilo, con tres enlaces dobles, se oxida incluso más deprisa, si bien no al mismo nivel de aumento. Por tanto, es de esperar que las mezclas de ácidos grasos de cadena media saturados principalmente tengan índices de yodo bajos y, por consiguiente, que presenten una buena estabilidad oxidativa.

#### ***Cálculo del punto de fusión previsto de los ésteres metílicos de ácido graso.***

- 50 el punto de fusión previsto, P<sub>Tm</sub>, de una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso se puede computar utilizando la cantidad de cada éster metílico de ácido graso, expresada como peso /100 g de mezcla y la siguiente ecuación:

$$P_{Tm} = [A(-71,0)(10,0) + B(-40,0)(4,5) + C(-18,0)(1,2) + D(5,2)(1,0) + E (19,0)(0,60) \\ + F(30,7)(1,35) + G(37,8)(2,15) + (-19,9)(1,10) + I(-35,0)(0,65) + J(-57)(0,2) \\ +K (54,5)(10,0) + L(53,0)(2,0) +M(57,4(2,0)]*(0,01).$$

- 55 A es el porcentaje (p/p) EM caproico (6:0) en la mezcla;  
B es el porcentaje (p/p) EM caprílico (8:0) en la mezcla;  
C es el porcentaje (p/p) EM cáprico (10:0) en la mezcla;

- 5 D es el porcentaje (p/p) EM láurico (12:0) en la mezcla;  
 E es el porcentaje (p/p) EM mirístico (14:0) en la mezcla;  
 F es el porcentaje (p/p) EM palmítico (16:0) en la mezcla;  
 G es el porcentaje (p/p) EM esteárico (18:0) en la mezcla;  
 H es el porcentaje (p/p) EM oleico (18:1) en la mezcla;  
 I es el porcentaje (p/p) EM linoléico (18:2) en la mezcla;  
 J es el porcentaje (p/p) EM linolénico (18:3) en la mezcla;  
 K es el porcentaje (p/p) EM araquídico (20:0) en la mezcla;  
 10 L es el porcentaje (p/p) EM behénico (22:0) en la mezcla;  
 M es el porcentaje (p/p) EM lignocérico (24:0) en la mezcla;

El punto de fusión previsto se puede utilizar para identificar mezclas que son adecuadas para su uso como biodiesel. El punto de fusión previsto puede compararse con un valor límite (es decir, un punto de fusión deseado para el biodiésel). Las mezclas que tienen un punto de fusión previsto inferior o igual al valor límite son adecuadas para su uso como biodiésel.

- 15 Los ejemplos que se exponen a continuación sirven para ilustrar la presente invención. No se pretende que dichos ejemplos limiten en modo alguno el ámbito de la invención. Los ejemplos en los que los ésteres alquílicos de ácido graso son ésteres distintos a ésteres n-butílicos no representan ejemplos de acuerdo con la invención. Por consiguiente, los ésteres n-butílicos del Ejemplo 14 representan un ejemplo de acuerdo con la invención.

### Ejemplo 1

- 20 Mezcla 1 de éster metílico de ácido graso

Se prepara una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso ("Mezcla 1") que tiene la composición de ésteres metílicos de ácido graso que se expone en la Tabla a continuación, mezclando los ésteres metílicos de ácido graso utilizando los volúmenes presentados en la Tabla a continuación para fabricar 100 g de la Mezcla 1.

Componente	Mezcla 1	ml/100 g
ME caproico (6:0)	1 %	1,1
ME caprílico (8:0)	20	22,8
ME cáprico 10:0)	30	34,4
ME láurico (12:0)	20	23,0
ME mirístico (14:0)	4	4,7
ME palmítico (16:0)	2	2,3
ME esteárico (18:0)	2	2,1
ME oleico (18:1)	15	17,1
ME linoléico (18:2)	1	1,1
ME linolénico (18:3)	1	1,1
ME araquídico (20:0)	1	1,2
ME behénico (22:0)	1	1,2
ME lignocérico (24:0)	1	1,2

- 25 El punto de fusión previsto de Mezcla 1,  $P_{Tm}$ , tal como se computa a través de los procedimientos de la invención, es  $-41,6^{\circ}\text{C}$ .

### Ejemplo 2

#### Mezcla 2 de éster metílico de ácido graso

- 30 Se prepara una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso ("Mezcla 2") que tiene la composición de ésteres metílicos de ácido graso tal como se expone en la tabla a continuación, mezclando los ésteres metílicos de ácido graso utilizando los volúmenes presentados en la Tabla anterior para fabricar 100 g de la Mezcla 2.

Componente	Mezcla 2	ml/100 g
ME caproico (6:0)	1 %	1,1
ME caprílico (8:0)	10	11,4
ME cáprico 10:0)	35	40,1
ME láurico (12:0)	25	28,7
ME mirístico (14:0)	5	5,8
ME palmítico (16:0)	2	2,3
ME esteárico (18:0)	2	2,1
ME oleico (18:1)	15	17,1
ME linoléico (18:2)	1	1,1
ME linolénico (18:3)	1	1,1
ME araquídico (20:0)	1	1,2
ME behénico (22:0)	1	1,2
ME lignocérico (24:0)	1	1,2

El punto de fusión previsto de Mezcla 1,  $P_{Tm}$ , tal como se computa a través de los procedimientos de la invención, es  $-24,3^{\circ}\text{C}$ .

