

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 729 875**

51 Int. Cl.:

C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2015 PCT/US2015/020536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15138958**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2015 E 15761498 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2019 EP 3116981**

54 Título: **Aceites biorrenovables soplados y destilados para usar en la industria del asfalto**

30 Prioridad:

14.03.2014 US 201461953061 P

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

06.11.2019

73 Titular/es:

**CARGILL, INCORPORATED (100.0%)
15407 McGinty Road West
Wayzata, MN 55391, US**

72 Inventor/es:

**KURTH, TODD L.;
LOCHEL, FRANK P.;
STAUDUHAR, SUZANNE y
TABATABAEE, HASSAN, ALI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 729 875 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

Aceites biorrenovables soplados y destilados para usar en la industria del asfalto

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de EE. UU. n.º de serie 61/953.061, presentada el 14 de marzo, de 2014.

Campo técnico

Esta descripción se refiere a métodos para producir aceites biorrenovables soplados y destilados para su uso en la industria del asfalto y en los que el alcance de la protección se define por medio de las reivindicaciones.

Antecedentes

10 Recientes retos técnicos a los que se ha enfrentado la industria del asfalto han creado oportunidades para la introducción de productos basados en la agricultura para la potenciación de la actuación global del asfalto.

15 El uso predominante del asfalto es como pavimento para carreteras, que en general está formado por 95% de agregados y 5% de ligante de asfalto. El ligante de asfalto generalmente está formado por >95% de bitumen y <5% de aditivos que potencian la actuación. El asfalto bruto (bitumen) se deriva principalmente del fondo del refinado del petróleo, que es aproximadamente 3% del barril de aceite crudo, dependiendo del grado del aceite crudo. Sin embargo, las empresas petroleras están mejorando la eficacia del refinado para ajustarse a las crecientes demandas de combustibles para el transporte, que tiene un impacto negativo en la calidad y la cantidad del bitumen disponible para la producción de asfalto. A bajas temperatura, el asfalto se vuelve quebradizo, lo cual provoca grietas y penetración de agua, que conduce a daños por congelación-descongelación. A altas temperaturas, el asfalto se vuelve blando, lo cual provoca surcos cuando existe mucho tráfico. En resumen, una mayor eficacia de refinado está conduciendo a un asfalto que es significativamente más quebradizo. Por consiguiente, se están incorporando modificadores del asfalto al asfalto para modificar sus propiedades de actuación en condiciones meteorológicas variables.

Sumario

25 Una realización proporciona un método para producir un aceite biorrenovable soplado y destilado. El método comprende las etapas según la reivindicación 1, y en el que el aceite destilado tiene un índice de acidez de aproximadamente 1 mg de KOH/g a aproximadamente 20 mg de KOH/g. En esta realización, el aceite destilado procedente de la etapa (d) tiene un punto de ignición de al menos 220 °C.

30 Otra realización proporciona un método para producir un aceite biorrenovable soplado y destilado. El método comprende las etapas de (a) calentar una composición que comprende un aceite biorrenovable y un primer catalizador hasta al menos 90 °C, (b) exponer una corriente que contiene oxígeno a la composición calentada procedente de la etapa (a) para producir un aceite soplado que tiene una viscosidad de al menos 40 mm²/s (cSt) a 40 °C, (c) añadir un segundo catalizador al aceite soplado procedente de la etapa (b), y (d) destilar el aceite soplado procedente de la etapa (c) para producir un aceite destilado que tiene un índice de acidez de aproximadamente 1 mg de KOH/g a aproximadamente 20 mg de KOH/g. En esta realización, el primer catalizador y el segundo catalizador son diferentes, y el segundo catalizador es un metal básico y el catalizador de metal básico comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en potasio, calcio, sodio, magnesio, y sus combinaciones, y en el que el aceite biorrenovable es para su uso en la industria del asfalto.

40 Otra realización proporciona un método para producir un aceite biorrenovable soplado y destilado. El método comprende las etapas según la reivindicación 1 para producir un aceite soplado que tiene un valor de hidroxilo de 10 a 70.

45 Otra realización proporciona un método para producir un aceite biorrenovable soplado. El método comprende las etapas según la reivindicación 1, y el aceite soplado en esta realización tiene un punto de ignición de al menos 220 °C. Los aceites biorrenovables soplados anteriores y mencionados en la presente son para su uso en la industria del asfalto.

Descripción detallada

El "índice de acidez" (IA) es una medición de los grupos hidronio residuales presentes en un compuesto y se indica en unidades de mg de KOH/gramo de material. El índice de acidez se mide según el método de AOCS Cd 3d-63.

50 El "punto de ignición" o "temperatura del punto de ignición" es una medición de la temperatura mínima a la cual un material igniciona inicialmente con una breve llama. Se mide según el método de ASTM D-92 usando una copa abierta Cleveland y se indica en grados Celsius (°C).

El “valor de color de Gardner” es una medición visual del color de un material. Se determina según el procedimiento de ASTM D1544, “Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale)”. La escala de color de Gardner varía de colores de un blanco acuoso a un marrón oscuro, definidos por una serie de patrones que varían de incoloro a marrón oscuro, frente a los cuales se compara la muestra de interés. Los valores varían de 0 para el más claro a 18 para el más oscuro. Para los objetivos de la invención, el valor de color de Gardner se mide en una muestra de material a una temperatura de 25 °C.

