



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 192 978**
(21) Número de solicitud: 200200040
(51) Int. Cl.⁷: **C10L 1/02**
C11C 3/00

(12)

PATENTE DE INVENCIÓN

B1

(22) Fecha de presentación: **09.01.2002**
(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2003**
Fecha de la concesión: **31.01.2005**
(45) Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.2005**
(45) Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.03.2005

(73) Titular/es: **Universidad de Jaen**
Paraje "Las Lagunillas", s/n
23071 Jaén, ES
Universidad de Córdoba
(72) Inventor/es: **Dorado Pérez, M^a del Pilar;**
Ballesteros Tribaldo, Evaristo A. y
López Giménez, Francisco J.
(74) Agente: **Fernández Marquina, Pilar**

(54) Título: **Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico.**

(57) Resumen:

Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico. Se propone un nuevo biocombustible para motores Diesel obtenido a partir de la alcohólisis básica del aceite de semillas de *Brassica carinata*, mejorada genéricamente para eliminar la presencia de ácido erúcico. Para ello previamente se extrae el aceite de las semillas y posteriormente se efectúa una transesterificación del aceite bajo reflujo, con KOH y metanol, mediante agitación y con baño termostatizado. Una vez obtenidos los ésteres metílicos se purifican mediante lavado con una cantidad de agua destinada mínima, reduciendo al máximo los costos implicados en el proceso. De este modo, se disminuye la emisión de CO₂ generado en los procesos de combustión, ya que el que se desprende al quemar el combustible ha sido fijado previamente por el cultivo al hacer la fotosíntesis, cerrando por tanto el ciclo.

ES 2 192 978 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico.

5 La invención se refiere al proceso de obtención de un nuevo biocombustible para motores Diesel, pudiendo ser de utilidad en todos aquellos usos en que se precise la aportación energética que proporcionan estos motores (sector agrícola, automoción, industria, minería, etc.). Su utilización es especialmente interesante en zonas protegidas o de elevado riesgo ambiental (parques naturales, etc.), ya que el biocombustible es muy biodegradable y contamina menos que el combustible convencional.

10 Diversos cambios socioeconómicos, medioambientales y políticos han auspiciado un creciente interés hacia el desarrollo de nuevas formas de energía, alternativas y renovables, entre las que los biocombustibles para motores Diesel son pieza vertebral. Un mercado de libre competencia requiere el cese paulatino de las Políticas Agrarias protecciónistas y la reducción de los excedentes agroalimentarios que las propician. 15 Por ello, la Política Agrícola Comunitaria, en la UE, exige el barbecho obligatorio de un porcentaje de las tierras de cultivo, salvo que se destine a fines no alimentarios. El aprovechamiento de estos terrenos para producir cultivos destinados a su transformación en biocombustibles se erige como una medida medioambiental que evita los riesgos de erosión que sufren los suelos desnudos, a la par que socioeconómica, 20 ya que contribuye a incrementar la renta de los agricultores y a generar empleo en zonas rurales marginales. Por otro lado, según diversos estudios, el calentamiento terráqueo o la lluvia ácida, entre otras secuelas, son causados principalmente por las emisiones contaminantes producidas en las combustiones de la actividad industrial y en automoción. La preservación del medio ambiente es, por tanto, un factor de crucial importancia que se debe tener en consideración al seleccionar el combustible a emplear.

25 Diversas son las alternativas que se han ido enumerando desde que Rudolph Diesel planteó la posibilidad de quemar los aceites vegetales en el motor que lleva su nombre, en la Exposición de París de principios del siglo XX. Entre ellas destacan su uso sin sufrir ninguna modificación, su mezcla con gasoil o la alteración química de estos aceites mediante dilución, microemulsión, pirólisis, hidrocraqueado o transesterificación. 30 Otra posibilidad la constituye la modificación de los motores para que puedan alimentarse con aceites vegetales puros. La alternativa más plausible la constituye la modificación de las propiedades del aceite que hacen inviable su uso, ya que de no hacerlo, estos presentan una viscosidad tan elevada que ocasiona una pulverización y atomización incorrectas, provocando formaciones carbonosas excesivas y la consiguiente ruptura del motor. Por otro lado, la modificación de los motores supondría el abandono 35 de los motores convencionales y la renovación de la actual flota, implicando un considerable desembolso económico.

