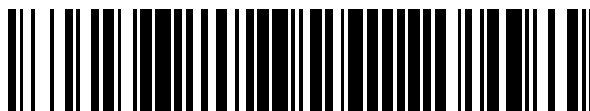


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 167**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

C10L 1/222 (2006.01)

C10L 1/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2007 PCT/US2007/069534**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2007 WO07146567**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2007 E 07762295 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2038378**

54 Título: **Combustibles de ésteres alquílicos estabilizados que comprenden alquilalcanolaminas y alquilhidroxilaminas**

30 Prioridad:

09.06.2006 US 812219 P

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

21.03.2018

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**GERNON, MICHAEL, D.;
MARTYAK, NICHOLAS, M. y
DOWLING, CONOR, M.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 167 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

Combustibles de ésteres alquílicos estabilizados que comprenden alquilalcanolaminas y alquilhidroxilaminas

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a combustibles de ésteres alquílicos. En particular, esta invención se refiere al uso de mezclas de alquilalcanolaminas y alquilhidroxilaminas como estabilizantes para combustibles de ésteres alquílicos.

Antecedentes de la invención

10 Los combustibles que se usan actualmente en los vehículos de transporte se obtienen predominantemente del petróleo refinado, un recurso no renovable. Los problemas ambientales junto con el agotamiento de reservas de petróleo han estimulado el desarrollo de combustibles de transporte renovable. Una fuente de aceite combustible renovable es el biodiesel, un combustible alternativo de combustión limpia producido a partir de recursos renovables. El biodiesel no contiene petróleo, pero se puede mezclar en cualquier concentración en cualquier nivel con combustible diesel a base de petróleo para crear una mezcla de combustible. Debido a que tiene propiedades de combustión similares a las del diesel, el biodiesel se puede usar en motores de encendido por compresión (diesel) existentes con poca o ninguna modificación. El biodiesel es biodegradable, esencialmente no tóxico, y
15 esencialmente libre de azufre y compuestos aromáticos, y por lo tanto puede proporcionar ciertas ventajas medioambientales.

20 El biodiesel es esencialmente una mezcla de ésteres metílicos y/o etílicos de ácidos grasos, que se obtienen típicamente por transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos (aceites vegetales y/o grasas animales) con un alcohol como metanol y/o etanol en presencia de un catalizador para dar mono-alquil ésteres y glicerina, que se elimina. Además de los ácidos grasos saturados, como el ácido esteárico (ácido *n*-octadecanoico) y ácido palmítico (ácido *n*-hexadecanoico), estos aceites de origen natural contienen ácidos grasos insaturados, tales como el ácido oleico (ácido *cis*-9-octadecenoico), ácido linoleico (ácido *cis*, *cis*-9,12-octadecadienoico), α -linoleico (ácido *cis*-*cis*-9,12,15-octadecatrienoico) y otros ácidos grasos que llevan uno o más dobles enlaces carbono-carbono. Los combustibles de ésteres alquílicos obtenidos a partir de estos aceites también contienen ésteres, típicamente
25 ésteres metílicos y/o etílicos, de estos ácidos insaturados.

30 La estabilidad de almacenamiento es un problema con los combustibles de ésteres alquílicos ya que la insaturación los hace susceptibles a la oxidación. Los ésteres de ácidos grasos pueden ser oxidados por el oxígeno atmosférico y/o metabolizados por microbios para producir ácidos carboxílicos de cadena más corta que generan un olor fétido característico y un exceso de acidez. Un combustible de éster alquílico que se ha degradado significativamente por oxidación y/o colonización microbiológica generalmente se denomina rancio. El olor de un combustible de éster alquílico rancio se detecta fácilmente, y el índice de acidez, expresado generalmente como los miligramos de hidróxido de potasio consumidos por gramo de combustible, se elevará significativamente. El exceso de acidez en los combustibles de ésteres alquílicos causa una serie de problemas, que incluyen corrosión, combustión deficiente, punto de fluidez elevado, depósitos de válvula y descomposición acelerada. Por lo tanto, existe una necesidad de formas de reducir o eliminar la degradación oxidativa de los ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados encontrados en combustibles de ésteres alquílicos.
35

40 La solicitud internacional WO 2006/016991 describe un método para inhibir el crecimiento de microorganismos en un sistema de hidrocarburo líquido que contiene agua, que comprende añadir a dicho sistema una cantidad biocidamente eficaz de una combinación de un agente biocida de la familia de tiazol y al menos una alquil etanolamina.

45 La solicitud internacional WO 2004/024810 describe una mezcla que comprende i) un estabilizador de procesamiento seleccionado del grupo que consiste en estabilizantes de hidroxilamina, estabilizantes de nitrona y estabilizantes de benzofuran-2-ona, y ii) un agente antiestático seleccionado del grupo que consiste en una amina etoxilada y/o una amida etoxilada; la mezcla se usa para estabilizar un material orgánico contra la degradación oxidativa, térmica o inducida por la luz.