El “valor de yodo” (VY) se define como el número de gramos de yodo que reaccionan con 100 gramos del material que se está midiendo. El valor de yodo es una medición de la insaturación (dobles enlaces carbono-carbono y triples enlaces carbono-carbono) presente en un material. El valor de yodo se indica en unidades de gramos de yodo (I₂) por 100 gramos de material y se determina usando el procedimiento de AOCS Cd Id-92.

El “valor de hidroxilo” es una medición de los grupos hidroxilo (—OH) presentes en un material. Se determina usando el procedimiento de AOCS Cd 13-60.

El “grado de actuación” (GA) se define como el intervalo de temperatura para el cual se diseña un producto de asfalto específico. Por ejemplo, un producto de asfalto diseñado para ajustarse a una alta temperatura de 64 °C y una baja temperatura de -22 °C tiene un GA de 64-22.

El “punto de vertido” o “temperatura del punto de vertido” es una medición de la temperatura más baja a la cual un fluido puede fluir. Se mide según el método de ASTM D-97 y se indica en grados Celsius (°C).

El “intervalo de temperatura útil” (ITU) se define como el intervalo entre la temperatura más alta y la temperatura más baja para el cual se diseña un producto de asfalto específico. Por ejemplo, un producto de asfalto diseñado para ajustarse a una alta temperatura de 64 °C y una baja temperatura de -22 °C tiene un ITU de 86. Para aplicaciones de pavimentación de carreteras, los extremos de temperatura estacionales y geográficos determinarán el ITU para el cual debe diseñarse un producto de asfalto.

Además, para los objetivos de esta invención, asfalto, ligante de asfalto y bitumen se refieren a la fase ligante de un pavimento de asfalto. Un material bituminoso puede referirse a una mezcla del ligante de asfalto y otro material, tal como un agregado o una carga. El ligante usado en esta invención puede ser un material adquirido en refinerías productoras de asfalto, flujo, fondos de torres de vacío de refinerías, brea, y otros residuos del procesamiento de fondo de torres de vacío, así como asfalto oxidado y envejecido procedente de un material bituminoso reciclado, tal como un pavimento de asfalto recuperado (PAR), y tejas de asfalto reciclado (TAR).

Aceites biorrenovables

Los aceites biorrenovables para su uso en la industria del asfalto se emplean como el material de partida de aceite. Los aceites biorrenovables pueden incluir aceites aislados a partir de plantas, animales y microorganismos, que incluyen algas.

Los aceites vegetales son aceites recuperados a partir de plantas y algas. Los aceites vegetales que pueden utilizarse en la invención incluyen aceite de soja, aceite de linaza, aceite de canola, aceite de colza, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de restos de destilería de maíz, lecitina (fosfolípidos) y sus combinaciones y corrientes brutas, o coproductos, subproductos o residuos que se producen en procesos de refinado de aceites.

Los ejemplos de aceites animales pueden incluir, pero no se limitan a grasa animal (por ejemplo, manteca, sebo) y lecitina (fosfolípidos), y sus combinaciones y corrientes brutas.

Los aceites biorrenovables también pueden incluir aceites parcialmente hidrogenados, aceites con enlaces conjugados, y aceites con cuerpo en los que no se introduce un heteroátomo, que incluyen diacilglicéridos, monoacilglicéridos, ácidos grasos libres, y ésteres de alquilo de ácidos grasos (por ejemplo, ésteres de metilo, etilo, propilo y butilo).

Los aceites biorrenovables también pueden incluir sus derivados, por ejemplo, aceites previamente modificados o funcionalizados (de manera intencionada o no intencionada), en los que se ha introducido un heteroátomo (oxígeno, nitrógeno, azufre y fósforo) y también pueden usarse como material de partida de aceite. Los ejemplos de aceites modificados de manera no intencionada son aceite de cocina usado, grasa en sifones, grasa marrón u otros aceites industriales usados. Los ejemplos de aceites previamente modificados son aceites que han sido previamente vulcanizados o polimerizados mediante otras técnicas de polimerización, tales como modificados con anhídrido maleico o ácido acrílico, hidrogenados, modificados con dicitlopentadieno, conjugados mediante una reacción con yodo, interesterificados, o procesados para modificar el índice de acidez, el número de hidroxilo u otras propiedades. Estos aceites modificados pueden mezclarse con aceites vegetales o aceites animales no modificados, ácidos grasos, glicerina y/o materiales de goma.

Debido a sus niveles de poliinsaturación relativamente bajos, sus niveles de mono- y diinsaturación relativamente altos y otras propiedades, como se describe más a fondo a continuación, el aceite vegetal preferido utilizado para la

invención es el aceite de restos de destilería de maíz (también conocido como aceite de maíz recuperado) o, como alternativa, una mezcla de aceite de restos de destilería de maíz con otros aceites, tales como aceite de soja o de palma. El aceite preferido para mezclarse con el aceite de restos de destilería de maíz es el aceite de soja, debido al nivel relativamente alto de poliinsaturados del aceite de soja, comparado con el aceite de restos de destilería de maíz. Si se desea una funcionalidad superior, pueden utilizarse aceites biorrenovables que tengan unos niveles más altos de insaturación. A la inversa, pueden incorporarse saturados superiores para variar aún más los parámetros de disolvente de los aceites polimerizados para mejorar las propiedades de actuación en un asfalto.