### Ejemplo 3

#### 5 Mezcla 3 de éster metílico de ácido graso

Se prepara una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso ("Mezcla 3") que tiene la composición de ésteres metílicos de ácido graso, tal como se expone en la tabla a continuación, mezclando los ésteres metílicos de ácido graso utilizando los volúmenes presentados en la Tabla anterior para fabricar 100 g de la Mezcla 3.

Componente	Mezcla 3	ml/100 g
ME caproico (6:0)	1 %	1,1
ME caprílico (8:0)	5	5,7
ME cáprico 10:0)	35	40,1
ME láurico (12:0)	30	34,5
ME mirístico (14:0)	5	5,8
ME palmítico (16:0)	2	2,3
ME esteárico (18:0)	2	2,1
ME oleico (18:1)	15	17,1
ME linoléico (18:2)	1	1,1
ME linolénico (18:3)	1	1,1
ME araquídico (20:0)	1	1,2
ME behénico (22:0)	1	1,2
ME lignocérico (24:0)	1	1,2

El punto de fusión previsto de Mezcla 1,  $P_{Tm}$ , tal como se computa a través de los procedimientos de la invención, es  $-15,0^{\circ}\text{C}$ .

#### Ejemplo 4

##### Mezcla 4 de éster metílico de ácido graso

- 5 Se prepara una mezcla de ésteres metílicos de ácido graso ("Mezcla 4") que tiene la composición de ésteres metílicos de ácido graso, tal como se expone en la tabla a continuación, mezclando los ésteres metílicos de ácido graso utilizando los volúmenes presentados en la Tabla anterior para fabricar 100 g de la Mezcla 4.

Componente	Mezcla 3	ml/100 g
ME caproico (6:0)	1 %	1,1
ME caprílico (8:0)	5	5,7
ME cáprico 10:0)	30	34,4
ME láurico (12:0)	30	34,5
ME mirístico (14:0)	5	5,8
ME palmítico (16:0)	7	8,2
ME esteárico (18:0)	2	2,1
ME oleico (18:1)	15	17,1
ME linoléico (18:2)	1	1,1
ME linolénico (18:3)	1	1,1
ME araquídico (20:0)	1	1,2
ME behénico (22:0)	1	1,2
ME lignocérico (24:0)	1	1,2

- 10 El punto de fusión previsto de Mezcla 1,  $P_{Tm}$ , tal como se computa a través de los procedimientos de la invención, es  $-11,9^{\circ}\text{C}$ .

#### Ejemplo 5

##### Mezcla A de aceite

- 15 Se prepara una mezcla de dos aceites ("Mezcla 4") que tiene la composición de ácido graso expuesta a continuación. Se preparan mezclando aceite de coco y aceite de *Cuphea lanceolata* que tiene la composición de ácido graso que se expone a continuación.

Componente	Mezcla A	Aceite <i>Cuphea lanceolata</i>	Aceite de coco
ME caproico (6:0)	0,4 %	0	0,5
ME caprílico (8:0)	5,5	0,6	7,1
ME cáprico 10:0)	25	83,2	6
ME láurico (12:0)	36	2,1	47,1
ME mirístico (14:0)	14	2	18,5
ME palmítico (16:0)	7,7	3,4	9,1
ME esteárico (18:0)	2,1	0	2,8
ME oleico (18:1)	6,0	3,4	6,8

(continuación)

Componente	Mezcla A	Aceite <i>Cuphea lanceolata</i>	Aceite de coco
ME linoléico (18:2)	2,6	4,6	1,9
ME linolénico (18:3)	0,1		0,1
ME araquídico (20:0)	0,1		0,1
ME behénico (22:0)	0	0	0
ME lignocérico (24:0)	0	0	0

5 Se puede preparar la Mezcla A mezclando 75 % en peso del anterior aceite de coco con 25 % en peso del aceite *Cuphea lanceolata* anterior. Se combinan 25 g de aceite *Cuphea lanceolata* (25 g/ 0,92 g/ml = 27,2 ml) con 75 g de aceite de soja (75 g/0,924 g/ml = 81,2 ml) para fabricar 100 g de la Mezcla A.

### Ejemplo 6

#### Conversión de aceites a EMAG

10 Se obtuvieron varios tipos de aceites vegetales comerciales (incluyendo aceite de soja, canola, maíz, macadamia, oliva, cártamo, girasol, cacahuete, nuez, palma, coco y ricino) de fuentes de comercio al por menor. Se pesaron 200 g de cada aceite en un bote de tapón de rosca de vidrio y se combinaron con 2 volúmenes (p/v) de reactivo de metóxido sódico (5 % p/v de metóxido sódico/metanol). Después de mezclar durante 2 horas a temperatura ambiente, se añadieron 50 ml de hexano, se mezcló vigorosamente y se dejó que se separaron las fases. Se separó la capa que contenía glicerol inferior y se descartó. Se trató la capa superior al vacío en un evaporador rotatorio para eliminar el hexano y cualquier material volátil restante. Se almacenó la solución final de EMAG bajo gas nitrógeno a temperatura ambiente en un bote de vidrio herméticamente cerrado.