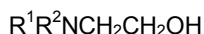
Sumario de la invención

La invención es un combustible de éster alquílico estabilizado como se define en la reivindicación 1.

Descripción detallada de la invención

50 A menos que el contexto indique lo contrario, en la memoria descriptiva y las reivindicaciones, los términos éster alquílico, alquilalcanolamina, alquilhidroxilamina, aditivo y términos similares también incluyen mezclas de tales materiales. A menos que se especifique lo contrario; todos los porcentajes son porcentajes en peso y todas las temperaturas están en grados centígrados (grados Celsius). La invención es un combustible de éster alquílico estabilizado de acuerdo con la reivindicación 1.

Las alquilalcanolaminas tienen la estructura:



en la que R^1 es un grupo alquilo o un grupo isoalquilo de 3 a 9 átomos de carbono, y R^2 es $-CH_2CH_2OH$.

Más preferiblemente, la alquilalcanolamina comprende 5 a 16 átomos de carbono. Las alquilalcanolaminas incluyen, por ejemplo, butildietanolamina (BDAE) ($n-C_4H_9N(CH_2CH_2OH)_2$), butilaminoetanol (BAE) ($(n-C_4H_9)HNCH_2CH_2OH$),
 5 dibutilaminoetanol (DBAE) ($(n-C_4H_9)_2NCH_2CH_2OH$), diisopropilaminoetanol (DIPAE) ($(i-C_3H_7)_2NCH_2CH_2OH$), octilaminoetanol (OAE) ($(n-C_8H_{17})HNCH_2CH_2OH$) y octildietanolamina (ODEA) ($(n-C_8H_{17})N(CH_2CH_2OH)_2$). También se pueden usar mezclas de dos o más de las alquilalcanolaminas.

Las alquilhidroxilaminas se seleccionan entre N-etilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N-*n*-propilhidroxilamina, N, N-di-*n*-propilhidroxilamina, N-iso-propilhidroxilamina, N, N-di-iso-propilhidroxilamina, N-*n*-butilhidroxilamina, N, N-di-*n*-butilhidroxilamina, N-*n*-hexilhidroxilamina, N, N-di-*n*-hexilhidroxilamina, N-*n*-octilhidroxilamina, N, N-di-*n*-octilhidroxilamina, N-*n*-decilhidroxilamina, y N, N-di-*n*-decilhidroxilamina. Una alquilhidroxilamina preferida es N, N-dietilhidroxilamina (DEHA) ($(C_2H_5)_2NOH$).
 10

El combustible de éster alquílico estabilizado comprende una cantidad eficaz de la alquilalcanolamina, o la mezcla de alquilalcanolaminas, y una cantidad eficaz de la alquilhidroxilamina, o la mezcla de alquilhidroxilaminas. Una
 15 cantidad eficaz es la cantidad necesaria para lograr el resultado deseado, la estabilización del combustible de éster alquílico mediante la reducción o eliminación de la degradación oxidativa de los ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados encontrados en los combustibles de ésteres alquílicos. De acuerdo con la invención, la cantidad efectiva de la alquilalcanolamina, o la mezcla de alquilalcanolaminas, es de aproximadamente 10 ppm a 500 ppm en peso, con respecto al peso del combustible de éster alquílico estabilizado. Además de acuerdo con la invención, la
 20 cantidad efectiva de la alquilhidroxilamina, o la mezcla de alquilhidroxilaminas, es de aproximadamente 10 ppm a 500 ppm en peso, con respecto al peso del combustible de éster alquílico estabilizado.

El combustible de éster alquílico estabilizado comprende una mezcla de ésteres metílicos y/o etílicos de ácidos grasos, fabricados típicamente por transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos (aceites vegetales y/o grasas animales) con un alcohol tal como metanol y/o etanol en presencia de un catalizador para producir ésteres monoalquílicos y glicerina, que se elimina. Tales procesos son bien conocidos por los expertos en la técnica. Los
 25 aceites de materia prima más comúnmente usados son aceites de semillas de triglicéridos (por ejemplo, aceite de soja, aceite de canola, aceite de palma, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de mostaza, aceite de linaza, aceite de tung, etc.). Las grasas animales, como la manteca de cerdo y el sebo de vaca, también se pueden usar. La composición de éster alquílico exacta dependerá de la materia prima o materiales utilizados, el alcohol utilizado para el proceso de transesterificación y las condiciones de procesamiento. Sin embargo, el
 30 combustible de éster alquílico contiene típicamente al menos los ésteres metílicos y/o etílicos de ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico y ácidos linolénicos. Los cinco ácidos grasos principales que se encuentran en los triglicéridos del aceite de soja son, por ejemplo, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico y ácidos linolénicos.

