

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 176**

51 Int. Cl.:

C07C 67/24 (2006.01)
C07C 41/14 (2006.01)
C10L 1/00 (2006.01)
C11C 3/00 (2006.01)
B01J 19/12 (2006.01)
C07C 67/297 (2006.01)
C07C 41/09 (2006.01)
B01J 19/10 (2006.01)
C10L 1/185 (2006.01)
C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2014 PCT/IB2014/058783**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14122579**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2014 E 14707234 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2953921**

54 Título: **Proceso de un solo matraz para la producción de mezclas de biodiesel y éter de glicerol útiles como biocombustibles**

30 Prioridad:
05.02.2013 IT MI20130156

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.03.2018

73 Titular/es:
**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE
(100.0%)
Piazzale Aldo Moro 7
00185 Roma, IT**

72 Inventor/es:
**NICOLOSI, GIOVANNI;
DRAGO, CARMELO;
LIOTTA, LEONARDA FRANCESCA;
LA PAROLA, VALERIA y
TESTA, MARIA LUISA**

74 Agente/Representante:
SÁEZ MAESO, Ana

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 658 176 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

Proceso de un solo matraz para la producción de mezclas de biodiesel y éter de glicerol útiles como biocombustibles

La presente invención se relaciona con un proceso de un "solo matraz" para la conversión de aceites y grasas de diversos orígenes en mezclas que contienen ésteres metílicos de ácidos grasos y tert-butilgliceroles, que son útiles como biocombustibles.

El biodiesel es un combustible alternativo no tóxico biodegradable obtenido de fuentes renovables. Los gases de escape derivados de la combustión de biodiesel no contienen azufre, y contienen una menor cantidad de material en partículas que el diésel convencional; el biodiesel es, por lo tanto, una excelente alternativa para los combustibles fósiles con miras a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El biodiesel es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) obtenidos de la reacción de transesterificación de aceites vegetales, principalmente triglicéridos, con metanol, en la presencia de catálisis ácida, básica o enzimática.

La reacción de transesterificación con un alcohol conduce a la formación de FAME y glicerina. La glicerina producida por la reacción debe eliminarse de la mezcla de reacción o recuperarse mediante una conversión adicional. La producción de glicerina tiene, por lo tanto, un efecto considerable en la economía del proceso.

El glicerol se usa en la síntesis de acroleína, propilenglicol, 1,3-propanodiol, ácido glicérico y carbonato de glicerol. Sin embargo, en vista de la enorme cantidad de glicerol producida hoy en día, el uso más conveniente puede ser convertirlo en aditivos de combustible. Para ello, con el fin de hacer que el glicerol sea volátil, se han desarrollado procesos de acetilación directa catalizados por Amberlyst-15®, sílice mesoestructurada funcionalizada con grupos sulfónicos y fluoruros de magnesio hidroxilados, para obtener triacetina de una manera satisfactoria. Sin embargo, la eterificación de glicerol sigue siendo la mejor solución para la producción de aditivos tanto para motores de combustión interna como diésel. En particular, los éteres de glicerol tertbutil (GTBE) son los más usados hoy en día, siendo los más convenientes los diéteres, porque los monoéteres son menos solubles en combustibles normales, mientras que los triéteres no son particularmente económicos debido al alto contenido de isobuteno requerido para su preparación.

En la síntesis de GTBE, llevada a cabo usando isobuteno o t-butanol como reactivo, la acidez del catalizador es crucial, y catalizadores tales como ácido sulfúrico o sílice mesoestructurada funcionalizados con grupos sulfónicos se han estudiado en este contexto (JA Melero et al. *Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Organosulfonic-Functionalized Mesostructured Materials*. Chem. Rev., 106, 2006, 3790; J.A. Melero et al., *Acid-catalyzed etherification of bio-glycerol and isobutylene over sulfonic mesostructured silicas*. Appl. Catal. A-Gen., 346 (2008) 44-51; F. Frusteri et al., *Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel*. Appl. Catal. A: Gen., 367 (2009), 77-83).