### Ejemplo 7

#### Conversión de ácidos grasos a EMAG

20 Se pesaron 100 gramos de varios ácidos grasos, o mezclas de ácidos grasos, en un bote de vidrio y se combinaron con 200 ml de metanol anhidro/1 % ácido sulfúrico. Se cubrió cada una de las mezclas con gas nitrógeno y se cerró herméticamente el recipiente. Se colocó el bote de reacción en un horno incubadora durante 4 h a 50 °C. Durante la incubación, se agitó ocasionalmente la mezcla para mezclar los reactivos. Se transfirió la mezcla a un embudo de separación de vidrio y se combinó con 100 ml de solución acuosa de cloruro sódico al 5 % (p/v). Se agitó vigorosamente la mezcla y se dejó que se separaran las fases en reposo. Se separó y se descargó la capa acuosa inferior. Se transfirió la capa superior a un bote seco y limpio y se combinó con 5 g de sulfato sódico anhidro. Se agitó vigorosamente la mezcla hasta que se eliminaron todas las gotas de agua visibles. A continuación, se filtró la mezcla a través de un papel de filtro Whatman 1. Se aclaró el sulfato sódico y el aparato de filtro en hexano para recuperar EMAG adicional y se añadió el lavado a la fracción no acuosa. Se colocaron los lavados y filtrados combinados en un evaporador rotatorio al vacío para eliminar el hexano y los materiales volátiles restantes. Se transfirió la solución final de EMAG a un bote de vidrio marrón, se cubrió con gas nitrógeno, se cerró herméticamente con un tapón forrado con Teflón y se almacenó a 4 °C. Se sintetizaron otros ésteres aplicando este mismo protocolo sustituyendo por etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butano o t-butano en lugar del metanol.

### Ejemplo 8

#### Prueba a baja temperatura de las mezclas de éster alquílico

35 Se sometieron a prueba las propiedades de baja temperatura de los ésteres alquílicos y mezclas de éster pipeteando partes alícuotas de ésteres alquílicos puros o mezclas de éster obtenidas de aceites o ácidos grasos, tal como se ha descrito, en tubos de ensayo de vidrio de 10 mm x 100 mm, a un volumen final de 1,0 ml. Se cerraron los tubos con tapones de ajuste a presión de polipropileno y se colocaron en rejillas de plástico. A continuación, se sumergieron los tubos en rejilla a una profundidad de 1-2 cm por encima de la parte superior de la muestra, en una solución enfriada de 50 % de etilen glicol/agua. Se utilizó una serie de baños de agua utilizados para analizar secuencialmente las muestras a 0, -10, -15, -20 y -25°C. Se mantuvieron las muestras a la temperatura de ensayo durante 1 h y se retiró cada uno de los tubos para su examen para determinar la presencia de turbidez, solidificación y/o las características de fluidez/flujo. Además, se enviaron muestras seleccionadas a un laboratorio de análisis independiente (Intertek-Caleb-Brett Laboratories) y se evaluaron para determinar el punto de fluidez, punto de turbidez y el atasco del filtro en frío utilizando los procedimientos patrones de ASTM para combustible diésel (ASTM D-97-06, ASTM D-2500-05 y ASTM D6371). Asimismo, se determinó el punto de turbidez de ésteres y mezclas de

éster utilizando un analizador del punto de turbidez de combustible diésel portátil modelo CPA-T30 (Phase Technology Corp.). Se cargó una jeringuilla de plástico a 10 ml con éster o una mezcla de éster y se inyectó en el instrumento. Al cabo de 10 minutos, el instrumentó proporcionó una lectura de la temperatura del punto de turbidez.

**Ejemplo 9**

**5 Puntos de fusión de aceites de semilla B100 y Diésel No. 2**

Se obtuvo una serie de fluidos de biodiésel B100 (ésteres alquílicos de ácido graso) de aceites vegetales incluyendo aceites de soja, canola, maíz, macadamia, oliva, cártamo, girasol, cacahuete, nuez, palma, coco y ricino de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 6. Se compararon estos combustibles con un diésel No. 2 a base de petróleo obtenido en el mercado (Shell Oil Co., San Diego, CA) para determinar las propiedades de flujo en frío de acuerdo con los procedimientos descritos en el Ejemplo 8. En la tabla a continuación, se muestran los efectos de la incubación de cada fluido a varias temperaturas comprendidas entre +20 y -20°C, en las que se muestra si el fluido era líquido o sólido tras la incubación a una temperatura determinada durante 1 h (punto de fluidez). El combustible diésel permaneció líquido a -15 °C pero fue sólido al cabo de 1 h a -20 °C. En cambio, los ésteres metílicos de ácido graso a base de aceite vegetal se solidificaron a temperaturas mucho más bajas. El éster metílico de aceite de palma fue sólido a + 5 °C. Los ésteres a base de aceite vegetal con los mejores rendimientos fueron canola y ricino que fueron sólidos a -15 °C. Por tanto, ninguno de los ésteres metílicos de aceite vegetal presentó propiedades a temperatura fría equivalentes al combustible diésel o el objetivo de un punto de turbidez de menos de -20 °C.