40 Los objetivos de la transesterificación de los aceites son los de eliminar los glicéridos, disminuir el punto de ebullición, de inflamación, punto de vertido y viscosidad. La glicerina de los aceites contribuye a la formación de depósitos y al fuerte olor de los gases de escape, en caso de usarlos como combustible. Si se transesterifican, disminuye la viscosidad y la densidad, ya que la raíz de glicerina se elimina al sustituirla por un alcohol. Consiste, por tanto, en un proceso químico que convierte un éster de ácido orgánico (aceite) en otro éster del mismo ácido. Este método permite romper las moléculas en otras menores sin un coste excesivo. La reacción se muestra seguidamente:

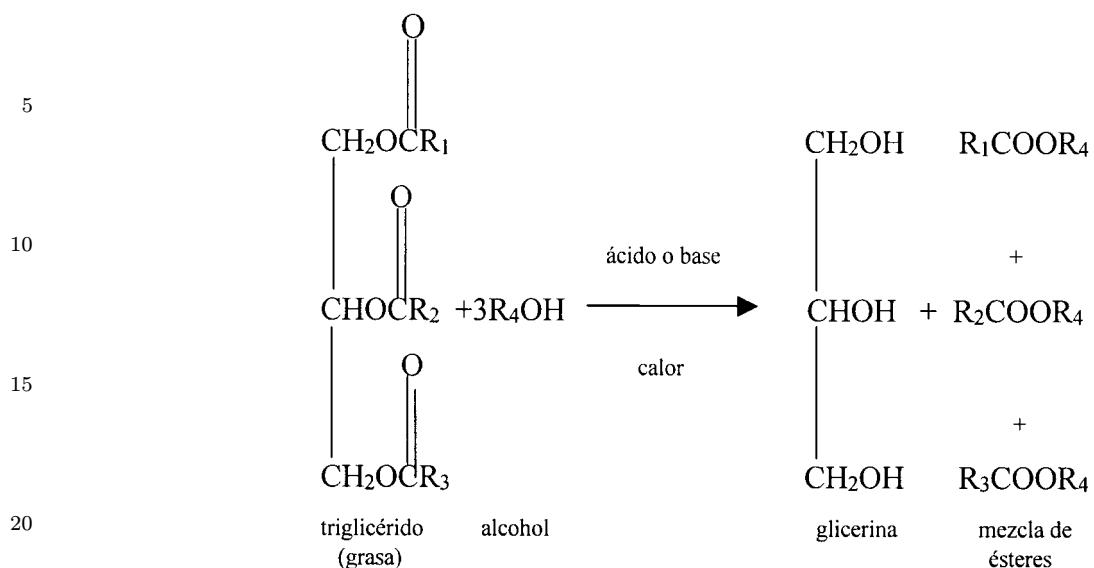
45

50

(Ver reacción en la página siguiente)

55

60



En este sentido, en la invención se definen los parámetros óptimos que permiten la conversión en ésteres metílicos, mediante transesterificación básica, con KOH y metanol, del aceite procedente de semillas oleaginosas de *Brassica carinata*, mejorada genéticamente para eliminar la presencia de ácido erúcico. La utilización de aceite de semillas de *Brassica carinata* se erige como una alternativa interesante para su transformación como biocombustible, en tanto en cuanto se trata de un cultivo oleaginoso con casi el 40 % de contenido de aceite, muy bien adaptado a condiciones agronómicas extremas (es originario de Etiopía), con pocas precipitaciones y temperaturas elevadas. Se trata, por tanto, de un cultivo que requiere pocas labores agrícolas, lo que incrementa su rentabilidad económica. La mejora genética es precisa para eliminar el ácido erúcico, ya que el contenido usual que suele presentar de éste (superior al 40 %) llega a impedir la consecución de la reacción de transesterificación. El contenido de ácidos grasos presentes en este aceite mejorado se muestra en la Tabla 1.

35

TABLA 1

Contenido de ácidos grasos del aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico

Ácidos grasos	%
Palmítico C16:0	4,97
Palmitoleico C16:1	0,073
Esteárico C18:0	0,69
Oleico C18:1	43,44
Linoleico C18:2	35,12
Linolénico C18:3	15,70
Erúcico C20:1	0

La optimización de los parámetros implicados en la elaboración del biocombustible, con el objeto de minimizar los costes implicados, requiere disolver, a temperatura ambiente, 1,48 % (en porcentaje del peso de la masa de aceite empleada) de KOH y 16 % (en porcentaje del peso de la masa de aceite empleada) de metanol. Paralelamente se calienta, a 25-30°C, el aceite que se desea transesterificar. Una vez que se dispone de la disolución del alcohol y del catalizador, se mezcla con el aceite y se continúa calentando, a 25-30°C, durante un período de 5 min, bajo agitación. La reacción se lleva a cabo en un reactor de dos bocas, en que por una se introducen los reactivos, tapándose a continuación para evitar pérdidas por evaporación del alcohol. Por la otra boca se acopla el sistema de reflujo, que sirve para condensar el metanol que se vaya evaporando conforme avanza la reacción. Es importante que toda la reacción se efectúe controlando que no existan fugas. Transcurrido el período de reacción, se vierten los productos de la reacción en un embudo de decantación, donde se depositan entre dos y tres horas (la