La solicitud de patente WO2009/115274 divulga un proceso para la producción de biodiesel que comprende la reacción de una mezcla de origen biológico que contiene triglicéridos de ácidos grasos con metil-t-butil-éter, en la presencia de un catalizador ácido, para dar una mezcla que contiene ésteres metílicos de ácidos grasos y t-butil gliceroles. La reacción se realiza en dos etapas a diferentes temperaturas; la primera a una temperatura que varía entre 120° y 150°C durante 2-3 horas, y la segunda a una temperatura que varía entre 50° y 100° C durante 5-6 horas (p. 8, líneas 1-9). Los ejemplos demuestran que la conversión de glicerina a éteres está entre 30 y 40%, y la glicerina que no ha reaccionado debe por lo tanto separarse de la mezcla de reacción final.

Ahora se ha descubierto que irradiando una mezcla de reacción que contiene triglicéridos de ácidos grasos y metil-t-butil-éter en la presencia de un catalizador ácido con ondas electromagnéticas tales como microondas, ultrasonidos y/u ondas de radio, la conversión casi total a ésteres metílicos de ácidos grasos y t-butilgliceroles se obtienen sin formación de glicerina. Los tiempos de reacción también se reducen considerablemente. Por lo tanto, este proceso ofrece considerables ventajas desde el punto de vista industrial, ya que elimina la etapa final de separación de glicerina, y el consumo de energía es menor que en los procesos conocidos.

También se ha observado que la conversión procede de manera eficiente con aceites que contienen grandes cantidades de ácidos grasos libres, que generalmente limitan el uso de procesos industriales convencionales para la producción de biodiesel, a menos que los aceites sean tratados previamente para eliminarlos. Esta ventaja confirma la versatilidad del proceso, que permite el uso de aceites vegetales no comestibles y de desecho que contienen cantidades de ácidos grasos libres, tal como los aceites de fritura agotados de la industria de la restauración.

El objetivo de la presente invención es un proceso para la conversión de una materia prima que contiene uno o más triglicéridos de ácido graso a una mezcla que contiene uno o más ésteres alquílicos de ácidos grasos y t-alquilgliceroles, que comprende la reacción de dicha materia prima con un compuesto de fórmula (I):



en la que:

R¹ es un alquilo, alqueno o alquino que tiene 1-18 átomos de carbono;

R es H o un grupo alquilo terciario de fórmula (II):

en la que R^{III}, R^{IV} y R^V son independientemente un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

- 5 en la que dicha reacción tiene lugar en la presencia de un catalizador de transesterificación ácida por irradiación con microondas y/o ultrasonidos y/u ondas de radio, con la condición de que cuando R es H, se añada un alcohol de fórmula R-OH en la que R es como se define anteriormente en una cantidad equimolar a R^I-OH.

R^{III}, R^{IV} y R^V se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t-butilo, etenilo, propenilo, isopropenilo, butenilo, isobutenilo, hexenilo, etinilo, propinilo y butinilo. R^{III}, R^{IV} y R^V son más preferiblemente metilo.

- 10 R es preferiblemente t-butilo.

R^I es preferiblemente un metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo. R^I es más preferiblemente metilo.

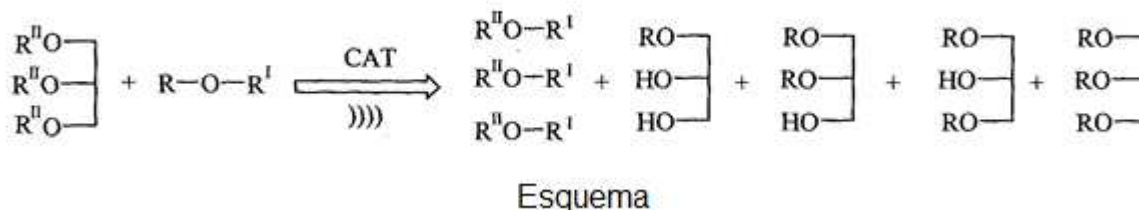
R^{III}, R^{IV} y R^V se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t-butilo,

- 15 etenilo, propenilo, isopropenilo, butenilo, isobutenilo, hexenilo, etinilo, propinilo y butinilo. R^{III}, R^{IV} y R^V son más preferiblemente metilo.