Aceite base	%	TA	0 °C	-10 °C	-15 °C	-20 °C
SOJA	100	L	L	S	S	S
CANOLA	100	L	L	L	LT	S
MAÍZ	100	L	L	S	S	S
MACADAMIA	100	L	S	S	S	S
OLIVA	100	L	L	S	S	S
CÁRTAMO	100	L	L	S	S	S
GIRASOL	100	L	LT	S	S	S
CACAHUETE	100	L	S	S	S	S
NUEZ	100	L	L	S	S	S
PALMA	100	L	S	S	S	S
COCO	100	L	L	S	S	S
RICINO	100	L	L	L	S	S
DIÉSEL #2	100	L	L	L	L	L
Clave: L = líquido S = sólido LT = líquido turbio TA = Temperatura ambiente						

**Ejemplo 10**

**20 EMAG C8 y C10 reducen el punto de fusión de soja y canola B100**

Las propiedades de temperatura fría de los ésteres metílicos derivados de aceite vegetal mejoraron con la adición de ésteres metílicos de ácido graso de cadena corta. El éster metílico de aceite de soja fue sólido a -10 °C. Cuando se añadió un 30 % (v/v) de éster metílico de C8 (octanoato de metilo) al éster metílico de soja, la mezcla permaneció líquida a -10°C. Cuando se aumentó el éster metílico de C8 a 60 % (v/v), la mezcla permaneció líquida a -20°C. La adición de éster metílico de C10 (decanoato de metilo) tuvo un efecto idéntico en el punto de fluidez del éster metílico derivado de soja. El rendimiento a temperatura fría del éster metílico derivado de aceite de canola también mejoró con la adición de ésteres metílicos de cadena corta. La adición de 40 % de éster metílico C8 al éster metílico de canola redujo el punto de fluidez observado a -20 °C. La adición de éster metílico de C10 a la canola tuvo un efecto similar a los puntos de fluidez observados. La adición de una mezcla de ésteres C8/C10 a ésteres metílicos de soja o canola también redujo el punto de fluidez de la mezcla.

ES 2 653 573 T3

<b>Aceite base</b>	<b>%</b>	<b>ME C8</b>	<b>ME C10</b>	<b>TA</b>	<b>0 °C</b>	<b>-10 °C</b>	<b>-15 °C</b>	<b>-20 °C</b>
Soy	100		0	L	L	S	S	S
Soy	90		10	L	L	S	S	S
Soy	80		20	L	L	S	S	S
Soy	70		30	L	L	S	S	S
Soy	60		40	L	L	L	S	S
Soy	50		50	L	L	L	S	S
Soy	100	0		L	L	S	S	S
Soy	90	10		L	L	S	S	S
Soy	80	20		L	L	S	S	S
Soy	70	30		L	L	L	S	S
Soy	60	40		L	L	L	S	S
Soy	50	50		L	L	L	S	S
Soy	40	60		L	L	L	L	L
Soy	30	70		L	L	L	L	L
Soy	20	80		L	L	L	L	L
Soy	10	90		L	L	L	L	L
Canola	100	0		L	L	LT	S	S
Canola	90	10		L	L	LT	S	S
Canola	80	20		L	L	LT	LT	S
Canola	70	30		L	L	L	LT	S
Canola	60	40		L	L	L	LT	LT
Canola	50	50		L	L	L	LT	LT
Canola	40	60		L	L	L	L	LT
Canola	30	70		L	L	L	L	L
Canola	20	80		L	L	L	L	L
Canola	10	90		L	L	L	L	L
Canola	0	100		L	L	L	L	L
Canola	100		0	L	L	LT	S	S
Canola	90		10	L	L	LT	S	S
Canola	80		20	L	L	LT	LT/S	S
Canola	70		30	L	L	L	LT	LT

(continuación)

Aceite base	%	ME C8	ME C10	TA	0 °C	-10 °C	-15 °C	-20 °C
Canola	60		40	L	L	L	LT	LT
Canola	50		50	L	L	L	LT	LT

Clave: L = líquido  
 S = sólido  
 LT = líquido turbio  
 TA = Temperatura ambiente  
 ME C8 = octanoato de metilo  
 ME C10= decanoato de metilo

**Ejemplo 11**

**Propiedades de fusión de diversas mezclas de biodiésel B2-B100 de aceite completo**

- 5 Se sometieron a prueba también mezclas de combustible diésel con ésteres metílicos derivados de aceites vegetales para determinar las propiedades a temperatura fría. Se sometió a ensayo el combustible diésel con 2 % (B2), 5 % (B5), 20 % (B20) (v/v) de éster metílico derivado de aceite vegetal, junto con un éster metílico derivado de aceite vegetal puro (B100). La adición de éster metílico derivado de aceite vegetal al combustible diésel no tuvo ningún efecto observable en el punto de fluidez de las mezclas a excepción de las mezclas B20. Canola, ricino y
- 10 soja ni tuvieron efecto sobre el punto de fluidez de B20, mientras que maíz, oliva, cártamo, girasol, cacahuete, palma y coco elevaron todos ellos el punto de fluidez en las mezclas B20 en comparación con el combustible diésel puro.