Aceite de restos de destilería de maíz

Los inventores han descubierto, de modo sorprendente, que pueden recuperarse monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, ácidos grasos libres y glicerol (en lo sucesivo denominados colectivamente "aceite de restos de destilería de maíz", que también pueden denominarse "aceite de maíz recuperado") a partir de los otros líquidos residuales procedentes de la destilación de la pasta fermentada de maíz triturado en seco, por medios adecuados, preferiblemente mediante centrifugación del material residual remanente después de haber separado el etanol por destilación. La centrifugación generalmente recupera 25% del aceite de restos de destilería de maíz originariamente presente en el material residual que se está centrifugando.

El aceite de restos de destilería de maíz recuperado mediante centrifugación generalmente tiene un índice de acidez de 16 a 32 mg de KOH/gramo, preferiblemente de 18 a 30 mg de KOH/gramo; tiene un valor de yodo de 110 a 120 g I₂/100 g de muestra; y contiene del 0,05 al 0,29% en peso de monoglicéridos, del 1,65-7,08% en peso de diglicéridos, del 70,00 al 86,84% en peso de triglicéridos, del 8 al 16% en peso (por ejemplo, del 9 al 15% en peso) de ácidos grasos libres, y del 0,00 al 0,20% en peso de glicerina. Generalmente, el aceite de restos de destilería de maíz tiene del 53 al 55% en peso de grupos derivados de ácidos grasos diinsaturados, del 39 al 43% en peso de grupos derivados de ácidos grasos monoinsaturados, del 15 al 18% en peso de grupos derivados de ácidos grasos saturados, y del 1 al 2% en peso de grupos derivados de ácidos grasos triinsaturados. Los grupos derivados de cada uno de los anteriores ácidos grasos están presentes como grupos dentro de los mono-, di- y triglicéridos, o como ácidos grasos libres.

El contenido en ácidos grasos libres del aceite de restos de destilería de maíz que se encuentra con más frecuencia es de aproximadamente 11 al 12% (un índice de acidez de aproximadamente 22 a 24 mg de KOH/gramo) y es muy alto comparado con aceites vegetales convencionales, pero, como se mencionó anteriormente, el contenido en ácidos grasos libres puede ser mayor o menor dependiendo del procedimiento de procesamiento.

Recuperación del aceite de restos de destilería de maíz

La pasta fermentada comprende etanol, agua, sólidos de granos residuales (que incluyen proteínas, grasas y azúcares no fermentados y carbohidratos), y se calienta del 1 al 3% en peso del aceite de restos de destilería de maíz para destilar y recuperar el etanol de la pasta fermentada.

Después de retirar el etanol mediante destilación, la porción de líquido remanente generalmente contiene del 1% en peso al 4% en peso de aceite de restos de destilería de maíz. El material remanente después de retirar el etanol mediante destilación generalmente se centrifuga empleando una centrifuga, tal como una centrifuga de disco deslizante Westfalia, disponible en Westfalia Corporation. Se recupera del 25% en peso al 35% en peso de aceite de restos de destilería de maíz contenido en el material durante esta etapa de centrifugación. El aceite de restos de destilería de maíz no procesado recuperado muestra un color de Gardner de 12 o mayor, por ejemplo, un color de Gardner de 14 a 18.

El aceite de restos de destilería de maíz no procesado generalmente muestra una viscosidad a 40 °C de 25 a 35 mm²/s (cSt) (por ejemplo, de 28 a 31 mm²/s (cSt)) medida utilizando tubos de viscosidad en un baño de temperatura constante como se describe más a fondo a continuación; una viscosidad a 100 °C de 5 a 10 mm²/s (cSt), por ejemplo, de 6 a 9 mm²/s (cSt) medida utilizando tubos de viscosidad en un baño de temperatura constante como se describe más a fondo a continuación; un índice de viscosidad de 80 a 236 determinado usando los procedimientos y la escala de medición establecida por the Society of Automotive Engineers; un punto de ignición de 220 °C a 245 °C, por ejemplo de 225 °C a 240 °C; un valor de saponificación de 170 a 206 mg de KOH/g; un punto de vertido generalmente de -5 °C a -14 °C; y un índice de acidez de 15 a 33 mg de KOH/gramo (por ejemplo, de 16 a 32 mg de KOH/gramo); un valor de yodo de 110 a 125 gramos de I₂/100 gramos de muestra; y del 8 al 16% en peso (por ejemplo, del 9 al 15% en peso) de ácidos grasos libres.

La viscosidad para esta invención se mide según el método de ASTM D445. En este método, el aceite que se va a ensayar se coloca en un viscosímetro capilar de vidrio calibrado, que después se coloca en un baño de temperatura constantes a la temperatura especificada. Tras alcanzar el equilibrio térmico, el aceite se extrae hacia el depósito del tubo capilar. A medida que el fluido se drena, sobrepasa la marca superior del tubo y se pone en marcha un cronómetro. Cuando el aceite sobrepasa la marca inferior, se detiene el cronómetro y se registra el tiempo de flujo. El tiempo de flujo registrado se multiplica por un factor que es específico para cada tubo de viscosímetro. El producto resultante del tiempo de flujo multiplicado por el factor se indica como viscosidad en cSt (equivalente a mm²/s) a la temperatura de ensayo.