temperatura ambiente no debe ser inferior a 35°C), hasta que se separen en dos fases: la superior, formada principalmente por los ésteres metílicos, y la inferior, constituida por glicerina y algunas impurezas. Los ésteres resultantes contienen algunos residuos de catalizador, alcohol y agua, que podrían perjudicar al sistema de alimentación del motor, por lo que precisan purificación adicional. Para ello se han de lavar 5 con 11,36% (en porcentaje del peso de la masa de ésteres obtenida) de agua destilada a temperatura ambiente (25°C) y secarlos posteriormente con sulfato sódico anhídrico, para eliminar la presencia de agua de lavado en los ésteres metílicos. Los parámetros óptimos para la elaboración del biocombustible se resumen en la Tabla 2

10 TABLA 2
Parámetros implicados en la transformación en biocombustible del aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico

15	Parámetros	Valores
20	KOH (% del peso del aceite)	1,48
	Metanol (% del peso del aceite)	16
	Temperatura de reacción (°C)	25-30
	Tiempo de reacción (min)	5
25	Tiempo de decantación (h)	2-3 (a 35-40°C)
	Volumen de agua de lavado (% del peso del éster) a 25°C	11,36

30 El biocombustible procedente de la transesterificación del aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico, obtenido mediante la forma y parámetros que se explican en la presente invención, posee unas propiedades como combustible que lo convierten en adecuado para su uso en motores Diesel. En la Tabla 3 se recogen algunas de estas propiedades y se comparan con el valor exigido por la normativa europea de gasóleos EN 590, así como con la propuesta de normativa europea de biogasóleos, denominada prEN 590.

35 TABLA 3
Propiedades del biocombustible de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico

40	Propiedad	Unidad	prEN 590	EN 590	Biocombustible de aceite de <i>Brassica carinata</i> sin ácido erúcico
45	Índice de acidez	MgKOH/g	<0,5	-	0,1
	Densidad a 15°C	kg/m ³	860-900	820-860	888,8
	Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,5-5,0(1)	2-4,5	4,83
	Contenido de agua	mg/kg	<500	<200	<50
50	Destilación				
	Recogido a 250°C	% vol.	-	<65	0
	Recogido a 350°C	% vol.	-	>85	83,60
	Temperatura (95 % vol.)	°C	-	360	357,2
	Poder calorífico superior	MJ/kg	-	-	39,55
55	Número de cetano		>51,0(2)	>46	56,9(2)
	Punto de obturación del filtro en frío	°C	-	0 (verano) -10 (invierno)	-9

TABLA 3 (continuación)

Propiedad	Unidad	prEN 590	EN 590	Biocombustible de aceite de <i>Brassica carinata</i> sin ácido erúcico
Punto de niebla	°C	-	-	-9
Punto de vertido	°C	-	-	-6
Residuo carbonoso Conradson	% (p/p)	-	0,15	1,73
Corrosión al cobre (3h a 50°C)	° de corrosión	-	1	1a
Punto de inflamación	°C	>101	>55	163
Agua y sedimentos	% vol.	-	-	<0,005

- 20 1. Si el punto de obturación del filtro en frío es $\leq -20^{\circ}\text{C}$, la viscosidad no debe superar $18 \text{ mm}^2/\text{s}$.
 2. Se ha calculado el índice Diesel en lugar del número de cetano.

25 Las ventajas que supone su uso son diversas. Por un lado disminuyen las emisiones contaminantes, entre otras las de dióxido de carbono, paliando el efecto invernadero propiciado por los procesos de combustión, tanto en la industria como en automoción. Esto se debe a que el dióxido de carbono que se emite a la atmósfera, al quemar el combustible, lo fijaron previamente las plantas oleaginosas de *Brassica carinata* al hacer la fotosíntesis, con lo cual el ciclo del CO_2 queda cerrado. Además, es muy biodegradable, con lo cual, en caso de vertido incontrolado, se degradará entre 4 y 5 veces más rápido que el gasoil. Esto lo convierte en combustible especialmente idóneo para utilizar en zonas protegidas o más sensibles, como los parques naturales, áreas mineras, marítimas, etc. Además, también conlleva una reducción de las enfermedades cardiovasculares, respiratorias y de cáncer propinadas por la combustión de gasoil en motores Diesel. Por otro lado, se elimina el riesgo de erosión y pérdida de suelo que conlleva la implantación de tierras de retirada, según exige la Política Agrícola Comunitaria (PAC) en la UE a los agricultores que deseen percibir subvenciones por los cultivos COP (cereales, oleaginosas y proteaginosas). De no cultivar este porcentaje de las tierras, estos terrenos de retirada estarán más expuestos a las inclemencias climáticas, con el consiguiente riesgo de erosión y posterior pérdida de suelo, entre otros efectos devastadores. Puesto que la PAC contempla el desarrollo de cultivos no alimentarios en estas tierras de retirada, la implantación de plantas de *Brassica carinata* con fines energéticos es una alternativa que, no sólo evitaría los problemas relatados previamente, sino que incrementaría la renta del agricultor. Además, el proceso de elaboración del biocombustible crearía nuevos puestos de trabajo, a la par que disminuiría las importaciones petrolíferas del país que desarrolle estos biocombustibles, que sería autosuficiente en el porcentaje producido.