Aceite base	TA	0°C	-10°C	-15°C	-20°C
Soja B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	S	S
B100	L	L	S	S	S
CANOLA B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	L	S
B100	L	L	S	S	S
MAÍZ B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	S	S
B100	L	L	S	S	S
OLIVA B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	S	S
B100	L	L	S	S	S
CÁRTAMO B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	L	S
B100	L	L	S	S	S

(continuación)

Aceite base	TA	0°C	-10°C	-15°C	-20°C
GIRASOL B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	S	S
B100	L	L	S	S	S
CACAHUETE B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	S	S
B100	L	S	S	S	S
PALMA B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	S	S
B100	L	S	S	S	S
COCO B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L	L	L	L	S
B100	L	L	S	S	S
RICINO B2	L	L	L	L	S
B5	L	L	L	L	S
B20	L		L	L	S
B100	L	L	L	S	S

Clave: B2 = 2 % éster metílico + 98 % Diésel #2  
 B5 = 5 % éster metílico + 95 % Diésel #2  
 B20 = 20 % éster metílico + 80 % Diésel #2  
 B100 = 100 % éster metílico  
 L = líquido  
 S = sólido

**Ejemplo 12****Efectos de saturados de cadena larga en el punto de fusión**

- 5 Se sometieron a ensayo ésteres metílicos de ácido graso para determinar su rendimiento a temperatura fría, tal como se ha detallado. El gráfico a continuación muestra el efecto de la adición de ácidos grasos de cadena larga saturados a éster metílico C18:1 (octadecenoato de metilo). El éster metílico C18:1 puro es líquido a -20 °C pero la adición de octadecanoato de metilo C18:0 eleva el punto de fluidez observado hasta +5°C con tan solo un 2 % C18:0 presente en la mezcla; a un 1 % C18:0 el punto de fluidez de la mezcla es 0°C. De manera similar, las mezclas de C16 con C18:1 elevan espectacularmente el punto de fluidez. Una mezcla de 9 % (v/v) de éster metílico de C16 (hexadecanoato de metilo) con 91 % C18:1 resultó sólida a -5 °C. Tan solo un 3 % de C16:0 resultó sólido a -15°C. El éster metílico de C14:0 (tetradecanoato de metilo) a concentraciones de tan solo 1 % tuvieron como resultado un sólido a -20 °C y 30 % de C14:0 fue sólido a -10 °C. Las mezclas con C12:0 (dodecanoato de metilo) presentaron un resultado interesante e inesperado. A niveles de C12 entre 1 % y 5 % las mezclas fueron sólidas a -20°C, pero a entre 6 % y 20 % las mezclas de C12 con C18:1 permanecieron líquidas a -20°C. Por consiguiente, la presencia de C12:0 en un biodiésel a 6-20 %; o más preferentemente a 6-10 %, tiene efectos sorprendentemente beneficiosos en las propiedades de flujo en frío. Por lo tanto, mientras que EMAG saturados de cadena más larga elevaron
- 10
- 15

ES 2 653 573 T3

significativamente el punto de fluidez de las mezclas con C18:1, C14 tuvo un efecto mucho menor y C12 prácticamente no tuvo efecto a concentraciones de hasta 20 % (v/v).

ME C12	ME C14	ME C16	ME C18	ME C18:1	TA	0 °C	-10 °C	-15 °C	-20 °C
1				99	L	L	L	L	S
2				98	L	L	L	L	S
3				97	L	L	L	L	S
4				96	L	L	L	L	S
5				95	L	L	L	L	S
6				94	L	L	L	L	LT
7				93	L	L	L	L	LT
8				92	L	L	L	L	LT
9				91	L	L	L	L	LT
10				90	L	L	L	L	LT
	1			99	L	L	L	L	S
	2			98	L	L	L	L	S
	3			97	L	L	L	L	S
	4			96	L	L	L	L	S
	5			95	L	L	L	L	S
	6			94	L	L	L	L	S
	7			93	L	L	L	L	S
	8			92	L	L	L	L	S
	9			91	L	L	L	L	S
	10			90	L	L	L	L	S
		1		99	L	L	L	L	S
		2		98	L	L	L	L	S
		3		97	L	L	L	S	S
		4		96	L	L	L	S	S
		5		95	L	L	L	S	S
		6		94	L	L	L	S	S
		7		93	L	L	L	S	S
		8		92	L	L	LT	S	S
		9		91	L	L	S	S	S
		10		90	L	L	S	S	S
			1	99	L	L	LT	S	S
			2	98	L	LT	S	S	S

(continuación)

