

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 839**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.04.2010 PCT/FR2010/050759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.10.2010 WO10122265**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2010 E 10723711 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2421940**

54 Título: **Biocarburante constituido de una mezcla de ésteres de ácidos grasos de origen natural, y procedimiento de fabricación de dicho biocarburante**

30 Prioridad:

24.04.2009 FR 0952698

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

20.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DUBOIS, JEAN-LUC

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 704 839 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

Biocarburante constituido de una mezcla de ésteres de ácidos grasos de origen natural, y procedimiento de fabricación de dicho biocarburante

5 La presente invención tiene por objeto un biocarburante diésel constituido de una mezcla de ésteres de ácidos grasos de origen natural y que contiene un éster de ácidos insaturados en ω que contienen una cadena de 11 o 13 átomos de carbono, o ácidos saturados correspondientes.

10 El remplazo de las energías fósiles para asegurar las necesidades futuras de energía, constituye una preocupación fundamental. En este marco, el biodiésel constituye un sustituto a los carburantes fabricados a base de petróleo (petrodiésel). Por biodiésel, debe entenderse los carburantes que utilizan como materia prima productos naturales que provienen del cultivo o la cría, es decir, renovables.

15 Este proceso, iniciado desde hace varias décadas, ha sido objeto de trabajos importantes que han conducido a la comercialización de biocarburantes para motores diésel. La base de estos trabajos ha sido la utilización de aceites vegetales obtenidos a partir de semillas de diversas plantas, tales como colza, soja, girasol, palma...o de grasas animales que están constituidas de una mezcla de triglicéridos de ácidos orgánicos grasos, cuya longitud de cadena está comprendida generalmente entre 16 y 18 átomos de carbono.

20 Así es como se ha desarrollado una gama de biodiésel conocida con la abreviatura EMHV, de éster metílico de aceite vegetal (del francés "Ester Méthylique d'Huile Végétale), cuya molécula principal es el éster metílico del ácido oleico. De forma análoga, se han desarrollado los EEHV (ésteres etílicos de los mismos aceites vegetales). Estos biodiésel se conocen en inglés con los nombres de FAME y FAEE para respectivamente "Fatty Acid Methyl Ester" y "Fatty Acid Ethyl Ester". Forman lo que se llama los biodiésel de primera generación.

Estos ésteres pueden obtenerse por transesterificación directa del aceite vegetal obtenido a partir de las semillas de estas plantas, y por analogía transesterificación de la grasa animal, en presencia de metanol, lo que conduce a una mezcla de ésteres cuyas fórmulas dependen de la naturaleza de los aceites o grasas utilizados como carga.

25 Estos ésteres pueden obtenerse también en una primera etapa por hidrólisis de los triglicéridos contenidos en estos aceites o grasas, después en una segunda etapa por esterilización con el metanol. Entre estas dos etapas, es posible proceder a una separación de los ácidos para obtener una mezcla de ésteres enriquecida en al menos uno de estos ésteres.

30 Se pueden encontrar en la publicación "Pure and Applied Chemistry 73, 685-744" IUPAC 2001, las composiciones en materia de ácidos grasos de una gran mayoría de los aceites o grasas, lista establecida en este caso para uso alimentario, pero que pueden, en la totalidad de los casos, servir para la fabricación de biodiésel. Aparte de algunos ejemplos "exóticos", tales como el aceite de nuez de coco, aceite de palmiste y aceite de babassu, que contienen ácidos grasos "cortos" con 12 átomos de carbono, la totalidad de los otros son a base esencialmente de ácidos de C16 y C18, saturados o insaturados.

35 Asimismo, un amplio estudio llevado a cabo por Gerhard Knothe y colaboradores, ha analizado los factores claves de las elecciones en materia de ésteres grasos para la formulación de los biodiésel. Este estudio está resumido en el artículo titulado - "Designer" Biodiésel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuels Properties -publicado en "Energy & Fuels", 2008, 22, 1358-1364. Este artículo trata de la influencia de la estructura de los ácidos grasos, a saber, su longitud de cadena, la presencia o no de dobles enlaces y la presencia de funciones hidroxílicas sobre sus propiedades con respecto a las especificaciones en materia de carburante diésel, tales como las definidas en las normas ASTM D6751 y EN 14214, y especialmente el índice de cetano, la viscosidad, las propiedades de deformación por fluencia y la estabilidad a la oxidación. La conclusión de este estudio es que el oleato de metilo es la principal molécula de base de la mezcla cuyas prestaciones pueden mejorarse por adición de otros ésteres específicos.

45 Este estudio es esencialmente técnico. En el plano práctico, también es necesario situarse en una óptica política teniendo en cuenta un parámetro adicional importante, a saber, que este producto de cultivo o el cultivo de este producto no debe tener incidencia sobre el desarrollo de los cultivos destinados a la alimentación humana indispensable con la evolución de la población mundial. Cada vez es más importante desarrollar cultivos industriales que no compitan con las aplicaciones alimentarias.

50 Para resumir, la selección de una de estas vías depende de manera natural de las propiedades "térmicas y energéticas" de los carburantes obtenidos de este modo, pero también de tres criterios adicionales importantes, a saber, la compatibilidad de estos carburantes con los motores utilizados actualmente, el respeto de las nuevas normas en materia de emisión de CO₂ y la armonización (no competencia) con los cultivos dedicados a la alimentación.

55 Se conocen igualmente los biodiésel conocidos como de segunda generación, que se obtienen por tratamiento con hidrógeno de aceites vegetales, que se lleva a cabo por hidrogenación con hidrocarburos de cadena larga, isomerizados o no. La isomerización de alcanos permite reducir significativamente el punto de turbidez, es decir, la temperatura a la cual los alcanos comienzan a cristalizar.

Al final se ha propuesto igualmente, en un artículo de N. M. Irving, publicado en la 16th European Biomass Conference, 2-6 de junio de 2008, Valencia, España, con el título "Clean, High Enthalpy biofuels" sustituir por nitrilación una función de nitrilo en la función de ácido del ácido graso. Estos nitrilos grasos obtenidos son, sea por nitrilación de los ácidos grasos naturales obtenidos por hidrólisis de los triglicéridos del aceite que proviene de las semillas, ácidos que contienen cadenas comprendidas entre C12 y C18 y centradas principalmente en C16, sea por nitrilación directa del aceite, parecen proporcionar excelentes prestaciones como biodiésel.