R es preferiblemente t-butilo.

R^I es preferiblemente un metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo. R^I es más preferiblemente metilo.

La reacción se ilustra esquemáticamente en el Esquema a continuación:



- 20 en la que R y R^I son como se definen anteriormente;

R^{II} es un grupo acilo saturado o insaturado, presente en la estructura glicérica de una manera estructuralmente homogénea o heterogénea, para constituir tripalmitina o aceite de palma, por ejemplo.

Cuando R^I es H, se debe agregar una cantidad igual de alcohol R^I-OH.

- 25 En el caso específico en el que se debe obtener biodiesel como una mezcla final, el triglicérido puede ser uno de los aceites vegetales comúnmente usados en la producción de biodiesel, y el t-butil metil éter se puede usar como éter. Si se usa el alcohol t-butílico correspondiente en lugar de éter t-butílico, se debe agregar una cantidad igual de metanol.

La materia prima que contiene uno o más triglicéridos de ácidos grasos puede contener:

- 30 - aceites vegetales, como los seleccionados del siguiente grupo:

aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de canola, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, almendra aceite, aceite de sechut, anacardo, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de piñones, aceite de pistacho, aceite de nuez, aceites cítricos, aceite de semilla de pomelo, aceite de limón, aceite de naranja, aceite de ricino, aceite de cáñamo, aceite de mostaza, aceite de rábano, aceite de salvado de arroz, aceite de salicornia, aceite de jatropa, aceite de jojoba, aceite de linaza, aceite de amapola, aceite de stillingia, aceite de árbol frutal, aceite de alcachofa, aceite de semilla de zanahoria, aceite de mango y aceite de espino amarillo;

- 35 - grasas animales, tales como las seleccionadas del siguiente grupo: sebo de buey, manteca de cerdo, grasa de aves de corral y aceites de pescado;

- aceites y grasas residuales de diversos orígenes, como los seleccionados del siguiente grupo: aceites y grasas usados en restaurantes y la industria de la restauración en general, presentes en los residuos de las industrias agroalimentarias y pesqueras, etc.

5 Los catalizadores ácidos, libres o inmovilizados sobre un soporte, se seleccionan preferiblemente del siguiente grupo:

- ácidos minerales fuertes, tales como H_2SO_4 , HNO_3 , HCl y HF , y ácidos orgánicos, tales como CH_3COOH , ácido p-toluenosulfónico y derivados, ácidos y derivados alquilsulfónicos;

- zeolitas, tamices moleculares, fosfatos, circonatos, caolinita, montmorillonita, arcillas de pilares, hidrotalcitas y resinas de intercambio de iones ácidos;

10 - ácido sólido o materiales adecuadamente funcionalizados con ácido tales como óxidos y/o polímeros perfluorados, sílices y sílices dopadas con Al, Ti o Zr, en diferentes morfologías tales como heteropoliácidos amorfos y mesoestructurados adsorbidos y/o unidos covalentemente a óxidos metálicos; óxidos metálicos, tales como Al_2O_3 y ZrO_2 , funcionalizados con grupos fosfato y/o sulfato; ácidos carboxílicos orgánicos sulfónicos y/u orgánicos inmovilizados sobre sílice amorfa y/o sílice meso- y microestructurada; polioximetilatos estabilizados sobre sílice y/o

15 titania; estructuras de Keggin que contienen iones de niobio, líquidos iónicos y/o nanotubos de carbono (mono y multicapa) funcionalizados con ácidos carboxílicos orgánicos sulfónicos y/u orgánicos.

La irradiación puede tener lugar en microondas, ultrasonido o frecuencias electromagnéticas de ondas de radio o en diferentes tipos de frecuencias electromagnéticas, de forma simultánea o sucesiva.

20 "Microondas" indica radiación electromagnética con una frecuencia que varía de 0.3 a 300 GHz; se usan preferiblemente microondas con una frecuencia que varía de 0.9 a 25 GHz, y en particular de 2 a 3 GHz.