ME C12	ME C14	ME C16	ME C18	ME C18:1	TA	0 °C	-10 °C	-15 °C	-20 °C
			3	97	L	LT	S	S	S
			4	96	L	LT	S	S	S
			5	95	L	S	S	S	S
			6	94	L	S	S	S	S
			7	93	L	S	S	S	S
			8	92	L	S	S	S	S
			9	91	L	S	S	S	S
			10	90	L	S	S	S	S

Clave: L = líquido  
S = sólido  
CL = líquido turbio  
TA = Temperatura ambiente  
C12ME = dodecanoato de metilo  
C14ME = tetradecanoato de metilo  
C16ME = hexadecanoato de metilo  
C18ME = octadecanoato de metilo  
C18:1ME = octadecanoato de metilo

**Ejemplo 14****Efecto de la alquil-esterificación en el punto de turbidez**

- 5 Se convirtieron varios ácidos grasos (C8, C10, C12, C14 y C18) a ésteres alquílicos (éster metílico, éster etílico, éster n-propílico, éster n-butílico o éster isopropílico) utilizando el protocolo general descrito en el Ejemplo 7 y se evaluaron los puntos de turbidez de los ésteres alquílicos de ácido graso. En la Figura 7 se muestran los resultados de estos experimentos. Según lo esperado, para cada tipo de éster alquílico, los ácidos grasos de cadena más larga tuvieron un punto de turbidez mayor que los ácidos grasos de cadena más corta (es decir C8 < C10 < C12 < C14 < C18). ácidos grasos de cadena más larga. Sorprendentemente, para cada tipo de ácido graso, los ácidos grasos del éster isopropílico tuvieron el punto de turbidez más alto en comparación con otros tipos de ácidos grasos alquil esterificados. Otros ácidos grasos distintos a los esterificados con isopropilo, los ésteres de longitud más largo tuvieron en general puntos de turbidez más bajos que los ésteres alquílicos de longitud más corta (es decir, éster metílico > éster etílico > éster n-propílico > éster n-butílico). Por lo tanto, sobre la base de estos experimentos, los
- 10 ésteres n-butílicos tienen las propiedades de flujo en frío más favorables para biodiésel y los ésteres isopropílicos tienen las propiedades de flujo en frío menos favorables para diésel. Por otra parte, los ésteres alquílicos de cadena lineal tienen propiedades de flujo en frío favorables en comparación con los ésteres alquílicos de cadena ramificada.

20 A no ser que se defina de otra forma, todos los términos científicos y técnicos utilizados en la presente invención tienen el mismo significado que entienden habitualmente las personas especializadas en la técnica en la que se encuadra la presente invención.

25 Las invenciones descritas ilustrativamente en el presente documento se pueden poner en práctica convenientemente en ausencia de cualquier elemento o elementos, limitación o limitaciones, que no se han desvelado específicamente en el presente documento. Según esto, por ejemplo, los términos "que comprenden", "que incluye", "que contiene", etc. deberán interpretarse holgadamente y sin limitación. Asimismo, los términos y expresiones empleados en el presente documento se han utilizado como términos de la descripción y sin limitación y no se pretende que el uso de estos términos y expresiones excluyan los equivalentes de las características presentadas y descritas o porciones de ellas, sino que se reconoce que son posibles diversas modificaciones dentro del ámbito de la invención reivindicada.

30 La invención ha sido descrita a grandes rasgos y en líneas generales. Cada una de las especies más restringidas y agrupaciones sub-genéricas que entran dentro de la divulgación genérica también forman parte de la invención. Esto incluye la descripción genérica de la invención con las salvedades o limitaciones negativas que eliminen cualquier materia objeto del género, independientemente de que el material eliminado se cite específicamente en el presente documento.

Por otra parte, cuando las características o aspectos de la invención se describen en términos de grupos de Markush, las personas especializadas en la técnica reconocerán que la invención también se describe en términos de cualquier elemento individual o subgrupo de elementos del grupo de Markush.