El problema que hay que resolver es por lo tanto encontrar un carburante diésel basado en una fuente renovable, que satisfaga al menos las especificaciones de los biodiésel (normas ASTM D6751 y EN 14214), y especialmente los criterios de índice de cetano, de puntos de fusión, de viscosidad y de estabilidad a la oxidación, utilizando una fuente que no conduzca a la fabricación de productos alimentarios, con el fin de evitar toda competencia "prohibida". Estos biodiésel deben, por supuesto, ser totalmente compatibles con los carburantes que provienen del petróleo, con los que son, hasta ahora, utilizados mezclados la mayor parte del tiempo.

Entre estas fuentes posibles se puede destacar los aceites que contienen hidroxiácidos que son poco propicios para la alimentación humana, y especialmente el ricino. En efecto, la semilla de ricino tiene un contenido en aceite de alrededor de 50%. Además, el aceite de ricino, que contiene más de 80% en peso de ácido ricinoleico y alrededor de 15% en peso de ácidos oleico y linoleico, no tiene ninguna aplicación alimentaria, lo que presenta un interés importante en el debate actual entre carburante y alimentario. Este aceite parecía por lo tanto poder constituir una excelente fuente para la fabricación de biodiésel, y eso sobre todo porque esta planta tiene un rendimiento por hectárea particularmente elevado o puede también crecer en terrenos muy difíciles y en condiciones de poca lluvia, allí donde pocas plantas alimentarias pueden cultivarse, lo que limita con mayor motivo la competencia con las plantas con aplicaciones alimentarias. Desgraciadamente, tal y como lo ha identificado G. Knothe en la página 1364 del artículo "Energy & Fuels", citado anteriormente, el ricinoleato de metilo presenta propiedades que excluyen a priori su utilización como base para una aplicación de biodiésel. En efecto, su viscosidad a baja temperatura es muy elevada, su punto de fusión es cercano a 0°C y su índice de cetano muy por debajo de la especificación. Para completarlo, se puede añadir que su estabilidad a la oxidación es menor que las del oleato y el linoleato de metilo.

La utilización del aceite de ricino en la aplicación de biodiésel también se menciona en el artículo "Thermoanalytical characterization of castor oil biodiésel" de Marta M. Conceição et al., publicado en Renewable and Sustainable Energy Reviews - 11 (2007) 964-975 (Elsevier). Este artículo esencialmente analítico ilustra el problema de la viscosidad e informa también de una densidad muy elevada, que de hecho está fuera de las especificaciones para diésel. El aspecto de cetano no se aborda más que de manera incidental en la página 969 § 2, indicando que la transesterificación reduce la viscosidad del aceite sin modificar el cetano, cuyo valor no se conocía. La inadaptación del ricino a esta aplicación es posiblemente debida a la presencia del radical OH en β del doble enlace. Se encuentra el mismo problema con las semillas de las plantas del género *Lesquerella*, especialmente *Lesquerella fendleri*, de las que se extrae un aceite que contiene el ácido lesquerólico con más de 50% en peso y mezclado, alrededor de 35% en peso, con diversos ácidos de C18 en su mayoría insaturados.

El interés evidente del aceite de ricino como base para un biodiésel ha conducido a algunos investigadores, como lo destaca G. Knothe, a trabajos sobre la modificación genética de las especies de semillas de ricino, con el objetivo de producir mucho más ácido oleico y menos ácido ricinoleico. Se pueden citar sobre esta materia los trabajos de Pilar Rojas-Barros, publicados en Crop Science, vol. 44, enero-febrero 2004, págs. 76-80 y vol. 45, enero-febrero 2005, págs. 157-162. El documento de patente US 2807633 describe un procedimiento de tratamiento del ácido ricinoleico y de sus ésteres para producir el ácido undecilénico o sus ésteres y heptanal con rendimiento elevado. Se trata de un procedimiento de pirólisis en presencia de vapor de agua.

Ranganathan et al., en Tetrahedron, 36, 12 (1980), págs. 1869-75, describe igualmente la pirólisis de ésteres obtenidos por transesterificación del aceite de ricino para obtener el éster metílico del ácido undecilénico y el heptanal.

El documento de patente FR 952985 describe igualmente un procedimiento de pirólisis de ésteres ricinoleicos, en el que se obtienen buenos rendimientos de ácido undecilénico y heptanal.

El documento de patente WO 2008/155506 describe un procedimiento de preparación de diácidos y de diésteres a partir de ácidos grasos y/o ésteres de ácidos grasos. Algunos diésteres se preparan a partir de ésteres metálicos de ácido ricinoleico sometidos en primer lugar a una etapa de pirólisis para formar el éster undecilénico, que se somete después a una metátesis con un acrilato de metilo, para proporcionar dicho éster de C₁₀ después de hidrogenación. De la misma manera, la pirólisis del éster lesquerólico se utiliza para formar un éster tridecilénico, que se somete igualmente a una metátesis con un acrilato, para obtener un diéster de C₁₄ después de hidrogenación.

Demint et al., en JACS, 30, 6 (1953), págs. 225-227, describe métodos de determinación del índice de aceite y de ácidos grasos libres en las semillas de ricino.

La invención se propone paliar los inconvenientes, fabricando un biodiésel a partir de las semillas de plantas ricas en hidroxiácidos insaturados, tales como el ricino y la lesquerella, por extracción del aceite contenido en la semilla, transformación del ácido ricinoleico y/o del ácido lesquerólico contenido en el aceite en su forma de éster metílico o etílico por transesterificación (o hidrólisis y esterificación), y luego craqueo de este último en ésteres de C₁₁ y/o C₁₃

insaturados en ω , pudiendo si fuera necesario ser saturados por hidrogenación consecutiva de los ésteres insaturados en ω .

5 La invención tiene por objeto un carburante de biodiésel que cumpla las especificaciones tales como las definidas conforme a las normas ASTM D6751 y EN 14214, caracterizado porque es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, dicha mezcla contiene entre 20 y 70% en peso de un compuesto de origen natural no fósil de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{R}_1$, en la que R puede ser o CH_3 o C_2H_5 , n es 7 o 9 y R_1 puede ser o C_2H_5 o $\text{CH}=\text{CH}_2$.

10 El contenido de la mezcla en este compuesto depende por una parte de las prestaciones buscadas en función de las especificaciones y del procedimiento de fabricación del biodiésel, que puede basarse en la utilización de una fuente única de semilla oleaginosa o de una combinación de semillas (extractos de plantas oleaginosas tales como el girasol, la colza, la soja, el cacahuete, el olivo, el sésamo, el cártamo, el coco, la palma...), o, por último de una mezcla posterior de esta mezcla con carburantes de biodiésel de orígenes diferentes o incluso de carburantes diésel que provienen del petróleo con los que son compatibles.

De manera preferida, el contenido en peso de la mezcla de carburantes de biodiésel (ésteres de ácidos grasos) en este compuesto está comprendido entre 30 y 60%.