El aceite de restos de destilería de maíz no procesado además contiene generalmente dos fases a 25 °C. La primera fase es la fase líquida, que se deposita hacia la parte superior del recipiente que contiene el aceite de restos de destilería de maíz. Esta fase generalmente tiene un color rojizo. La segunda fase es un sólido que generalmente se deposita hacia la parte inferior del recipiente que contiene el aceite. A 62 °C, la segunda fase tiende a disolverse en la fase líquida, pero se depositará de nuevo si el aceite de restos de destilería de maíz no tratado se enfría hasta la temperatura ambiente. Los inventores han determinado que la segunda fase sólida generalmente constituye al menos 4 por ciento en peso del aceite (4% en peso) de restos de destilería de maíz no procesado total. Por ejemplo, la segunda fase sólida puede constituir del 5% en peso al 12% en peso del aceite de restos de destilería de maíz no procesado. Para los objetivos de esta invención, esta segunda fase sólida se denomina la "titulación".

10 *Calentamiento del aceite*

El aceite biorrenovable se calienta hasta al menos aproximadamente 90 °C, y preferiblemente de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 115 °C. Se entenderá que esta temperatura de calentamiento puede aumentar, por ejemplo, hasta 160 °C o mayor, para lograr una polimerización más rápida. Tal como se describió anteriormente, el aceite biorrenovable puede incluir, por ejemplo, aceite de soja, aceite de linaza, aceite de canola, aceite de colza, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de cártamo, aceite de maíz, aceite de restos de destilería de maíz, o sus combinaciones. Sin embargo, en una realización preferida, el aceite biorrenovable es aceite de restos de destilería de maíz, aceite de soja o sus combinaciones.

En algunos aspectos, el aceite biorrenovable comprende de 10% a aproximadamente 15% en peso de ácidos grasos libres, de aproximadamente 12% a aproximadamente 20% en peso de diacilglicéridos, y de aproximadamente 65% a aproximadamente 78% en peso de triglicéridos.

Pueden añadirse aditivos, iniciadores, catalizadores o sus combinaciones al aceite biorrenovable. Pueden añadirse aditivos, tales como lecitina y/u otros ácidos grasos al aceite biorrenovable antes o durante la etapa de calentamiento. El uso de aditivos puede ayudar a reducir los costes asociados con el aceite biorrenovable, mientras que al mismo tiempo proporcionan otros beneficios de tensioactividad y, por tanto, una mejor actuación de aplicación, de modo específico beneficiando la emulsionabilidad, el antiseparación y la lubricación de la mezcla caliente. Pueden añadirse iniciadores, tales como peróxido o aceite de tung al aceite biorrenovable antes o durante la etapa de calentamiento.

Puede añadirse un catalizador de metal básico al aceite biorrenovable antes o durante la etapa de calentamiento para ayudar a la posterior etapa de soplado. Si se emplea un catalizador de metal básico, este comprenderá un metal de transición, y el metal de transición se selecciona del grupo que consiste en cobalto, hierro, circonio, plomo y sus combinaciones. El catalizador de metal básico puede añadirse en cantidades que varían de 200-1000 ppm.

En otro aspecto, también pueden añadirse acelerantes al aceite biorrenovable. Por ejemplo, pueden añadirse productos químicos oxidantes, tales como persulfatos y permanganatos, al aceite biorrenovable. En presencia de oxígeno (procedente de la corriente que contiene oxígeno, descrita a continuación), estos oxidantes (que estimulan la oxidación) aceleran la polimerización oxidativa.

Soplado del aceite

El soplado generalmente se logra haciendo pasar o exponiendo una corriente que contiene oxígeno sobre o a través, respectivamente, del aceite biorrenovable calentado o una composición que comprende el aceite biorrenovable y otros componentes (por ejemplo, aditivos, iniciadores, catalizadores). Sin embargo, debe entenderse que también pueden usarse otros procesos que permitan la oxidación para lograr un resultado similar como proceso de soplado. El recipiente que contiene el aceite biorrenovable durante la etapa de soplado generalmente se hace funcionar a presión atmosférica. La presión de la corriente que contiene oxígeno que se está soplando a través del aceite en general es lo suficientemente alta para lograr el flujo de aire deseado a través del aceite biorrenovable. La corriente que contiene oxígeno se introduce a un caudal suficiente durante un periodo de tiempo suficiente para lograr la viscosidad deseada. Generalmente, la corriente que contiene oxígeno se introduce en el aceite biorrenovable a una velocidad de aproximadamente 1,1-12,7 m³ (de 40 a 450 pies cúbicos) por minuto. Preferiblemente, la corriente que contiene oxígeno se dispersa de modo uniforme en el recipiente para maximizar la exposición de superficie específica. Generalmente, el recipiente presentará un anillo de distribución o un cabezal similar a los radios de una rueda para crear burbujas de volumen pequeño dentro del aceite de modo uniforme. La duración del soplado de la corriente que contiene oxígeno a través del aceite es variable, y se determina según las propiedades deseadas del aceite soplado y la aplicación final del producto resultante.

En un aspecto, la corriente que contiene oxígeno es una corriente enriquecida en oxígeno derivada del aire. En otro aspecto, la corriente que contiene oxígeno comprende aire. En otro aspecto, la corriente que contiene oxígeno comprende peróxido de hidrógeno.