El "biodiesel" es un combustible de éster alquílico que cumple con las especificaciones de la American Society for Testing and Materials (ASTM) D 6751, incorporada aquí como referencia. El biodiésel tiene un punto de inflamación de copa cerrada mínimo de 130 ° C, un número mínimo de cetano de 47 y una temperatura de destilación, temperatura equivalente atmosférica, recuperada en un 90%, de 360 °C como máximo. La glicerina libre es 0,020% o menos. La glicerina total es 0,240% o menos.
 35

Los ingredientes de la composición de aditivo se pueden mezclar simplemente con el combustible de éster alquílico ya sea individualmente, o juntos, o junto con otros aditivos como un paquete de aditivos. La mezcla no requiere ningún calentamiento u otras etapas especiales de procesamiento. Por lo tanto, la mezcla se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, aunque se pueden usar temperaturas más bajas o más altas siempre que la mezcla sea razonablemente fácil y no se produzcan reacciones no deseadas. Por lo general, la temperatura será de 10 ° a 50 °
 40 C.

El combustible estabilizado también puede comprender uno o más aditivos para afectar las propiedades del combustible, como la viscosidad del combustible a 35 °C (o a la temperatura de funcionamiento del motor), el punto de fluidez del combustible, la velocidad o el grado de formación de óxido u otra corrosión de metales en contacto con el combustible tratado, y el crecimiento de bacterias, mohos, hongos, limos y otras formas microbianas en el
 50 combustible. Estos aditivos se pueden añadir en la refinería, en el terminal de distribución de combustible, en el tanque o como aditivos comprados por el usuario final para su incorporación al tanque de combustible de un vehículo individual. Los aditivos se pueden añadir individualmente o algunos o todos los aditivos se pueden añadir como un paquete de aditivos preformulado. Estos aditivos son bien conocidos por los expertos en la técnica y pueden incluir, por ejemplo, mejoradores del flujo en frío (también conocidos como mejoradores del flujo del destilado intermedio), tales como copolímeros de etileno/acetato de vinilo; aditivos antisedimentación de cera; estabilizantes de combustible diesel; antioxidantes, tales como antioxidantes de fenol impedidos; mejoradores del número de cetano, tales como nitroalcanos (por ejemplo, nitrato de 2-etilhexilo, nitrato de amilo, nitrato de hexilo y nitratos de octilo mixtos), nitrocarbonatos y peróxidos; mejoradores de la combustión; detergentes y dispersantes; eliminadores de agua y desemulsionantes, tales como alquilarilsulfonatos, polioxilalquilenglicoles y resinas
 55

alquilfenólicas oxialquiladas; agentes antiespumantes; aditivos de lubricidad; aditivos antiestáticos; desactivadores de metal y/o inhibidores de óxido y corrosión; agentes reductores de arrastre; biocidas; y tintes y marcadores.

Estos aditivos se pueden añadir en cualquier cantidad efectiva para lograr un resultado deseado, aunque preferiblemente ascienden a menos de un pequeño porcentaje en peso de la composición. Los antioxidantes, por ejemplo, se añaden por debajo de 500 ppm, típicamente por debajo de 200 ppm, y lo más típicamente de 5 a 100 ppm.

Aplicabilidad industrial

Los combustibles estabilizados de la invención se pueden usar sin la adición de destilados de petróleo, como, por ejemplo, "biodiesel", o se pueden usar como una mezcla de ésteres alquílicos y destilados de petróleo. Los destilados de petróleo adecuados incluyen cualquiera de una variedad de combustibles a base de petróleo, que incluyen pero no se limitan a los normalmente denominados "diesel".

Los combustibles estabilizados de la invención son útiles como combustibles para motores de encendido por compresión (diesel). El combustible estabilizado se puede usar directamente en un motor diesel o se puede mezclar con combustible diesel a base de petróleo (combustible "diesel"). El combustible estabilizado y el combustible diesel a base de petróleo se pueden mezclar de cualquier manera adecuada. "Biodiesel" se refiere al combustible puro antes de mezclarlo con combustible diesel. Las mezclas de biodiesel se designan como "BXX" con "XX" que representa el porcentaje de biodiesel contenido en la mezcla (es decir., B20 es 20% de biodiesel, 80% de diesel de petróleo). El combustible mezclado resultante típicamente comprende 5% en peso o más del combustible que contiene éster alquílico estabilizado. Un combustible mezclado típico comprende aproximadamente 5 a 75% en peso del combustible que contiene éster alquílico estabilizado y aproximadamente 25 a 95% en peso de combustible diesel a base de petróleo. Los motores diésel se utilizan ampliamente en los vehículos utilizados en el transporte, como en camiones, autobuses, locomotoras ferroviarias y barcos, así como en vehículos todoterreno para aplicaciones tales como construcción, explotación maderera y minería.