15 Los compuestos de ésteres insaturados en ω que contienen o 11 o 13 átomos de carbono, presentan, hayan sido sometidos o no a una hidrogenación posterior, características fisicoquímicas que corresponden a las especificaciones de los biodiésel. Pueden por lo tanto utilizarse "puros" en esta aplicación. Sin embargo, por razones económicas, podrán añadirse a un biodiésel de origen diferente para aportarle, según la cantidad añadida, las prestaciones necesarias para la utilización.

20 Por carburante de biodiésel se entiende, en el sentido de la presente invención, un carburante que responda a las especificaciones en materia de carburante diésel, tales como las definidas en las normas ASTM D6751 y EN 14214, y especialmente el índice de cetano, la viscosidad, las propiedades de deformación por fluencia y la estabilidad a la oxidación. Preferiblemente, un carburante de biodiésel, en el sentido de la presente invención, responde a las especificaciones definidas en la obra "Biodiésel Handbook", por Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen y Jürgen Krahl, AOCs press, 2005.

Además, en el momento en que su procedimiento de fabricación está basado en la transformación del ricino (o de lesquerella) en forma de semilla o aceite, está en el plan económico indispensable valorar los otros ésteres presentes en el aceite, y susceptibles de ser utilizados en una composición de carburante de biodiésel, y optimizar de este modo los costes.

30 Por ejemplo, un carburante de biodiésel fabricado únicamente a base de ricino podrá tener la composición siguiente en peso:

C11 :1 ω -undecilenato de metilo de 17 a 92%

C16 :0 palmitato de metilo de 1 a 5%

C18 :0 estearato de metilo de 1 a 7%

35 C18 :1 oleato de metilo de 3 a 20%

C18 :2 linoleato de metilo de 3 a 20%

C18 :1 OH ricinoleato de metilo de 0 a 35%

El compuesto de origen natural no fósil responde a la fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{R}_1$, en la que R_1 es o C_2H_5 o $\text{CH}=\text{CH}_2$, o a la fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{R}_1$, en la que R_1 es o C_2H_5 o $\text{CH}=\text{CH}_2$.

40 Este compuesto que contiene 11 o 13 átomos de carbono es sintetizado a partir de semillas de ricino (*Ricinus communis* L. y otras especies) para el compuesto con 11 átomos de carbono y de semillas de lesquerella (*Lesquerella fendleri* y otras especies) para el compuesto con 13 átomos, semillas de las que se extrae el aceite correspondiente conforme a un proceso perfectamente conocido.

45 De este modo, la invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de un carburante diésel tal como el definido anteriormente, procedimiento en el que se utiliza como materia prima el aceite que proviene de las semillas de ricino y/o de lesquerella, a la que hay que someter al tratamiento siguiente:

(1) transesterificación de los triglicéridos del aceite en presencia de un alcohol ligero, preferiblemente metanol, o etanol, y después separación del glicerol formado,

(2) separación de los ésteres grasos no hidroxilados para formar una fracción enriquecida en hidroxiésteres,

50 (3) craqueo de la fracción de hidroxiésteres de ácido ricinoleico y/o lesquerólico enriquecida para formar el éster del

ácido de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{R}_1$, en la que R puede ser CH_3 o C_2H_5 , n es 7 o 9 y R_1 es $\text{CH}=\text{CH}_2$, sin que este craqueo tenga incidencia sobre los ésteres insaturados de C18 residuales (oleico, linoleico y linolénico),

- (4) separación, por ejemplo por destilación, del heptanaldehído formado y producción de un efluente que comprende ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13 e hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no transformados durante el craqueo de la etapa 3, que después de mezcla con los ésteres grasos no hidroxilados separados anteriormente formará dicho carburante de biodiésel.

En una variante del procedimiento, la etapa 1 puede llevarse a cabo igualmente en dos etapas: hidrólisis de los triglicéridos y después esterificación de los ácidos formados.

En otra variante del procedimiento, el índice de craqueo de la etapa 3 está comprendido generalmente entre 50 y 70%, la mezcla de ésteres producida durante la etapa 4 contendrá a la vez ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13 e hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico. Estos últimos, separados de los ésteres insaturados en ω , podrán ser reciclados ventajosamente como carga de la etapa 3, para aumentar el índice global de craqueo.

En otra variante del procedimiento se puede, después de la separación del glicerol, durante la etapa 2, no proceder a la separación de los ésteres grasos no hidroxilados, y formar por lo tanto una fracción de éster en bruto, es decir, una mezcla que corresponde al conjunto de los ácidos grasos, hidroxiácidos y otros, presentes en las semillas tratadas y el aceite que se deriva. El craqueo de la etapa 3 no tiene incidencia sobre la estructura de los ésteres insaturados de C18 (oleico, linoleico y linolénico). Después de la separación durante la etapa 4 del heptanaldehído de la mezcla de ésteres que está constituida de los ésteres insaturados en ω (C11/C13), de los hidroxiésteres ricinoleico y/o lesquerólico no transformados durante la etapa 3 y de los ésteres de C16 y 18, se puede, después de la separación de los ésteres insaturados en ω , reciclar en la carga de la etapa 3, la fracción residual de los ésteres, esencialmente los hidroxiésteres ricinoleico y/o lesquerólico, para obtener una mejor conversión de estos últimos.

Este reciclaje será ventajosamente precedido de un enriquecimiento de dicha fracción en hidroxiésteres ricinoleico y/o lesquerólico por extracción de los ésteres de C18 (oleico, linoleico y linolénico...) con el fin de evitar una acumulación de estos últimos en el reactor de craqueo. Esta fracción se someterá además ventajosamente, antes o después de la extracción de los ésteres de C18, a una esterificación para reducir los ácidos grasos libres formados eventualmente durante el craqueo que se lleva a cabo en presencia de vapor de agua.

En otra variante de puesta en práctica del procedimiento, se podrá, para evitar toda presencia de la forma ácida de las moléculas que forman la mezcla, proceder a una esterificación del efluente que sale del craqueo antes de todo fraccionamiento de los ésteres. Se eximirá de esta manera de la necesidad de tratar separadamente cada una de las fracciones antes de entrar en la constitución de la mezcla que constituye el carburante de biodiésel.

En otra variante del procedimiento, se puede aplicar a la fracción de éster C11 y/o C13 insaturado una hidrogenación para formar el éster undecanoico $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ y/o tridecanoico $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$, y esto después de haberla separado a la vez de los ésteres oleico y linoleico o linolénico y de los ésteres ricinoleico y/o lesquerólico no convertidos.