La corriente que contiene oxígeno se sopla a través del aceite biorrenovable para proporcionar un aceite soplado que tiene una viscosidad desde al menos 40 mm²/s (cSt) a 40 °C hasta aproximadamente 70 mm²/s (cSt) a 40 °C, y más preferiblemente una viscosidad que varía desde aproximadamente 40 mm²/s (cSt) a 40 °C hasta

aproximadamente 60 mm²/s (cSt) a 40 °C, y aún más preferiblemente una viscosidad que varía desde aproximadamente 40 mm²/s (cSt) a 40 °C hasta aproximadamente 55 mm²/s (cSt) a 40 °C. Debe entenderse que algunos materiales biorrenovables pueden estar en forma sólida a 40 °C y, por consiguiente, puede ser necesario realizar la medición de la viscosidad a temperaturas más altas.

- 5 El aceite soplado producido puede comprender de aproximadamente 10% a aproximadamente 15% en peso de ácidos grasos libres, de aproximadamente 12% a aproximadamente 20% en peso de diacilglicéridos, de aproximadamente 50% a aproximadamente 70% en peso de triglicéridos, y de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso de dímeros (en los que los dímeros se definen como compuestos que tienen un peso molecular que varía de aproximadamente 1500-2000 g/mol) y trímeros (en los que los trímeros se definen como compuestos que tienen un peso molecular que varía de aproximadamente 2300-3000 g/mol), colectivamente.

Las reacciones que se producen durante el soplado del aceite aumentan el peso molecular del aceite, que tiende a aumentar la viscosidad del aceite soplado frente al aceite no soplado. Además, el proceso de soplado introduce funcionalidades hidroxilo y peróxido en el aceite resultante, que también tienden a aumentar la viscosidad del aceite.

- 15 En ciertos aspectos en los que tiene poca o ninguna importancia lograr un índice de acidez o punto de ignición deseados, el método puede detenerse después del soplado sin avanzar hasta la etapa de destilación. En este caso, el objetivo principal del soplado es realizar la eterificación.

Destilación del aceite

El aceite biorrenovable soplado puede destilarse usando un burbujeado de nitrógeno y, opcionalmente, bajo condiciones de vacío.

- 20 Sin embargo, antes de que el aceite biorrenovable soplado se destile, puede añadirse un catalizador de metal básico al aceite biorrenovable soplado para potenciar la etapa de destilación. En aspectos preferidos, el catalizador de metal básico se añade en una cantidad que varía de 250-1200 ppm, y más preferiblemente que varía de 900-1100 ppm. La cantidad de catalizador se controla de tal forma que proporcione el nivel óptimo de jabones grasos en el producto final.

- 25 El catalizador de metal básico comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en metales monovalentes, metales divalentes, y sus combinaciones, según se describe en la tabla periódica de los elementos de la IUPAC (2013). El catalizador de metal básico comprende metales seleccionados del grupo que consiste en potasio, calcio, sodio, magnesio y sus mezclas. En aspectos preferidos, el catalizador de metal básico es hidróxido de potasio. El catalizador añadido al aceite biorrenovable soplado antes de la etapa de destilación no es el mismo que el catalizador opcional añadido al aceite biorrenovable antes de la etapa de soplado.

- 30 Generalmente, la temperatura durante la etapa de destilación varía de aproximadamente 230 °C a aproximadamente 350 °C, y en algunos aspectos de 230 °C a aproximadamente 270 °C, y en otros aspectos de aproximadamente 235 °C a aproximadamente 245 °C. La etapa de destilación generalmente aumenta el peso molecular y, por tanto, aumenta la viscosidad del aceite. La destilación también disminuye el contenido en ácidos grasos libres del aceite y elimina otros compuestos volátiles del aceite, por tanto reduce el índice de acidez del aceite destilado resultante.

- 35 Durante los estadios iniciales de la etapa de destilación también pueden producirse reacciones de aumento de cuerpo. De manera notable, después de soplar un aceite biorrenovable, este puede portar oxígeno disuelto y peróxidos residuales. Estos peróxidos continúan reaccionando a través de una polimerización oxidativa a medida que el fluido se calienta hasta que el suministro existente de peróxido se consume o se descompone por la temperatura elevada. Preferiblemente se introduce un burbujeado de nitrógeno con una velocidad de burbujeado lo suficientemente alta para ayudar a la eliminación de los compuestos volátiles. En algunos aspectos, puede usarse un vacío durante la etapa de destilación. La velocidad de burbujeado se mantiene en el aceite para ayudar a la eliminación de los compuestos volátiles del aceite, incluyendo agua que puede liberarse por la reacción de la glicerina con los ácidos grasos (cuando se añaden polioles a la etapa de destilación, que se describe más a fondo a continuación). Tras haber reducido el índice de acidez hasta el valor deseado, el calor puede retirarse si ya se ha obtenido la viscosidad deseada. Si no se ha alcanzado la viscosidad deseada, el aceite puede continuar calentándose hasta que se obtenga el valor deseado para la viscosidad. Después de obtener el índice de acidez y la viscosidad deseados, el aceite biorrenovable soplado y destilado puede enfriarse.

- 50 El aceite soplado se destila hasta que el índice de acidez del aceite se reduce de 1 mg de KOH/gramo a aproximadamente 20 mg de KOH/gramo, preferiblemente de aproximadamente 2 mg de KOH/gramo a aproximadamente 15 mg de KOH/gramo, y más preferiblemente de aproximadamente 3 mg de KOH/gramo a aproximadamente 9 mg de KOH/gramo. Además, el aceite soplado se destila hasta que el valor de hidroxilo del aceite biorrenovable soplado varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 70.