45 Por otro lado, según se desprende de la Tabla 3 relativa a las propiedades como combustible, no hay riesgo de corrosión del sistema de alimentación del motor gracias a su escaso índice de acidez y contenido de agua. Además, su manejo y transporte son seguros, avalados por su elevado punto de inflamación. En cuanto a la viscosidad, ésta presenta un valor suficientemente reducido como para asegurar que la pulverización y atomización serán adecuadas, con lo cual el motor no se verá dañado por formaciones carbonosas excesivas en los inyectores. Su quemado y evaporación son correctos, según se desprende del estudio de la curva de destilación. Por otro lado, el valor que muestra el índice de cetano indica que el combustible detonará fácilmente cuando sea requerido y además, en cuanto a su contenido energético, su contenido es suficiente como para proporcionar un buen rendimiento del motor que lo utilice. Respecto a su comportamiento en frío, aspecto que convierte su uso en especialmente preceptivo en países nórdicos o durante el invierno, no supondrá ningún problema según muestran los parámetros correspondientes al punto de obturación del filtro en frío, punto de niebla y de vertido. El residuo carbonoso Conradson es más elevado que el que exige la normativa europea de gasóleos EN 590, aunque es un parámetro que no contempla la normativa europea de biogasóleos prEN 590, con lo cual no es excesivamente determinante. Este valor indica que las formaciones carbonosas serán superiores a las generadas al utilizar gasoil, requiriendo, por tanto, aumentar la frecuencia de limpieza del interior del motor.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico, basado en la hidrólisis básica de dicho aceite, en un reactor de dos bocas, con agitación magnética y baño termostatizado.
5
2. Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico, según reivindicación primera, **caracterizado** porque como reactivos se utilizan metanol y KOH, en proporciones, el primero del 16 % y el segundo del 1,4 %
10 respecto del peso del aceite, reactivos que se disuelven previamente a temperatura ambiente, requiriendo paralelamente un precalentamiento del aceite a transesterificar.
3. Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico, según reivindicación segunda, **caracterizado** porque la
15 temperatura de la reacción está comprendida entre 25 y 30°C y su duración es de 5 min, con agitación permanente durante el transcurso de la misma.
4. Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico, según reivindicaciones 2 y 3, **caracterizado** porque en el
20 mismo se utiliza un periodo de decantación de los productos de reacción comprendido entre 2 y 3 horas, a una temperatura entre 35 y 40°C, en el que se separan los ésteres metílicos (fase superior) de la glicerina (fase inferior), extrayéndose la primera.
5. Proceso de elaboración de un biocombustible para motores Diesel procedente de ésteres metílicos de aceite de *Brassica carinata* sin ácido erúcico, según reivindicación cuarta, **caracterizado** porque los
25 ésteres metílicos se purifican con agua destilada que participa en una proporción del 11,36 % respecto del peso del éster, concluyendo el proceso con el secado de los ésteres con sulfato sódico anhidro.

30

35

40

45

50

55

60



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.7:** C10L 1/02, C11C 3/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	HILLION, G. et al.: "Les esters méthyliques d'huiles végétales: additif ou biocarburant?", (1999), Oleagineux, Corps Gras, Lipides, Vol. 6 (5), páginas 435-438, ISSN: 1258-8210.	
A	HRECZUCH, W.: "Ethoxylated rapeseed oil acid methyl esters as new ingredients for detergent formulations", (2001), Tenside, Surfactants, Detergents, Vol. 38 (2), páginas 72-79, ISSN: 0932-3414.	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

O: referido a divulgación no escrita

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

A: refleja el estado de la técnica

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 14.08.2003	Examinador A. Maquedano Herrero	Página 1/1
--	------------------------------------	---------------