Hay que señalar que el ácido lesquerólico (ácido 14-hidroxi-11-eicosanoico), extraído de las semillas que provienen de especies del género *Lesquerella* tiene un contenido comprendido entre 50 y 80% según la especie en el aceite extraído, en el que se encuentran igualmente otros dos hidroxiácidos: el ácido densipólico (ácido 12-hidroxi-9,15-octadecadienoico) y el ácido auricólico (ácido 14-hidroxi-11,17-eicosadienoico), que conducen probablemente a los mismos compuestos, a saber, los ésteres de C11 y C13 y un aldehído insaturado con 7 átomos de carbono.

De esta forma, en los modos de realización preferidos de la invención:

- después de la separación del heptanaldehído, el efluente se somete a una separación de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, y la fracción de los hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico se recicla todo o en parte en el craqueo después de haber sido sometida eventualmente a una esterificación con metanol.
- Después de la separación del glicerol, el conjunto de los ésteres que provienen de la transesterificación se somete al craqueo, cuyo efluente se somete a una serie de separaciones sucesivas, del heptanal en primer lugar, luego de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, de los ésteres grasos no hidroxilados al final, y la fracción residual de hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no transformada se recicla todo o en parte en el craqueo, después de haber sido sometida, si fuera necesario, a una esterificación con metanol, y el carburante de biodiésel está constituido de la mezcla de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, de los ésteres grasos no hidroxilados y eventualmente de una parte extraída de los hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no convertidos.

El aceite se obtiene generalmente a partir de las semillas por presión, seguido de una extracción eventualmente con la ayuda de un disolvente orgánico como el hexano o la acetona. La transesterificación del aceite se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 80°C, en presencia de un exceso de un alcohol ligero, preferiblemente el metanol, y en medio alcalino (soda, potasa, metilato de sodio o de potasio...) que forma un catalizador. Las

separaciones glicerol/ésteres (etapa 2), hidroxísteres/ésteres (etapa 2 o 4), ésteres insaturados en ω (C11 y/o C13), ésteres (C16/C18/C20) se realizan generalmente por destilación, pero podrían serlo también mediante todo medio conocido por el experto en la técnica.

5 El craqueo (o pirolisis) de los ésteres se lleva a cabo a una temperatura comprendida generalmente entre 500 y 650°C, en presencia de vapor de agua. Esta etapa se describe en la obra "Les Procédés de Péetrochimie" de A. Chauvel et al., publicada en Editions TECHNIP (1986) en la parte dedicada a la síntesis del ácido amino-11-undecanoico.

10 La puesta en práctica del procedimiento en sus diversas variantes conduce, a partir de una misma materia de partida, a la obtención de una mezcla de ésteres con, junto al éster del ácido ω -undecilénico y/o ω -tridecilénico, esencialmente los ésteres de los ácidos oleico, linoleico, linolénico, esteárico y palmítico, así como una fracción de éster ricinoleico y/o lesquerólico no convertido. Los contenidos respectivos de sus constituyentes dependen del procedimiento elegido para su puesta en práctica y del objetivo buscado en materia de prestaciones en el marco de las especificaciones de biodiésel, así como lo mostrado más adelante en la descripción.

15 Otro objeto de la invención es una variante de puesta en práctica del procedimiento de la invención en la que, la etapa inicial se realiza utilizando como carga, no el aceite resultante de la extracción de las semillas, sino directamente las mismas semillas.

En efecto, se ha descrito anteriormente la preparación a partir de semillas de plantas oleaginosas, de ésteres de ácidos grasos, en dos etapas, a saber, una etapa de extracción de aceite de las semillas en presencia eventualmente de disolvente y una etapa de transesterificación de este aceite en presencia de alcohol y de catalizador alcalino, que conduce a la obtención de una fase de éster y una fase de glicerol.

20 En la variante del procedimiento, la etapa preliminar de extracción del aceite de las semillas y la etapa de transesterificación de los triglicéridos se realizan en una sola etapa. Esta nueva primera etapa consiste en un procedimiento de trituración reactiva de las semillas oleaginosas de ricino o de lesquerella, lo que permite, partiendo de semillas condicionadas específicamente y en presencia de alcohol ligero y de catalizador alcalino, llevar a cabo en una sola etapa la trituración y la reacción de transesterificación de los triglicéridos presentes en el aceite, para conducir a la obtención simultánea de una torta, glicerol y ésteres de ácidos grasos, especialmente ésteres de ácido ricinoleico y/o lesquerólico.

25 Un objeto de la invención es un procedimiento de fabricación del carburante definido anteriormente, sintetizado a partir de las semillas de ricino (*Ricinus communis* y otros) para el compuesto con 11 átomos, y de semillas de lesquerella (*Lesquerella fendleri* y otros) para el compuesto con 13 átomos, que contiene las etapas siguientes:

- 30
- 1) acondicionamiento de las semillas con un índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g sin descascarillado previo,
 - 2) puesta en contacto de las semillas condicionadas con un alcohol ligero anhidro y un catalizador alcalino, en condiciones de temperatura y de duración suficientes para permitir la extracción y la transesterificación simultáneas del aceite vegetal, y que conduce a la obtención de una mezcla que comprende los ésteres de ácidos grasos presentes en la semilla, glicerol y una torta, y después
 - 35 3) separación del glicerol y de la torta formados,
 - 4) craqueo de la fracción de éster resultante que contiene una proporción mayor de éster ricinoleico y/o lesquerólico para formar el éster del ácido de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2$, sin que este craqueo tenga incidencia sobre los ésteres insaturados de C18 presentes en la carga (oleico, linoleico y linolénico),
 - 5) producción de una mezcla de ésteres por separación (por destilación) del heptanaldehído formado.

40 Este procedimiento se diferencia del procedimiento precedente por las solas fases iniciales de producción de la mezcla de ésteres grasos, cuyo término está marcado por la separación del glicerol. El conjunto de las variantes de puesta en práctica del primer procedimiento son naturalmente aplicables en el segundo; es así como la separación de los ésteres grasos de los hidroxísteres para alimentar el craqueo con una fracción enriquecida en hidroxísteres, sea a continuación o en el transcurso de las etapas 2 y 3, sea a continuación o en el transcurso de las etapas 4 y 5, permitirá aumentar el rendimiento del craqueo de los hidroxísteres; es así como igualmente será posible esterificar la mezcla de ésteres después de la separación del heptanaldehído y, asimismo, hidrogenar si fuera necesario los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13.

50 De esta forma, preferiblemente, la mezcla de ésteres se somete a una separación de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, y después de los ésteres grasos no hidroxilados y que la fracción residual de los hidroxísteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no convertidos se recicla todo o en parte en el craqueo después de haberse sometido a una esterificación con el metanol; el carburante de biodiésel está constituido de la mezcla de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, de los ésteres grasos no hidroxilados y eventualmente de una parte extraída de los hidroxísteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no convertidos.