- 55 Los inventores han descubierto, de modo sorprendente, que cuando es necesario reducir el índice de acidez a niveles particularmente bajos (por ejemplo, hasta unos valores de 3,5 mg de KOH/gramo o menores), puede resultar preferible añadir opcionalmente pequeñas cantidades de un poliol (1,0-1,3% en peso de poliol, equivalente a 2,5-3 proporción molar de ácido graso libre a 1 proporción molar de poliol), preferiblemente glicerol, al aceite soplado

antes, durante o después de la etapa de destilación.

La destilación del aceite aumenta la viscosidad del aceite resultante comparado con el aceite no destilado, y aumentará el punto de ignición del aceite resultante. Así, en algunos aspectos, la viscosidad del aceite destilado varía desde aproximadamente 45 mm²/s (cSt) hasta aproximadamente 70 mm²/s (cSt) a 40 °C. Además, en algunos aspectos, el punto de ignición del aceite resultante es al menos de 220 °C, más preferiblemente al menos 230 °C, aún más preferiblemente al menos 240 °C, y aún más preferiblemente al menos 246 °C. En otros aspectos, el punto de ignición del aceite resultante varía de 225 °C a aproximadamente 245 °C.

Además, en aspectos de la presente invención, el aceite biorrenovable destilado para su uso en la industria del asfalto comprende de aproximadamente 2% a aproximadamente 10% en peso de ácidos grasos libres, de aproximadamente 12% a aproximadamente 22% en peso de diacilglicéridos, de aproximadamente 50% a aproximadamente 70% en peso de triglicéridos, y de aproximadamente 5% a aproximadamente 20% en peso de dímeros (en los que los dímeros se definen como compuestos que tienen un peso molecular que varía de aproximadamente 1500-2000 g/mol) y trímeros (en los que los trímeros se definen como compuestos que tienen un peso molecular que varía de aproximadamente 2300-3000 g/mol), colectivamente (se entenderá que una pequeña cantidad de tetrámeros también puede estar incluida en ese intervalo del 5% al 20%).

Poliol

Tal como se analizó anteriormente, los inventores han descubierto, de modo sorprendente, que mediante la adición de un poliol al aceite soplado, este puede destilarse con más facilidad para obtener un aceite biorrenovable soplado y destilado que tiene una alta viscosidad y un bajo índice de acidez, tal como se describió anteriormente, que producirá un aceite biorrenovable soplado y destilado que tiene un alto punto de ignición y una mejor actuación de asfalto (por ejemplo, un menor endurecimiento por envejecimiento a corto plazo y pérdida de masa de volátiles, que conduce a una mayor mejora en el ITU, la mitigación de interacciones perjudiciales con los aditivos del asfalto, etc.).

El poliol añadido preferiblemente tiene un peso molecular de al menos 80 Daltons, más preferiblemente al menos 85 Daltons, y más preferiblemente al menos 90 Daltons. Para ayudar a la reacción del poliol con los ácidos grasos libres, el poliol preferiblemente contiene al menos dos grupos hidroxilo por molécula, y más preferiblemente al menos 3 grupos hidroxilo por molécula. El poliol preferiblemente tiene un punto de ebullición de al menos 250 °C, más preferiblemente al menos 270 °C, y aún más preferiblemente al menos 285 °C. Cualquier referencia al punto de ebullición en la presente significa el punto de ebullición a una presión de 1 kg/cm² (760 mm de Hg). Debido a su peso molecular relativamente alto (92 Daltons), a su punto de ebullición relativamente alto (290 °C), a su alto número de grupos hidroxilo por molécula (3), y a su fácil disponibilidad en el mercado, la glicerina es el poliol preferido para utilizar en la invención.

Los ejemplos de otros polioles que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a trimetilolpropano ("TMP"), polietilenglicol ("PEG"), pentaeritritol, y poliglicerol.

En ciertos aspectos preferidos de la invención, el poliol (por ejemplo, glicerol) contiene menos de 500 ppm de iones cloruro. En ciertos aspectos, el poliol contiene menos de 300 ppm, menos de 200 ppm, menos de 100 ppm, menos de 70 ppm, o menos de 50 ppm de iones cloruro. Las concentraciones de iones cloruro reducidas pueden minimizar los problemas de corrosión en productos que se fabrican utilizando un aceite biorrenovable soplado y destilado de la presente invención. En un aspecto particularmente preferido, el poliol comprende glicerol de calidad técnica o USP, generalmente con menos de 30 ppm de iones cloruro y preferiblemente menos de 20 ppm de iones cloruro (por ejemplo, menos de 10 ppm de iones cloruro).

Aplicaciones finales

Modificación del asfalto

La calidad cada vez menor del bitumen provoca la necesidad de añadir modificadores químicos para potenciar la calidad de los productos de asfalto. Los aceites minerales pesados procedentes del refinado del petróleo son los modificadores que se emplean más habitualmente. Estos aceites minerales extienden el límite de temperatura baja del producto de asfalto "plastificando" el ligando, aunque esto también tiende a disminuir el límite de temperatura superior del asfalto. Los aceites biorrenovables soplados y destilados descritos en la presente no solo son sustitutos viables del aceite mineral, sino que también se ha demostrado que extienden el ITU de los asfaltos hasta un grado mayor que otros modificadores de la actuación, proporcionando con ello un valor sustancial a los fabricantes de asfalto.