"Ultrasonido" indica ondas de sonido mecánicas con una frecuencia que excede los 20 KHz, preferiblemente se usa radiación con una frecuencia que oscila entre 20 y 100 KHz.

"Ondas de radio" indica radiación electromagnética con una frecuencia que va de 0 a 300 GHz; se usan preferiblemente ondas de radio con una frecuencia que varía de 1 a 100 MHz, más preferiblemente de 10 a 50 MHz.

25 El catalizador ácido usado en la reacción puede ser un catalizador de ácido libre o inmovilizarse sobre un soporte.

[La mezcla de reacción se irradia preferiblemente durante entre 0.15 y 3-4 horas.

El catalizador ácido usado en la reacción puede ser un catalizador de ácido libre o inmovilizarse sobre un soporte.

El catalizador ácido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en:

30 - ácidos minerales fuertes, tales como H_2SO_4 , HNO_3 , HCl y HF , y ácidos orgánicos, tales como CH_3COOH , ácido p-toluenosulfónico y derivados, ácidos alquilsulfónicos y derivados;

- zeolitas, tales como ZSM-5, mordenita, zeolitas Y, USY y beta, SAPO-11, SAPO-34, tamices moleculares, fosfatos, circonatos, caolinita, montmorillonita, arcillas pilares, hidrotalcitas y resinas de intercambio iónico ácidas tales como Amberlyst-15®, y -35®, Nafion SAC-13®, etc. ;

35 - ácido sólido o materiales funcionalizados con ácido adecuados tales como óxidos y/o polímeros perfluorados como Nafion SAC-13, inmovilizados sobre sílice; sílices y sílices dopadas con Al, Ti o Zr en diferentes morfologías tales como xerogel amorfo o aerogel, meso- y microestructuradas, como MCM41, MCM48, SBA-15 y HMS, heteropoliácidos (HPA), ácidos adsorbidos y/o covalentemente unidos a los óxidos metálicos tales como óxidos de Al_2O_3 y/o ZrO_2 funcionalizados con grupos fosfato y/o sulfato; ácidos carboxílicos orgánicos sulfónicos y/u orgánicos inmovilizados sobre sílice amorfa y/o sílice meso- y microestructurada; polioximetilatos estabilizados sobre sílice y/o

40 titania; estructuras de Keggin que contienen iones de niobio; óxidos de niobio; líquidos iónicos y/o nanotubos de carbono (mono y multicapa) funcionalizados con ácido carboxílico sulfónico orgánico y/u orgánico.

Ejemplos

Ejemplo 1 - Conversión de tripalmitina a una mezcla de palmitato de metilo y éteres de tert-butilo de glicerol

45 Se colocaron 500 mg de tripalmitato de glicerol (PM 807.32, 0.619 mmol), disueltos en 1.6 ml de éter de tert-butilo metil (d 0.744 mg/ml, PM 88.15, 24.5 mmol), en un tubo de ensayo de microondas, y se añaden a la solución 30 mg de catalizador, que consiste en sílice amorfa al 10% funcionalizada con grupos sulfónicos. La mezcla de reacción se irradia mediante microondas de 20 vatios, bajo agitación, durante un tiempo de reacción de hasta 3 horas. El ensayo de HPLC demuestra la conversión casi total de tripalmitato de glicerol a palmitato de metilo y una mezcla de éteres de glicerol mono- y di-tert-butilo, en una proporción de 70:30. No hay formación de glicerol libre, como se muestra en

50 la figura 1.