Esta variante del procedimiento según la invención permite hacer reaccionar "in situ" por una parte el alcohol ligero

con el aceite contenido en el interior de la semilla, y por otra parte hacer reaccionar el mismo alcohol con los triglicéridos para la transesterificación, el alcohol juega a la vez el papel de disolvente de extracción y de reactivo.

5 Una ventaja de la variante del procedimiento frente a los procedimientos convencionales reside en la poca cantidad de agua empleada. Las operaciones de refinado del aceite en bruto, por ejemplo, consumen mucha agua. Esta economía de agua es una ventaja mayor en el marco del desarrollo de esta tecnología en los países en vías de desarrollo, y en menor medida en los países ricos, ya que el agua tiende a convertirse en una comodidad cada vez más costosa.

10 La primera etapa del procedimiento consiste en condicionar las semillas de ricino o de lesquerella, utilizadas solas o mezcladas con otras semillas de plantas oleaginosas, oleoproteaginosas o proteaginosas. Este condicionamiento se lleva a cabo en semillas enteras. Comprende una primera operación de aplastamiento de las semillas, seguido de una operación de secado de las semillas aplastadas.

15 El objetivo del condicionamiento de la semilla es volver el aceite lo más accesible posible al alcohol, sin no obstante alterar demasiado su resistencia mecánica. Esto evita la formación de una pasta y de partículas, perjudiciales respectivamente para la puesta en práctica de un procedimiento continuo y para la purificación final de los ésteres producidos. Además, la semilla condicionada debe permitir un paso fácil del fluido que reacciona (mezcla de alcohol – catalizador alcalino) conforme a un sencillo fenómeno de percolación.

Conforme a una variante de realización, las semillas frescas son aplastadas en una máquina trituradora mecánica con rodillos lisos o acanalados.

20 Las semillas aplastadas de este modo se secan, por ejemplo en una estufa ventilada con regulación de temperatura, o en un secador continuo de cinta o rotatorio con aire caliente. La duración del secado y la temperatura se eligen para obtener una reducción de la humedad de las semillas a valores inferiores o iguales a 2% en peso. Preferiblemente, el secado se realiza rápidamente después del aplastamiento con un plazo de menos de una hora, preferiblemente después de 5 a 10 minutos, a una temperatura suficiente para reducir la humedad de las semillas a un máximo de 2%.

25 La humedad residual de la semilla es determinada mediante termogravimetría. La semilla se muele previamente, y después el triturado obtenido se seca a 105°C en una termobalanza hasta la estabilización del peso. El contenido de agua se expresa en porcentaje de la materia bruta.

30 En una variante preferida de realización, la etapa 1) de condicionamiento de las semillas comprende además una operación de precalentamiento de las semillas, llevada a cabo antes de la operación de aplastamiento. Esta operación de precalentamiento confiere a la semilla una plasticidad más grande, y por lo tanto una compresión más eficaz durante el aplastamiento (ganancia a nivel de la superficie de contacto, de la velocidad de percolación del alcohol y por lo tanto de su capacidad de extracción). Tiene lugar preferiblemente a una temperatura inferior o igual a 100°C.

La puesta en práctica de las diferentes variantes de los procedimientos conforme a la invención se ilustra mediante las representaciones esquemáticas de las figuras 1 a 4 en las que,

1: representa la alimentación de semillas

35 2: representa la alimentación de metanol (alcohol)

3: representa la fracción rica en heptanaldehído

4: representa la fracción rica en éster metílico del ácido C11/C13 insaturado en ω

5: representa la fracción rica en ésteres metílicos no hidroxilados

6: representa la fracción rica en éster metílico del ácido graso hidroxilado no convertido.

40 7: representa el glicerol

R1: representa la unidad de trituración de las semillas o unidad de trituración reactiva de las semillas.

R2: representa la unidad de transesterificación del aceite vegetal

R3: representa la unidad de craqueo térmico de la mezcla de ésteres

45 R4: representa la unidad opcional de esterificación de la fracción rica en ésteres metílicos de ácidos grasos hidroxilados no convertidos.

S1: representa la unidad de separación del heptanaldehído de los otros productos que provienen de R3

S2: representa la unidad de separación del éster metílico del ácido C11/C13 insaturado en ω de los otros ésteres metílicos no craqueados.

S3: representa la unidad de separación de los ésteres metílicos hidroxilados de los otros ésteres.

La figura 1 ilustra el procedimiento según el cual

- se extrae en R1 el aceite de la semilla introducida en (1) mediante una trituración clásica, en presencia o no de un disolvente no representado,
- 5 - se lleva a cabo en R2 la transesterificación de los triglicéridos por medio de metanol introducido en (2), a la salida de R2 se lleva a cabo la separación en (7) del glicerol del medio,
- se realiza en S3 la separación de los ésteres de los ácidos no hidroxilados extraídos en (5), y los ésteres hidroxilados se envían a R3,
- 10 - en R3 la fracción de ésteres hidroxilados se somete a una pirolisis en presencia de vapor de agua (no representado),
- el efluente que proviene de R3 se envía a S1, donde se realiza la separación del heptanaldehído en (3), y luego
- la mezcla de ésteres restantes se envía a S2, donde se separa el éster del ácido C11/C13 insaturado en ω en (4) de los otros ésteres metílicos no craqueados, que se reciclan hacia R3,
- 15 - la fracción reciclada se envía a R4 donde se lleva a cabo una esterificación por medio de metanol (no representado) para eliminar los ácidos formados eventualmente durante la pirolisis, una fracción de los ésteres metílicos no craqueados puede ser extraída en (6) o reciclarse totalmente hacia R3.

20 La figura 2 ilustra un procedimiento conforme al cual se realiza, en el interior de R1, la trituración reactiva de las semillas llevadas a (1) por medio de metanol introducido en (2); se libera así del reactor R2. La extracción del glicerol se lleva a cabo a partir de R1 en (7), y el desarrollo del procedimiento es estrictamente idéntico al que se acaba de describir.

25 La figura 3 ilustra un procedimiento cuyas fases iniciales son idénticas a las de la figura 1 hasta la salida de R2, conforme al cual se envía el conjunto de la mezcla de ésteres que proviene de R2 al reactor de craqueo R3. El efluente que sale de R3 se somete a una serie de separación en S1 para el heptanaldehído en (3), y luego en S2 para el éster del ácido C11/C13 insaturado en ω en (4), y al final en S3 para los ésteres de los ácidos no hidroxilados en (5). El trasiego de los hidroxiésteres no convertidos y no reciclados hacia R3 se realiza en (6). El reciclaje de los hidroxiésteres no convertidos hacia R3 pasa por una esterificación en R4.