El ITU del asfalto se determina mediante una serie de ensayos convencionales desarrollados por las especificaciones del Strategic Highway Research Program (SHRP) AASHTO. Esta es una propiedad exclusiva que no se observa en otros aditivos ablandadores del asfalto, tal como flujo de asfalto, aceites de combustibles, productos basados en destilados aromáticos o naftalénicos o aceites de enjuagado. Los aumentos en el ITU por la adición de aproximadamente 3% en peso de los aceites biorrenovables soplados y destilados descritos en la presente pueden ser de hasta 4 °C, proporcionando con ello un intervalo de modificación de GA más amplio, de modo que la temperatura del extremo inferior puede ser aún menor sin sacrificar la temperatura del extremo

superior.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la presente invención y para ayudar a los expertos en la técnica en su fabricación y utilización. Los ejemplos no pretenden limitar de otro modo el alcance de la invención.

5 **Ejemplo 1: Soplado de un aceite de restos de destilería de maíz usando un catalizador**

En este ejemplo, se añade un catalizador de cobalto/hidróxido de calcio al aceite de restos de destilería de maíz antes de la etapa de soplado. De modo más específico, se añaden 250 ppm de cobalto y 250 ppm de hidróxido de calcio al aceite de restos de destilería de maíz. El aceite de restos de destilería de maíz se calienta hasta 90-115 °C y después se sopla aire a través del aceite usando un anillo burbujeador o un tubo de inmersión. La reacción se controla para la constitución de la viscosidad deseada.

También se realiza un experimento control que emplea un método similar, pero sin el uso del catalizador de cobalto/hidróxido de calcio. La cantidad de tiempo que se tarda en lograr una viscosidad deseada en el experimento de cobalto/calcio y en el experimento control se comparan entre sí.

Tal como se demuestra en la tabla 1, después de un periodo de 8 y 12 horas, la viscosidad del aceite soplado aumenta a una tasa mayor en el experimento con el catalizador. En conclusión, el uso del catalizador mejora el tiempo de reacción del soplado en un factor de aproximadamente 2,5 veces con respecto a la reacción de soplado sin el catalizador, por tanto proporciona un ahorro de tiempo significativo para lograr una viscosidad deseada (presentada a continuación como cSt, que equivalen a mm²/s).

Tabla 1

| Control | | Catalizador de cobalto/calcio | |
|----------------|------------------|--------------------------------------|------------------|
| Tiempo (h) | Viscosidad (cSt) | Tiempo (h) | Viscosidad (cSt) |
| 0 | 32 | 0 | 32 |
| 8 | 37,8 | 8 | 90,8 |
| 12 | 63 | 12 | 165 |
| 16 | 96 | | |

20 **Ejemplo 2: Destilación de un aceite de restos de destilería de maíz usando un catalizador de KOH**

En este ejemplo, se añaden aproximadamente 1000 ppm de un catalizador de KOH al aceite de restos de destilería de maíz soplado. El aceite de restos de destilería de maíz soplado se calienta hasta 230-235 °C y se destila usando un burbujeado de nitrógeno. La reacción se controla para la reducción en el índice de acidez. También se realiza un experimento control que emplea un método similar, pero sin el uso del catalizador de KOH. El efecto del catalizador de KOH durante la etapa de destilación se compara con un experimento control sin catalizador.

Tal como se demuestra en la tabla 2, el índice de acidez del aceite destilado disminuye a una tasa más rápida con el catalizador que sin el catalizador. Incluso después de un periodo de 9 horas, el índice de acidez del aceite destilado sin el uso de un catalizador no alcanzó el índice de acidez bajo del aceite destilado usando KOH logrado después de un periodo de 5 horas. Por tanto, el uso del catalizador disminuye el tiempo de reacción de destilación en un factor de al menos 2 veces frente a la reacción de destilación sin el catalizador.

Tabla 2

| Control | | Catalizador de KOH | |
|------------|------------------|--------------------|------------------|
| Tiempo (h) | Índice de acidez | Tiempo (h) | Índice de acidez |
| 0 | 20 | 0 | 20 |
| 3 | 9,6 | 3 | 6,6 |
| 4 | 7,7 | 4 | 5,4 |
| 5 | 6,6 | 5 | 3,6 |
| 6 | 6,2 | | |
| 7 | 5,6 | | |
| 8 | 5,3 | | |
| 9 | 4,3 | | |

Ejemplo 3: Efecto del contenido en ácidos grasos libres

- 5 Se preparó un conjunto de muestras en las que se mezclaron diferentes dosificaciones de ácido oleico (C 18:1) en un aceite de soja refinado. El objetivo del experimento es demostrar el efecto adverso de los ácidos grasos libres (representados por el contenido en ácido oleico añadido en este ejemplo) sobre el punto de ignición y las características de envejecimiento del aceite. La tabla 3 muestra el efecto del ácido oleico añadido sobre el punto de ignición de copa abierta.

10

Tabla 3

| Contenido en aceite de base | Contenido en ácido oleico añadido | Punto de ignición de copa abierta |
|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 100% de SBO | 0% de ácido oleico añadido | 314 °C |
| 90% de SBO | 10% de ácido oleico añadido | 242 °C |
| 75% de SBO | 25% de ácido oleico añadido | 224 °C |
| 45% de SBO | 55% de ácido oleico añadido | 208 °C |

Usando las mezclas de aceite y ácido oleico descritas anteriormente, se fabricó un conjunto de ligantes de asfalto modificados que comprenden lo siguiente:

- 97,0% en peso de ligante de asfalto puro con calidad según PG64-22 (PG 64.9-24.7)
- 15 - el modificador mezclado en el asfalto después de asociar el ligante a 150 °C durante 1 hora.