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla de ácidos grasos que comprende:
  - de 80 % a 100 % en peso ácidos grasos saturados que tienen 8-12 carbonos y ácidos grasos monoinsaturados que tienen 12-18 carbonos;
  - 5 de 5 % a 80 % en peso de ácido caprílico (C8:0) y ácido cáprico (C10:0) y menos de 20 % en peso de ácido láurico (C12:0);
  - en la que dichos ácidos grasos monoinsaturados representan de 5 % a 95 % en peso de la mezcla; y
  - en la que dicha mezcla comprende menos de 20 % en peso de ácidos grasos poliinsaturados y ácidos grasos saturados que tienen más de 12 carbonos;
  - 10 en la que el ácido linoléico (C18:2) y ácido linolénico (C18:3) representan juntos menos de 3 % en peso de la mezcla;
  - en la que dichos ácidos grasos son aquil esterificados; y
  - en la que los ácidos grasos aquil esterificados son ésteres n-butílicos.
2. La mezcla de la reivindicación 1, en la que el ácido oleico (C18:1) y el ácido palmitoleico (C16:1) representan juntos de 50 % a 85 % en peso de la mezcla.
3. La mezcla de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ácido esteárico (C18:0) y palmítico (C16:0) representan menos de 4 % en peso de la mezcla.
4. La mezcla de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ácido mirístico (C14:0) representa menos de 2 % en peso de la mezcla.
- 20 5. La mezcla de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ácido araquídico (C20:0), el ácido behénico (C22:0) y el ácido lignocérico (C24:0) representan menos de 1 % en peso de la mezcla.
6. La mezcla de la reivindicación 1, en la que dicha mezcla comprende:
  - de 55 % a 65 % en peso de ácido oleico (C18:1);
  - 25 de 5 % a 15 % en peso de ácido láurico (C12:0);
  - de 15 % a 25 % en peso de ácido cáprico (C10:0); y
  - de 5 % a 15 % en peso de ácido caprílico (C8:0).
7. La mezcla de la reivindicación 1, en la que el ácido caprílico (C8:0), el ácido cáprico (C10:0) y el ácido láurico (C12:0) representan juntos de 60 % a 85 % en peso de la mezcla.
8. La mezcla de la reivindicación 1, en la que el ácido oleico (C18:1) y el ácido palmitoleico (C16:1) representan juntos de 15 % a 40 % en peso de la mezcla.
- 30 9. Uso de la mezcla de cualquiera de las reivindicaciones anteriores como combustible en un motor de combustión interna.
10. Uso de la mezcla de cualquiera de las reivindicaciones anteriores como aditivo de combustible, fluido funcional, depresor del punto de congelación.
- 35 11. Una mezcla de biodiésel que comprende la mezcla de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y un diésel de petróleo, en la que dicha mezcla comprende una porción volumétrica de la mezcla seleccionada del grupo que consiste en 1 %, 2 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 40 %, 50 % y 75 %.