30 La figura 4 ilustra un procedimiento conforme al cual se realiza en el interior de R1 la trituración reactiva de las semillas llevadas a (1) por medio de metanol introducido en (2); se libera así del reactor R2. El desarrollo del procedimiento es estrictamente idéntico al que se acaba de describir para la figura 3.

Para la fabricación de los carburantes de biodiésel de la invención, será ventajoso antes de la mezcla final, someter a las fracciones que salen en (4) y (5) a una esterificación para eliminar todo rastro de forma ácida.

Los biodiésel de la invención se ilustrarán mediante los ejemplos que se llevan a cabo a continuación, a partir de una fuente única de hidroxiácidos, el aceite de ricino (y más generalmente las semillas de ricino).

35 Ejemplo 1 (comparativo)

La mezcla "biodiésel" A se obtiene mediante una sencilla transesterificación del aceite de ricino en bruto sin craqueo, por lo tanto ni reciclaje. Conduce a la mezcla de ésteres siguiente expresada en % en peso:

C11 :1 : 0
 C16 :0 : 1,3
 40 C18 :0 : 1,5
 C18 :1 : 4
 C18 :1 OH : 86
 C18 :2 : 5

45 Convencionalmente, "C10" indica el número de átomos de carbono (10 en este caso), ":1" el número de insaturaciones (una en este caso) y "OH" la presencia de una función de hidroxilo.

Esta mezcla presenta un índice de cetano, medible según la norma EN 14214:2003 (o ASTM D6751-07a), demasiado bajo en comparación con la especificación (> 47 o 51), su viscosidad conforme a las mismas normas, demasiado alta,

ES 2 704 839 T3

13,8 mm²/s a 40°C (2-6), el comportamiento en frío (punto de fusión), demasiado alto, -6,7°C (< -20°C).

Ejemplo 2

La mezcla "biodiésel" B se fabricará a partir de la mezcla A, a la que se someterá a un craqueo con un índice de conversión de 70%, y luego a una separación del heptanaldehído formado y al final, la esterificación complementaria de la mezcla de ésteres obtenida.

Conducirá a la mezcla de ésteres siguiente expresada en % en peso:

C11 :1 : 49,8

C16 :0 : 1,7

C18 :0 : 2,0

C18 :1 : 5,3

C18 :1 OH : 34,4

C18 :2 : 6,7

Este biodiésel presentará un índice de cetano de 50,3, que entra dentro de la especificación, pero en el límite bajo, una viscosidad estimada de 7,5, un poco alta, ligeramente por encima de la especificación, un comportamiento en frío bastante bueno, -17,9°C, pero ligeramente por encima de la especificación de invierno. Esta mezcla proporcionará un carburante de biodiésel adecuado, pudiendo utilizarse solo, sin que sea necesario efectuar mezclas.

Ejemplo 3

Una mezcla biodiésel C se fabricará a partir de la mezcla A, a la que se someterá a un craqueo, a la salida del cual se extraerá de la mezcla el aldehído C7, y luego se separará el éster C11 insaturado en ω , y al final se separará la fracción rica en éster ricinoleico residual para reciclarla en el craqueo de los otros ésteres de C18/C16. Al término de estas operaciones, se mezclará el éster C11 insaturada en ω y los otros ésteres de C18/C16, pero no el éster ricinoleico.

Conducirá a la mezcla de ésteres siguiente expresada en % en peso:

C11 :1 : 57,1

C16 :0 : 4,7

C18 :0 : 5,5

C18 :1 : 14,6

C18 :1 OH : 0

C18 :2 : 18,2

Este biodiésel será excepcionalmente bueno, con un índice de cetano de 56, una viscosidad cercana a 3,6, en la horquilla baja, un muy buen comportamiento en frío inferior a -20°C. Este tipo de mezcla podría casi ser utilizada sin necesidad de un complemento exterior.

Ejemplo 4

Un biodiésel D se fabricará a partir de la mezcla A, a la que se someterá a un craqueo, a la salida del cual se extraerá de la mezcla el heptanaldehído, y el éster metílico del ácido undecilénico, y luego se llevará a cabo una extracción parcial de la fracción rica en ricinoleato, ricinoleato para reciclaje en el craqueo. La mezcla biodiésel D estará constituida por el éster 10-undecilénico y la mezcla de ésteres C16/C18 más la parte de la fracción de ricinoleato no reciclada.

Conducirá a la mezcla de ésteres siguiente expresada en % en peso:

C11 :1 : 50

C16 :0 : 4

C18 :0 : 5

C18 :1 : 12

C18 :1 OH : 14

C18 :2 : 15

El índice de cetano de este biodiésel será bueno, superior a 50, y mostrará un buen comportamiento en frío, cercano a -20°C.

Ejemplo 5

5 Este ejemplo ilustra un biodiésel “teórico” E, constituido por el efluente líquido que sale del reactor de craqueo después de una separación sencilla del heptanaldehído. Su composición teórica (no se conoce el índice exacto de craqueo) deberá ser la siguiente.

C11 :1 : 42,9

C16 :0 : 3,6

10 C18 :0 : 4,1

C18 :1 : 10,9

C18 :1 OH : 24,9

C18 :2 : 13,7

Sus prestaciones serán inferiores a las de los biodiésel C y D.

15 Todos de los procedimientos puestos en práctica llevan un “subproducto”, el heptanaldehído. El productor podrá sin embargo valorar este heptanaldehído, que es un producto interesante para la industria en forma de heptanal, de acetal, de ácido, de alcohol, de nitrilo...

Las composiciones de carburante diésel de la invención se ilustran mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo 6. Preparación de una mezcla entre un gasóleo y éster metílico del ácido 10-undecenoico.

20 Se prepara el éster del ácido 10-undecenoico mediante craqueo térmico de un éster metílico de aceite de ricino. El éster metílico del ácido 10-undecenoico se aísla por destilación. Tal compuesto está disponible comercialmente y es producido por el solicitante.

25 Se mezcla entonces el éster metílico del ácido 10-undecenoico obtenido con una base de carburante diésel representativa de las formulaciones Euro 2000: densidad del orden de 0,830 a 15°C, contenido en azufre del orden de 290 ppm, índice de cetano de 51, intervalo de destilación de 170-360°C. La relación de éster metílico del ácido 10-undecenoico/base de carburante es de 10% en peso. Se mide entonces el índice de cetano de la mezcla conforme a la norma ISO 5165. Este es ligeramente superior a 51, lo que permite deducir que el índice de cetano del acetal mezclado es del orden de 52.

Ejemplo 7. Ensayos comparativos de la mezcla con la base de carburante diésel.