Se realizó el envejecimiento a corto plazo usando un horno Rolling Thin Film (RTFO) a 163 °C durante 85 minutos según ASTM D2872. El procedimiento se emplea para simular la oxidación y la volatilización que se produce en el asfalto final cuando el ligante se calienta y se aplica al agregado. El acondicionamiento con RTFO aumenta el módulo complejo a través de la oxidación y la volatilización, según se mide usando la geometría de placa en paralelo con un reómetro de cizallamiento dinámico (25 mm de diámetro, 1 mm de hueco) según ASTM D7175.

20 Los resultados que aparecen en la tabla 5 demuestran un aumento significativo en la proporción de $|G^*|/\sin\delta$ después del envejecimiento con respecto a antes del envejecimiento, lo cual indica una mayor cantidad de "endurecimiento por envejecimiento" en el ligante de asfalto a medida que aumenta el contenido en ácidos grasos libres. Esta relación casi lineal entre el aumento en el contenido en ácido oleico y el aumento en la pérdida de masa de volátiles también indica la volatilidad del ácido oleico a las altas temperaturas y los caudales a los que se expone el ligante durante el envejecimiento con RTFO. Estos resultados indican la idoneidad de usar aceites de base con baja cantidad de ácidos grasos libres y la destilación de los ácidos grasos libres en aceites con mayor contenido en ácidos grasos libres. Además, la destilación para reducir aún más el contenido en ácidos grasos libres reduce en

25

ES 2 729 875 T3

consecuencia el índice de acidez, lo cual ayuda a evitar reacciones negativas con aminas antiseparación.

Tabla 4

| Contenido en aceite de base | Contenido en ácido oleico añadido | No envejecido, $ G^* /\sin\delta$ a 64 °C (kPa) | Envejecido con RTFO, $ G^* /\sin\delta$ a 64 °C (kPa) | Proporción de RTFO/no envejecido | Envejecimiento, aumento en $ G^* /\sin\delta$ | RTFO, pérdida de masa de volátiles |
|-----------------------------|-----------------------------------|---|---|----------------------------------|---|------------------------------------|
| 100% de SBO | 0% de ácido oleico añadido | 0,56 | 1,33 | 2,37 | 137,1% | 0,390% |
| 90% de SBO | 10% de ácido oleico añadido | 0,54 | 1,33 | 2,46 | 145,8% | 0,457% |
| 75% de SBO | 25% de ácido oleico añadido | 0,53 | 1,35 | 2,55 | 154,8% | 0,545% |
| 45% de SBO | 55% de ácido oleico añadido | 0,52 | 1,35 | 2,58 | 157,6% | 0,688% |

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para producir un aceite biorrenovable soplado y destilado, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5 (a) calentar una composición que comprende un aceite biorrenovable y un primer catalizador hasta al menos 90 °C;
- (b) exponer una corriente que contiene oxígeno a la composición calentada procedente de la etapa (a) para producir un aceite soplado que tiene una viscosidad de al menos 40 mm²/s (cSt) a 40 °C;
- (c) añadir un segundo catalizador al aceite soplado procedente de la etapa (b); y
- 10 (d) destilar el aceite soplado procedente de la etapa (c) para producir un aceite destilado que tiene un índice de acidez de 1 mg de KOH/g a 20 mg de KOH/g;
- 15 en el que el primer catalizador y el segundo catalizador son diferentes, y en el que el segundo catalizador es un metal básico y el catalizador de metal básico comprende un metal seleccionado del grupo que consiste en potasio, calcio, sodio, magnesio, y sus combinaciones, y en el que el aceite biorrenovable es para su uso en la industria del asfalto.
- 2.- El método de la reivindicación 1, en el que la etapa de destilación incluye reacciones de aumento de cuerpo.
- 3.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer catalizador es un catalizador de metal básico que comprende un metal de transición.
- 4.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (a) incluye añadir el primer catalizador en una cantidad que varía de 200 ppm a 1000 ppm.
- 5.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo catalizador comprende hidróxido de potasio.
- 6.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) incluye añadir el segundo catalizador en una cantidad que varía de 250 ppm a 1200 ppm.
- 25 7.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que incluye además la etapa de añadir un poliol al aceite destilado antes, durante o después de la etapa (d).
- 8.- El método de la reivindicación 9, en el que el poliol comprende glicerol.
- 9.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la viscosidad del aceite destilado producido en la etapa (d) varía desde 45 mm²/c (cSt) hasta 70 mm²/c (cSt) a 40 °C.
- 30 10.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite destilado producido en la etapa (d) comprende:
- (a) del 2% al 10% en peso de ácidos grasos libres;
- (b) del 12% al 22% en peso de diacilglicéridos;
- (c) del 50% al 70% en peso de triglicéridos; y
- 35 (d) del 5% al 20% en peso del contenido en dímeros y trímeros, colectivamente.
- 11.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite destilado producido en la etapa (d) tiene un punto de ignición de al menos 220 °C.
- 12.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite destilado producido en la etapa (d) tiene un valor de hidroxilo de 10 a 70.
- 40 13.- El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aceite destilado producido en la etapa (d) tiene un índice de acidez de 1 mg de KOH/g a 20 mg de KOH/g.