Los combustibles estabilizados de la invención también son útiles como aceites combustibles, que se utilizan principalmente en el calentamiento industrial y doméstico, así como en la producción de vapor y electricidad en plantas de energía. Para esta aplicación, el combustible estabilizado se puede usar directamente o se puede mezclar con aceite combustible a base de petróleo en cualquier relación deseada.

Las propiedades ventajosas de esta invención se pueden observar con referencia a los siguientes ejemplos, que ilustran pero no limitan la invención.

EJEMPLOS

Glosario

BAE	Butilaminoetanol
BDAE	Butildietanolamina
DBAE	Dibutilaminoetanol
DEHA	N,N-dietilhidroxilamina
DIPAE	Diisopropilaminoetanol
OAE	Octilaminoetanol
ODEA	Octildietanolamina

Procedimientos generales

Ejemplo 1

Se sometió una muestra de biodiesel de soja comercial al método de ensayo Rancimat (pasar aire a través de una muestra calentada (110 °C) de biodiesel y determinar el número de horas que se tarda en degradar el biodiesel). A otras muestras se les añadieron 500 ppm de DEHA, 1000 ppm de ODEA y 1000 ppm de ODEA + 500 ppm de DEHA. Los resultados de los ensayos de Rancimat son:

1. En blanco (solo biodiésel): 2,41 horas
2. Biodiesel + 500 ppm DEHA: 7,48 horas
3. Biodiesel + 1000 ppm ODEA: 5,36 horas
4. Biodiesel + 1000 ppm ODEA + 500 ppm DEHA: > 12 horas

La adición de ODEA y DEHA retrasó la degradación del biodiesel a más de 12 horas (después de 12 horas, el ensayo se detuvo pero el biodiesel todavía no estaba degradado).

REIVINDICACIONES

1. Un combustible de éster alquílico estabilizado que comprende:

ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados;

5 de 10 ppm a 500 ppm en peso con respecto al peso del combustible de éster alquílico estabilizado, de al menos una alquilalcanolamina donde dicha alquilalcanolamina tiene la estructura:



en la que R^1 es un grupo alquilo o un grupo isoalquilo de 3 a 9 átomos de carbono y R^2 es $-CH_2CH_2OH$; y

10 de 10 ppm a 500 ppm en peso con respecto al peso del combustible de éster alquílico estabilizado, de al menos una alquilhidroxilamina donde dicha alquilhidroxilamina se selecciona entre N-etilhidroxilamina, N, N-dietilhidroxilamina, N-*n*-propilhidroxilamina, N, N-di-*n*-propilhidroxilamina, N-iso-propilhidroxilamina, N, N-di-iso-propilhidroxilamina, N-*n*-butilhidroxilamina, N, N-di-*n*-butilhidroxilamina, N-*n*-hexilhidroxilamina, N, N-di-*n*-hexilhidroxilamina, N-*n*-octilhidroxilamina, N,N-di-*n*-octilhidroxilamina, N-*n*-decilhidroxilamina, N,N-di-*n*-decilhidroxilamina o mezclas de los mismos

15 2. El combustible de éster alquílico de la reivindicación 1, en el que dichos ésteres alquílicos son ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados, éster etílico de ácidos grasos insaturados o mezclas de los mismos.

3. El combustible de éster alquílico de la reivindicación 2 que comprende además ésteres metílicos y/o etílicos de ácidos grasos saturados.

4. El combustible de éster alquílico de la reivindicación 3, en el que dichos ácidos grasos saturados se seleccionan entre ácido esteárico y ácido palmítico.

20 5. El combustible de éster alquílico de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichos ácidos grasos insaturados se seleccionan entre ácido oleico, ácido linoleico, α -linolénico y mezclas de los mismos.

6. El combustible de éster alquílico de la reivindicación 1, donde dicho combustible comprende 5-75% en peso de éster alquílico y 25-95% en peso de combustible diesel basado en petróleo.

25 7. El combustible de éster alquílico de la reivindicación 1, en el que la alquilalcanolamina se selecciona entre butildietanolamina (BDAE) ($n-C_4H_9N(CH_2CH_2OH)_2$), octildietanolamina (ODEA) ($(n-C_8H_{17})N(CH_2CH_2OH)_2$) o mezclas de los mismos.

30 8. El combustible de éster alquílico de la reivindicación 1, que comprende además modificadores de viscosidad, modificadores del punto de fluidez, inhibidores de corrosión, bactericidas, fungicidas, antioxidantes, estabilizantes, mejoradores de número de cetano, detergentes, dispersantes, agentes antiespumantes, aditivos de lubricidad, aditivos antiestáticos, colorantes, marcadores o mezclas de los mismos.