30 Se llevan a cabo ensayos con el objetivo de evaluar las prestaciones en materia de emisión de partículas de las composiciones de carburante diésel que contienen 10% en peso del éster metílico del ácido 10-undecenoico, en comparación con las obtenidas con el carburante diésel de referencia.

35 Los ensayos se han llevado a cabo sobre un vehículo diésel equipado con un motor de inyección directa. Estos ensayos se han llevado a cabo sobre el ciclo descrito en la directiva europea 70/220/CE, modificado por la directiva 98/69/EC (ciclo denominado MVEG-11s EURO 2000). Este ciclo está compuesto de una fase urbana (ciclo EUDC de una longitud de 4,052 km) y de una fase extraurbana (ciclo ECE de una longitud de 6,955 km). Los resultados de los ensayos, expresados en miligramos de partículas por kilómetro, son los siguientes:

Carburante diésel solo: ciclo ECE, 65 mg/km, ciclo EUDC, 52,5 mg/km, ciclo MVEG, 57 mg/km.

40 Carburante diésel con 90% + 10% de éster metílico del ácido 10-undecenoico: ciclo ECE, 47 mg/km, ciclos EUDC, 55 mg/km, ciclo MVEG, 47 mg/km.

La reducción de las emisiones de partículas con el carburante conforme a la invención es del orden de 10%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Carburante de biodiésel que cumple las especificaciones tales como las definidas conforme a las normas ASTM D6751 y EN 14214, caracterizado porque es una mezcla de ésteres de ácidos grasos, y dicha mezcla contiene entre 20 y 70% en peso de un compuesto de origen natural no fósil, de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{R}_1$, en la que R es o CH_3 o C_2H_5 , n es 7 o 9 y R_1 es o C_2H_5 o $\text{CH}=\text{CH}_2$.
2. Carburante conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido en este compuesto está comprendido entre 30 y 60%.
3. Carburante conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicho compuesto responde a la fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{R}_1$, en la que R_1 es o C_2H_5 o $\text{CH}=\text{CH}_2$.
- 10 4. Carburante conforme a la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque dicho compuesto responde a la fórmula $\text{CH}_3\text{OOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{R}_1$, en la que R_1 es o C_2H_5 o $\text{CH}=\text{CH}_2$.
- 15 5. Procedimiento de fabricación de un carburante diésel tal como se ha definido conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza como materia prima el aceite que proviene de las semillas de ricino y/o de lesquerella, que se somete a una reacción de transesterificación de los triglicéridos con un alcohol ligero, que es el metanol o el etanol, y después, después de la separación del glicerol formado, se separan los ésteres grasos no hidroxilados para formar una fracción enriquecida en hidroxiésteres, y después se craquea la fracción de hidroxiésteres de ácido ricinoleico y/o lesquerólico enriquecida para formar el éster del ácido de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{R}_1$, en la que R es o CH_3 o C_2H_5 , n es 7 o 9 y R_1 es $\text{CH}=\text{CH}_2$, sin que este craqueo tenga incidencia sobre los ésteres insaturados de C18 residuales, y luego, después de separación del heptanaldehído formado, se produce un efluente que comprende ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13 e hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no transformados durante el craqueo previo, que después de mezcla con los ésteres grasos no hidrolizados separados anteriormente forma dicho carburante de biodiésel.
- 20 6. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque, después de la separación del heptanaldehído, el efluente se somete a una separación de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, y porque la fracción de los hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico se recicla todo o en parte en el craqueo después de haber sido sometida a una esterificación con metanol.
- 25 7. Procedimiento conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque después de la separación del glicerol, el conjunto de los ésteres que provienen de la transesterificación se somete al craqueo, cuyo efluente se somete a una serie de separaciones sucesivas, del heptanal en primer lugar, luego de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, de los ésteres grasos no hidroxilados al final, y la fracción residual de hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no transformada se recicla todo o en parte en el craqueo, después de haber sido sometida, si fuera necesario, a una esterificación con metanol, y el carburante de biodiésel está constituido de la mezcla de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, de los ésteres grasos no hidroxilados y eventualmente de la parte extraída de los hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no convertidos.
- 30 8. Procedimiento de fabricación de un carburante diésel tal como se ha definido conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utilizan como materia prima las semillas de ricino y/o de lesquerella, que se condicionan con un índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g sin descascarillado previo, y después, puesta en contacto con un alcohol ligero anhidro, que es el metanol o el etanol, y un catalizador alcalino, en condiciones de temperatura y de duración suficientes para permitir la extracción y la transesterificación simultáneas del aceite vegetal, y que conduce a la obtención de una mezcla que comprende los ésteres de ácidos grasos presentes en la semilla, glicerol y una torta, y luego, después de la separación del glicerol y de la torta formados, craqueo de la fracción de éster resultante que contiene una proporción mayor de éster ricinoleico y/o lesquerólico para formar el éster del ácido de fórmula $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{R}_1$, en la que R es o CH_3 o C_2H_5 , n es 7 o 9 y R_1 es $\text{CH}=\text{CH}_2$, sin que este craqueo tenga incidencia sobre los ésteres insaturados de C18 presentes en la carga, y al final producción por separación del heptanaldehído formado, de una mezcla de ésteres que constituyen el carburante de biodiésel.
- 35 9. Procedimiento conforme a la reivindicación 8, caracterizado porque, después de la separación del heptanaldehído, la mezcla de ésteres se somete a una separación de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, y luego de los ésteres grasos no hidroxilados, y porque la fracción residual de los hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no convertidos se recicla todo o en parte en el craqueo, después de haber sido sometida, si fuera necesario, a una esterificación con metanol, y el carburante de biodiésel está constituido de la mezcla de los ésteres insaturados en ω de C11 y/o C13, de los ésteres grasos no hidroxilados y eventualmente de la parte extraída de los hidroxiésteres de los ácidos ricinoleico y/o lesquerólico no convertidos.
- 40 45 50