Ejemplo 2 - Conversión de aceite de soja en una mezcla de FAME y éteres de tert-butilo de glicerol

- 5 Se colocó 1 g de aceite de soja (d 0.917 mg/ml, 0.619 mmol), disueltos en 3.2 ml de éter de tert-butil-metil (d 0.744 mg/ml, MW 88.15, 24.5 mmol), en un vial de microondas y se agrega a la solución 30 mg de catalizador, que consiste en sílice amorfa al 10% funcionalizada con grupos sulfónicos. La mezcla de reacción se irradia mediante microondas de 20 vatios, bajo agitación, durante un tiempo de reacción de hasta 3 horas. El ensayo de HPLC demuestra la conversión casi total del aceite de soja en una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos, FAME, éteres de mono y di-tert-butilglicerol, este último en una proporción de 70:30. No hay formación de glicerol libre, como se muestra en la figura 2.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la conversión de una materia prima que contiene uno o más triglicéridos de ácidos grasos a una mezcla que contiene uno o más ésteres alquílicos de ácidos grasos y t-alquil glicerol, que comprende la reacción de dicha materia primera con un compuesto de fórmula (I) :



en la que:

R^I es un alquilo, alquenilo o alquinilo que tiene 1-18 átomos de carbono; R es H o un grupo alquilo terciario de fórmula (II):



10 en la que R^{III} , R^{IV} y R^V son independientemente un grupo alquilo, alquenilo o alquinilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

en la que dicha reacción se lleva a cabo en la presencia de un catalizador de transesterificación ácida por irradiación con microondas y/o ultrasonidos y/u ondas de radio, con la condición de que cuando R es H, se añada un alcohol de fórmula R-OH,

15 en la que R es como se definió anteriormente, en una cantidad equimolar a R^I -OH.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^{III} , R^{IV} y R^V en la fórmula (II) se seleccionan del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, t-butilo, etenilo, propenilo, isopropenilo, butenilo, isobutenilo, hexenilo, etinilo, propinilo y butinilo.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que R^{III} , R^{IV} y R^V en la fórmula (II) son metilo.

20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R^I en la fórmula (I) es seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que R^I en la fórmula (I) es metilo.

6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto de fórmula (I) es tert-butil metil éter.

25 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la materia prima es seleccionada del grupo que consiste en:

- aceites vegetales tales como aceite de coco, aceite de maíz, aceite de semilla algodón, aceite de oliva, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de colza, aceite de canola, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de almendras, aceite de nuez de haya, aceite de cajú, aceite de avellana, aceite de macadamia, aceite de piñones, aceite de pistacho, aceite de nuez, aceites cítricos, aceite de semilla de pomelo, aceite de limón, aceite de naranja, aceite de ricino, aceite de cáñamo, aceite de mostaza, aceite de rábano, aceite de salvado de arroz, aceite de salicornia, jatropha aceite, aceite de jojoba, aceite de linaza, aceite de amapola, aceite de stillingia, aceite de árbol frutal, aceite de alcachofa, aceite de semilla de zanahoria, aceite de mango y aceite de espinillo;

35 - grasas animales como sebo de vaca, manteca de cerdo, grasa de aves de corral y aceites de pescado;

- aceites de desperdicios y grasas de diversas fuentes, tales como aceites y grasas usados en restaurantes y la industria de la restauración en general, y presentes en los residuos de las industrias agroalimentarias y de productos del mar.

40 8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la irradiación tiene lugar solo con un tipo de frecuencia electromagnética elegida entre microondas, ultrasonidos u ondas de radio o con diferentes tipos de dichas frecuencias electromagnéticas, de forma simultánea o sucesiva.

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el catalizador ácido usado en la reacción puede ser un catalizador de ácido libre o inmovilizado sobre un soporte

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en:

- ácidos minerales fuertes y ácidos orgánicos;

5 - zeolitas, tamices moleculares, fosfatos, circonatos, caolinita, montmorillonita, arcillas pilares, hidrotalcitas y resinas de intercambio iónico ácidas;

10 - ácido sólido o materiales funcionalizados con ácido adecuados tales como óxidos y/o polímeros perfluorados; sílices y sílices dopadas con Al, Ti o Zr en diferentes morfologías, heteropoliácidos, ácidos adsorbidos y/o covalentemente unidos a óxidos metálicos; ácidos carboxílicos orgánicos sulfónicos y/u orgánicos inmovilizados sobre sílice amorfa y/o sílice meso- y microestructurada; polioximetilatos estabilizados sobre sílice y/o titania; estructuras de Keggin que contienen iones de niobio; óxidos de niobio; líquidos iónicos y/o nanotubos de carbono funcionalizados con ácidos sulfónicos orgánicos y/o ácidos carboxílicos orgánicos.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el catalizador ácido es ácido alquilsulfónico unido a sílice amorfa.