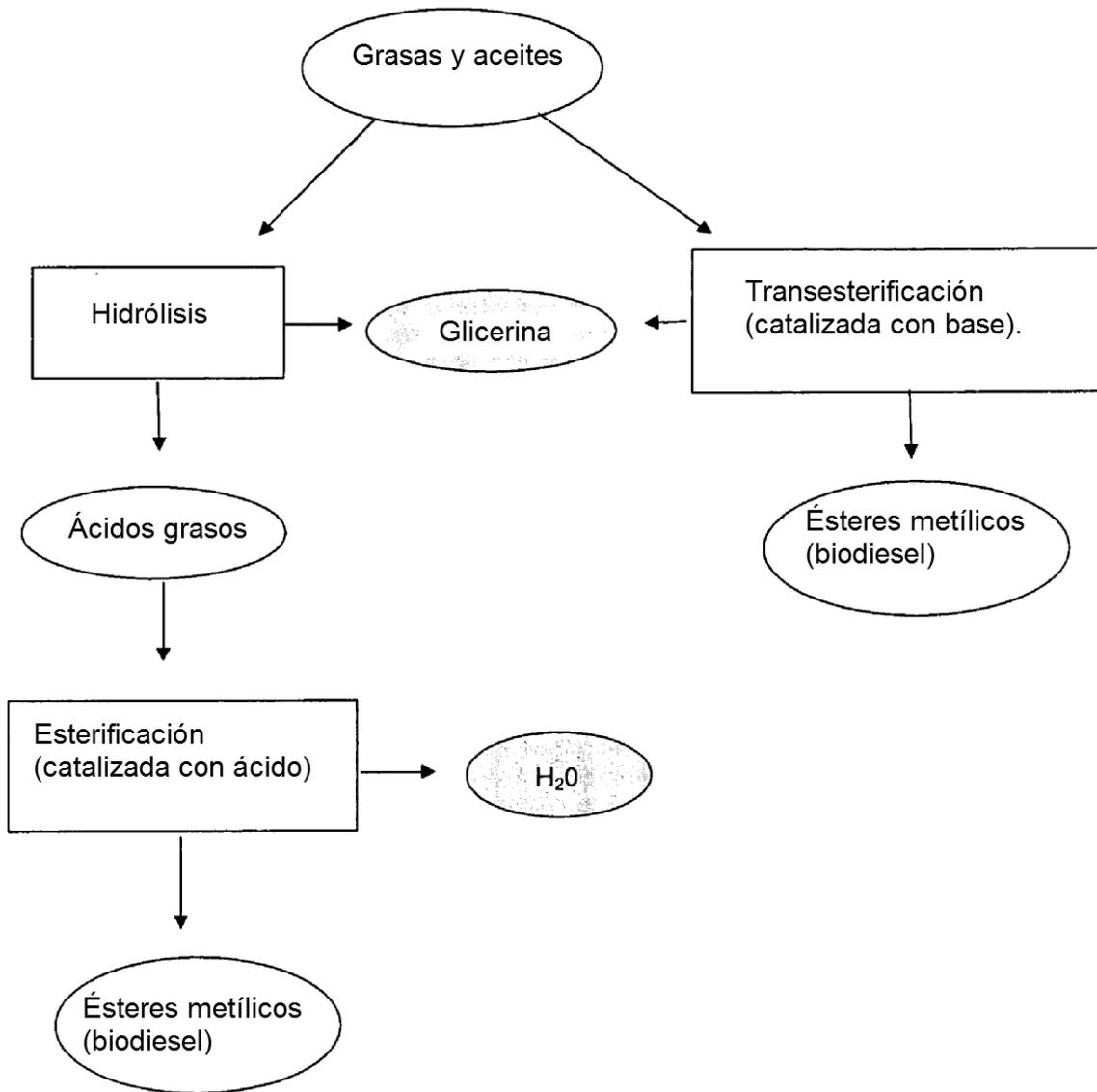


FIG. 5

Porcentaje en peso de ácidos grasos en ejemplos de grasas y aceites

Grasa o aceite de ácido graso	C8:0	C10:0	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0 C22:0	C20:1 C22:1	Otro
Grasa amarilla	--	--	0,2	1	23	1	10	50	15	--	--	--	--
Sebo	--	--	0,2	2-3	25-30	2-3	21-26	39-42	2	--	0,4-1	0,3	0,5
Manteca	--	--	--	1	25-30	2-5	12-16	41-51	4-22	--	-	2-3	0,2
Mantequilla	1-2	2-3	1-4	.8-13	25-32	2-5	25-32	22-29	3	--	0,4-2	2-1,5	1-2
Coco	5-9	4-10	44-51	13-18	7-10	--	1-4	5-8	1-3	--	--	--	--
Semilla de palma	2-4	3-7	45-52	14-19	6-9	0-1	1-3	10-18	1-2	--	1-2	--	--
Palma	--	--	--	1-6	32-47	--	1-6	40-52	2-11	--	--	--	--
Cártamo	--	--	--	--	5,2	--	2,2	76,3	16,2	--	--	--	--
Cacahuete	--	--	--	0,5	6-11	1-2	3-6	39-66	17-38	--	5-10	--	--
Semilla de algodón	--	--	--	0-3	17-23	--	1-3	23-41	34-55	--	--	2-3	--
Maíz	--	--	--	0-2	8-10	1-2	1-4	30-50	34-56	--	--	0-2	--
Girasol	--	--	--	--	6,0	--	4,2	18,7	69,3	0,3	1,4	--	--
Soja	--	--	--	0,3	7-11	0-1	3-6	22-34	50-60	2-10	5-10	--	--
Colza	--	--	--	--	2-5	0,2	1-2	10-15	10-20	5-10	.9	50-60	--
Linaza	--	--	--	0,2	5-9	--	0-1	9-29	8-29	45-67	--	--	--
Tung	--	--	--	--	--	--	--	4-13	8-15	72-88	--	--	--

FIG. 6

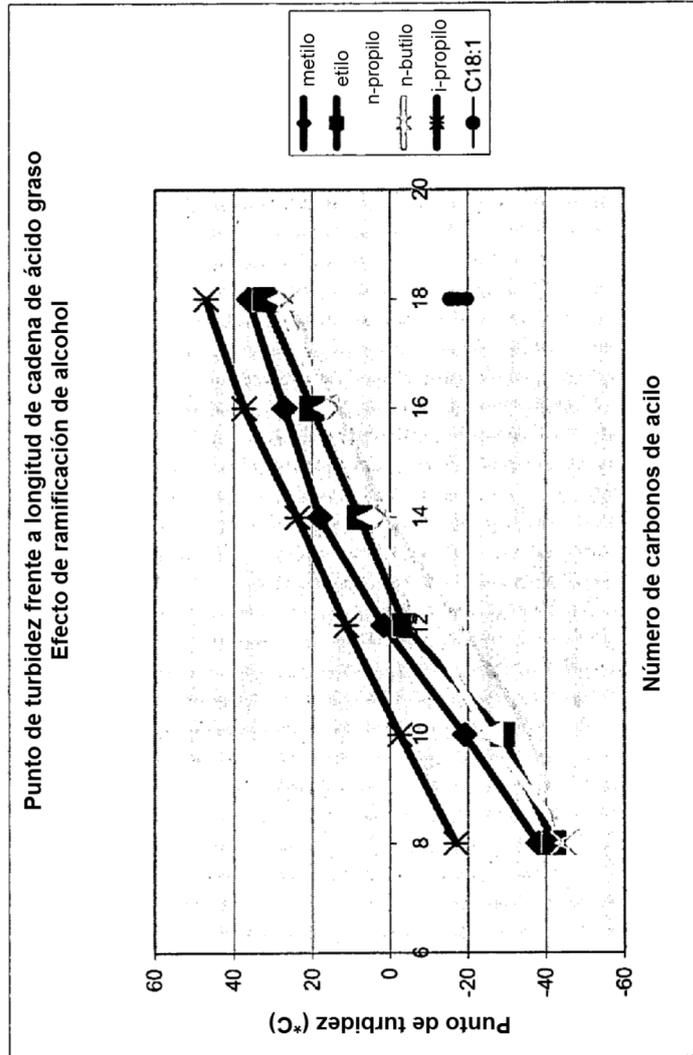


FIGURA 7