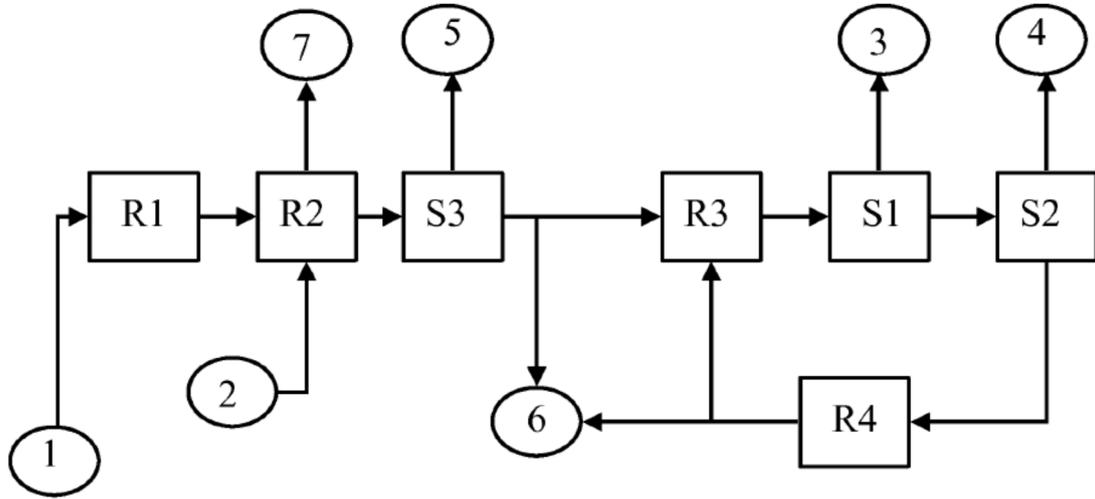


Figura 1

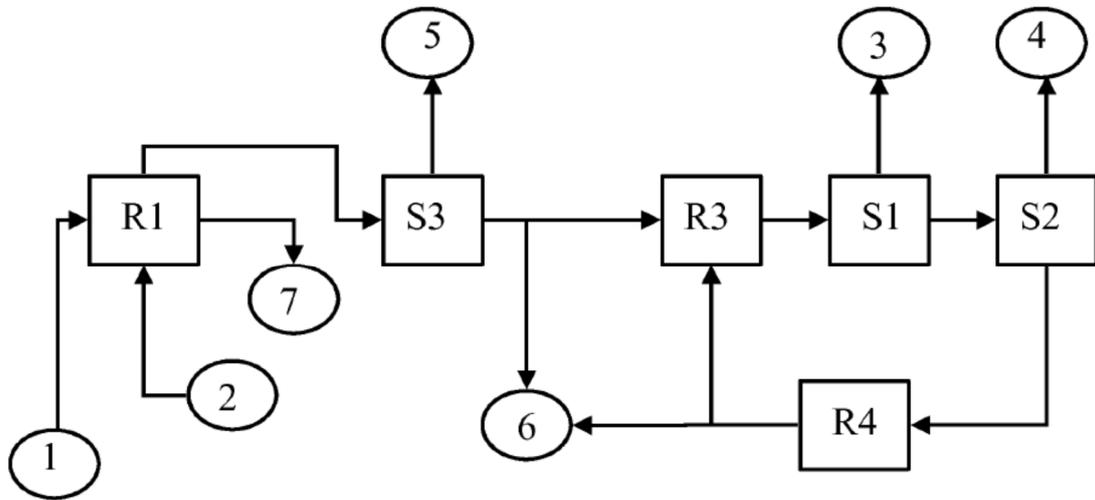


Figura 2

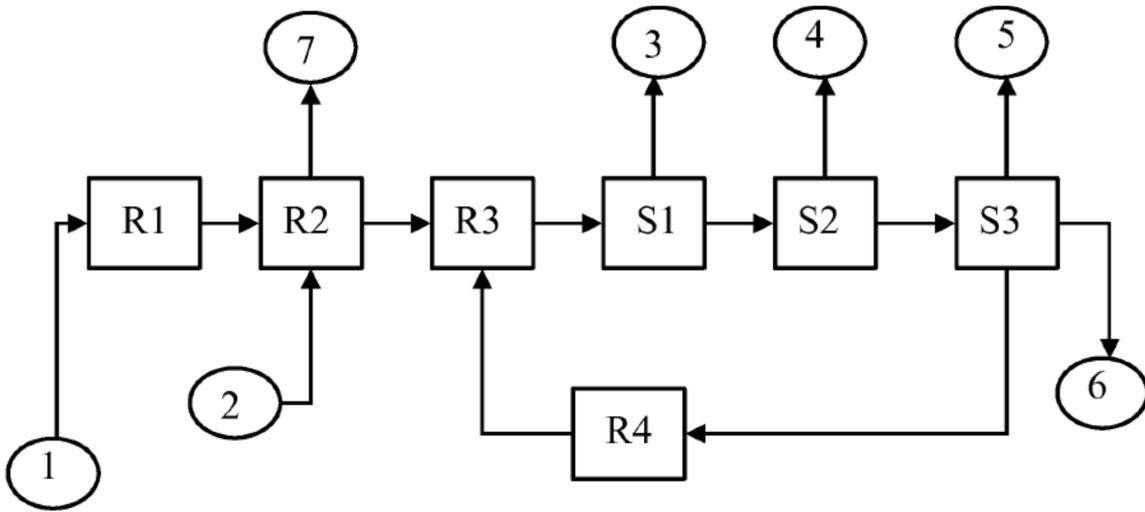


Figura 3

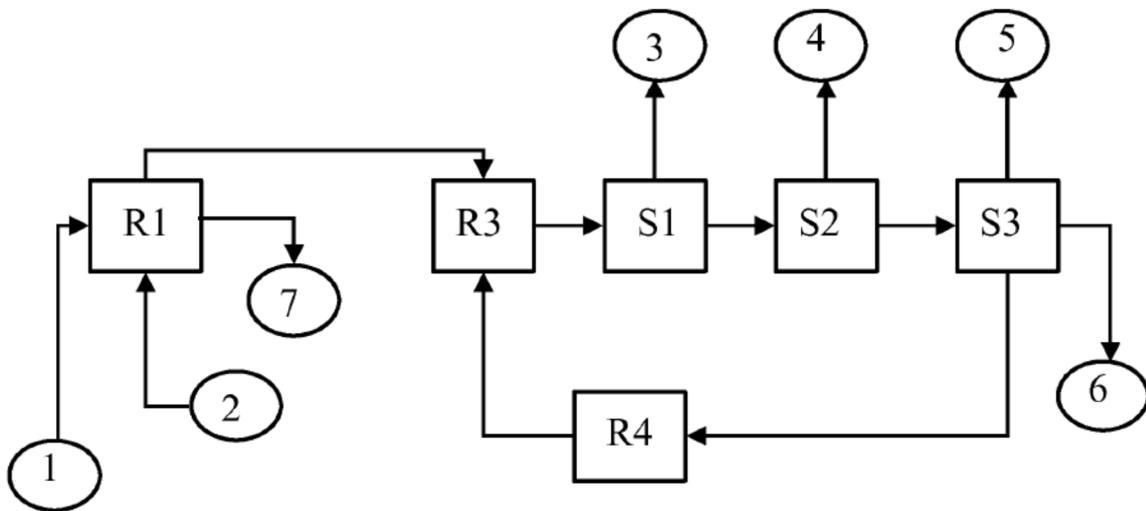


Figura 4