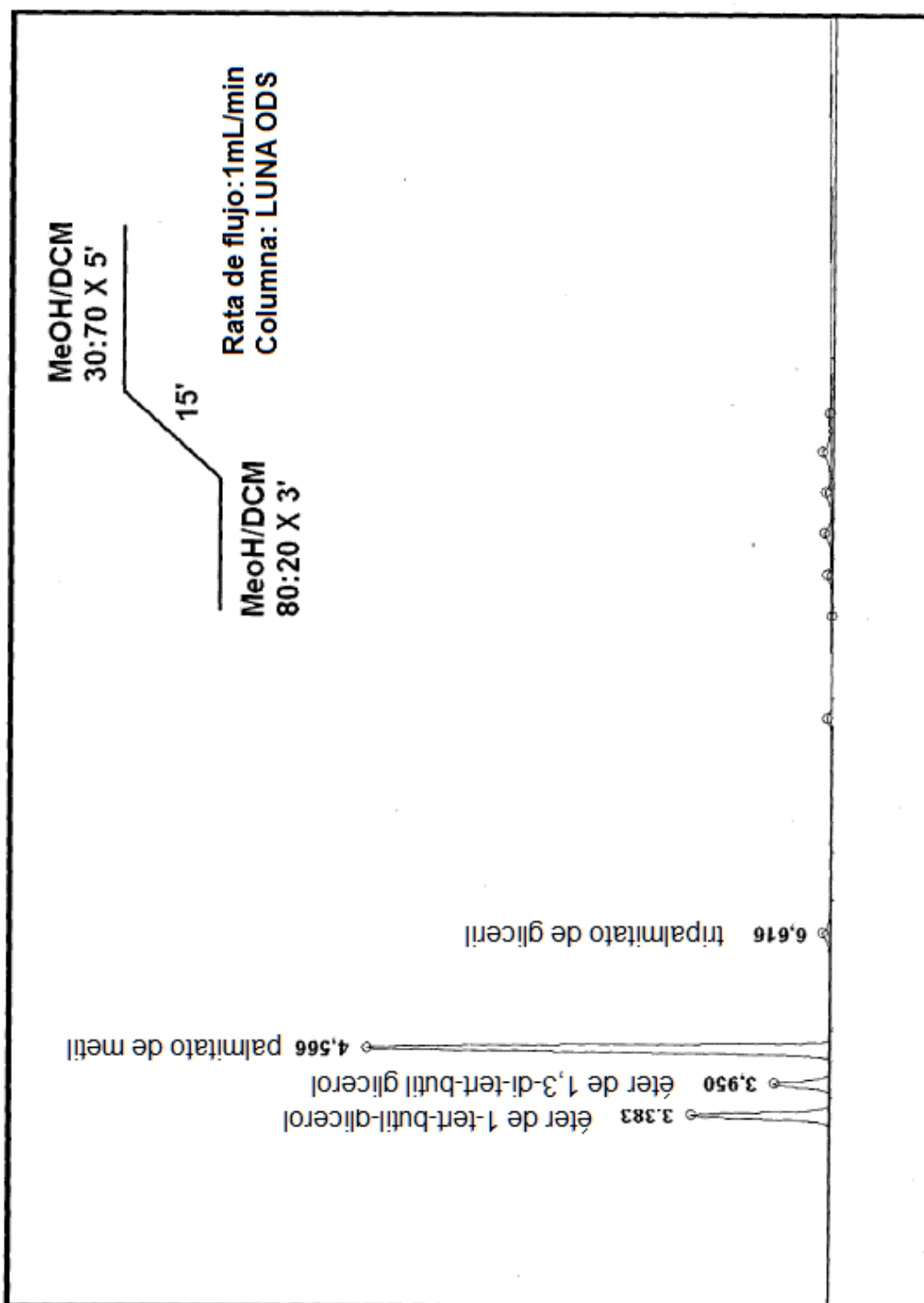


Fig. 1

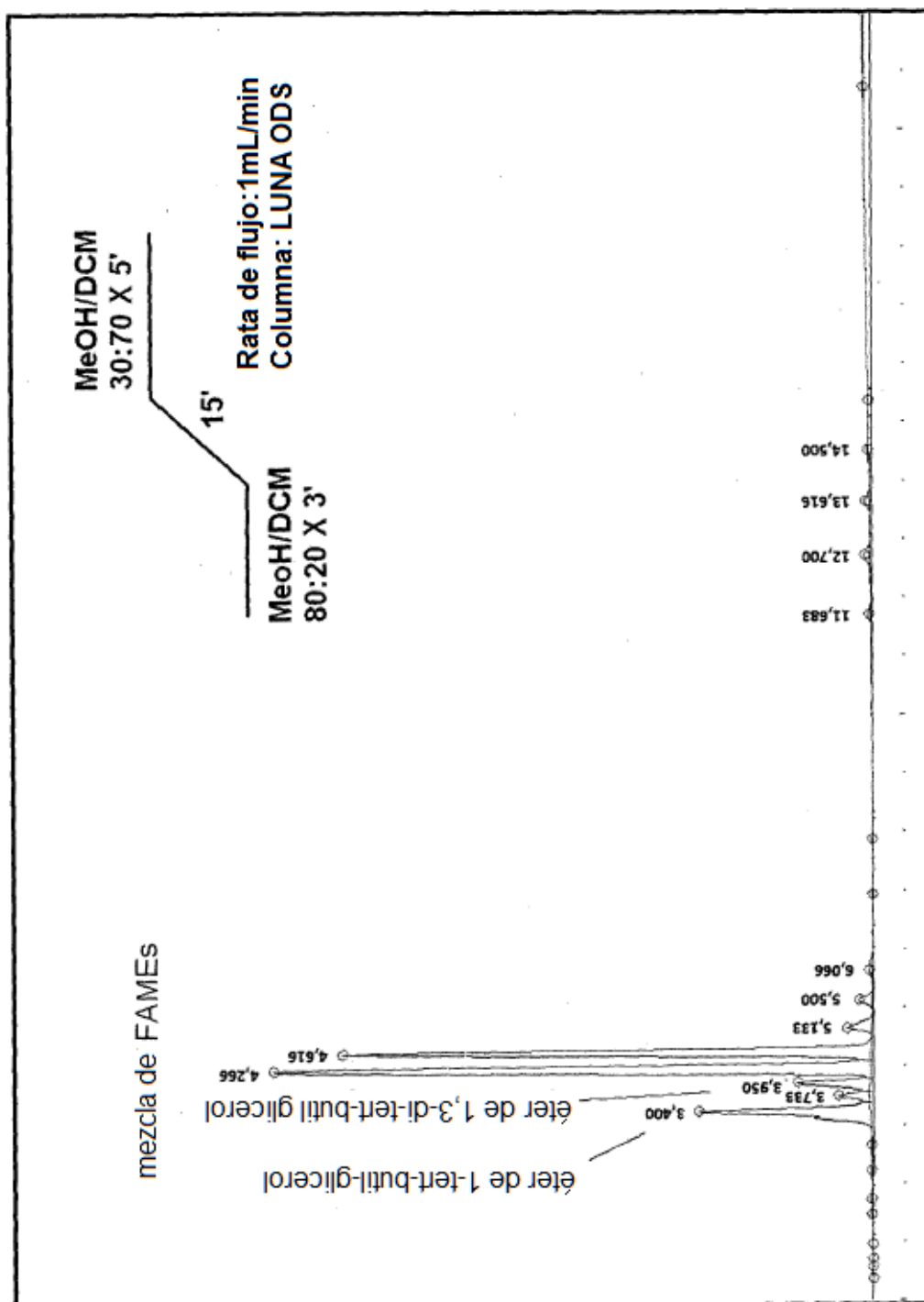


Fig. 2