



Industria y Comercio

ENCIA

*Yo firmo orden
de publicación*



*industrial
as Creaciones*

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

PCT

09-133884

21. EXPEDIENTE No.

54. **TÍTULO** Biocompuestos que contienen fracciones de nitrilo (Biocompuestos de función nitrilo)

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** 51

71. **SOLICITANTE** RIO OESTE S.A.

DOMICILIO 6th Ave. #11-43 Zone 1, Pan American of. 703.
CIUDAD DE GUATEMALA

74. **APODERADO** PATRICIA OCHOA SILVA.

22. **BOGOTÁ, D.C.,**

2020 99

06

(FORMA P-10)

*Actuar sin PCT
Actuar sin Cap 10*

06400

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-133884-00000-0000

Fecha: 2009-11-24 17:03:10

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 2 PATENTES

Eve. 1 REGDEPOSITO

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 64

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

SOLICITUD DE REGISTRO DE:

☒ Patente de Invención

☐ Patente de Modelo de Utilidad

2
SOLICITANTE
(71)

Nombre: RIO OESTE S.A.

Dirección: 6th Ave. #11-43 Zone 1,, Pan American
Bldg. Office 703; Ciudad de Guatemala 01001

Nacionalidad o Domicilio: Guatemala

Lugar de Constitución: Guatemala

Teléfono: Fax:

Email:

IDENTIFICACION

C.C. NIT

C.E. Otro

Cual

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: PATRICIA OCHOA SILVA

Dirección: Cra. 15 No. 92-36 (202)
Bogota, Colombia

Teléfono: 6163434 Fax:6100542

E-mail: patricia.ochoa@ochoasilva.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT

C.E. ☐ Otro

51.775.773

4
INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: IRVING, Nicholas M

Dirección: PO Box 661447, Miami Springs, Florida 33266, Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

5

Título (54) BIOCOMPUESTOS QUE CONTIENEN FRACCIONES DE NITRILO (BIOCOMPUESTOS DE FUNCIÓN NITRILO)

RESUMEN: Un método novedoso para preparar biocombustibles de alta entalpía ha sido desarrollado en base a un nuevo patrón químico que nunca ha sido usado antes en la síntesis de combustibles renovables. Estos biocombustibles están basados en materia prima oleaginosa natural, que produce líquidos de baja viscosidad con un rango líquido amplio y niveles de entalpía más superiores a aquellos encontrados en biodiesel común, es decir, ésteres grasos de etilo o metilo. Como en el caso de biodiesel, estos nuevos biocombustibles contienen cero azufre por lo que no causan ninguna de las contaminaciones asociadas con diesel comercial. Los biocombustibles de alta entalpía, son compuestos de nitrilo alifático, que contienen un sustituyente único de nitrógeno, son químicamente apróticos, aunque su alto grado de polaridad se refleja en su alto índice de cetano y parámetro de solubilidad. El presente invento incluye combustibles asociados con diesel, así como otras fracciones de alta entalpía, que de acuerdo con su punto de ebullición, corresponden a nafta en la escala baja escala, y a bunker en la escala alta.

6

Clasificación Internacional (51)

C10L 1/18 (2006,01)

C10L 1/22 (2006,01)

C10L 1/10 (2006,01)

C11C 3/10 (2006,01)

C11C 3/02 (2006,01)

C07C 253/00 (2006,01)

7

Prioridad

(33) País de Origen

Guatemala

(32) Fecha

25 de Mayo 2007

(31) Número de Solicitud

A-200700043

Si ☒ No ☐

Estados Unidos de América

11 de Julio 2007

11/776,056

8

Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los

6 meses ☒

12 meses ☐

18 meses ☐

Otro ☐

Cual ☐

Cual

Comprobante de pago No:

Fecha

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página

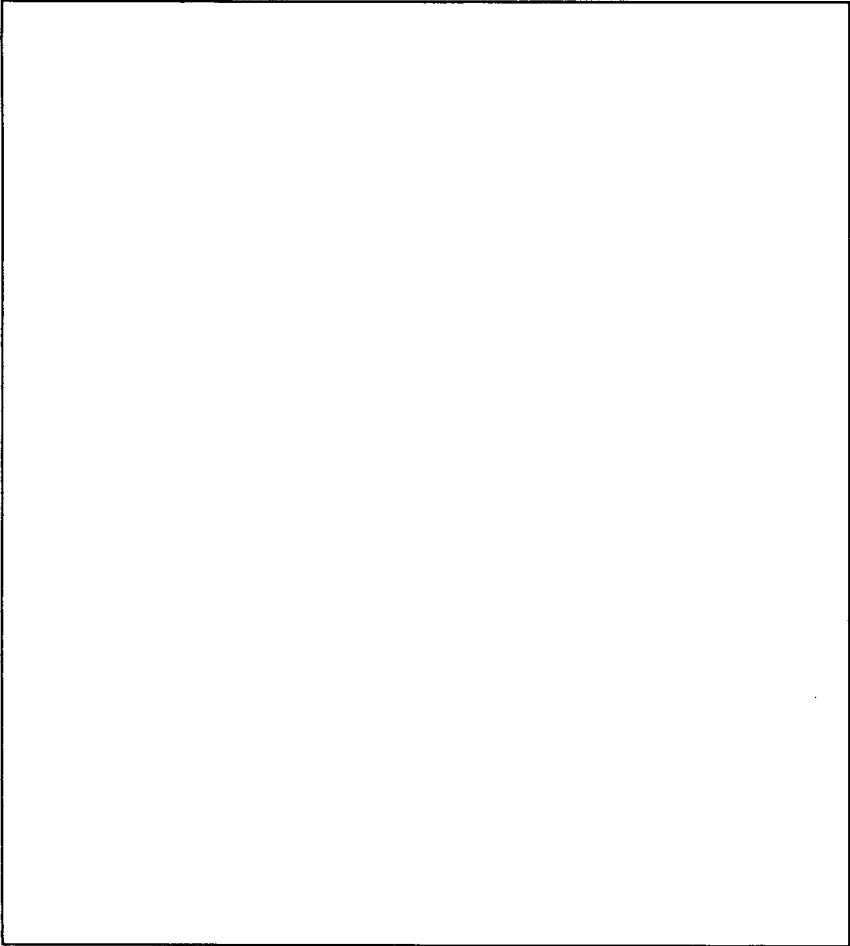
10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☒ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto reivindicación de prioridad
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☒ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o su causante
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención
- ☒ Una o más reivindicaciones
- ☐ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE **PATRICIA OCHOA SILVA**
FIRMA
C.C. 51.775.773 T.P. 106654

PODER

POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/ I (we), the undersigned

Rio Oeste, S.A.

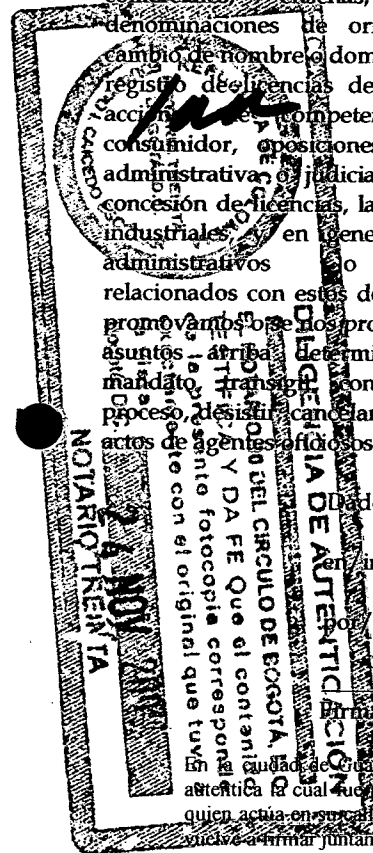
0000066796

domiciliado (s) en/ Guatemala

por el presente conferimos poder a PATRICIA OCHOA SILVA T.P. No. 106.654, C.C. No. 51.775.773 de Bogotá, domiciliada en la Carrera 15 No. 92-36 (Piso 2), Bogotá, Colombia, obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo(amos) a los dichos apoderados para que me(nos) representen ante cualesquiera entidades o personas ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñanzas, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre, domicilio, cancelación voluntaria, y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa o judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso-administrativos relacionados con estos derechos; acciones y procesos que promovamos o que nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de los agentes oficiales.

hereby grant to PATRICIA OCHOA SILVA, T.P. No. 106.654, C.C. No. 51.775.773 de Bogota, domiciled at Carrera 15 No. 92-36 (2nd Floor), Colombia, Power of Attorney to obtain to obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, especially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights; actions and suits instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

MINISTERIO DE JUSTICIA



Dado y firmado hoy/ Given and signed this 4 noviembre, 2009

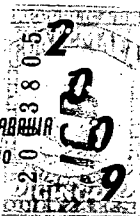
en/ in Ciudad de Guatemala, Guatemala

por/ by Rio Oeste, S.A.

Juan Carlos BIANCHI SABBOTA
Abogado y Notario

Signature

En la ciudad de Guatemala, el cuatro de noviembre del dos mil nueve, como NOTARIO, DOY FE: Que la firma que antecede es auténtica la cual fue puesta en mi presencia el día de hoy por el señor NICHOLAS IRVING, persona de mi anterior conocimiento y quien actúa en su calidad de Administrador Único y Representante legal de la entidad RÍOS OESTE, SOCIEDAD ANÓNIMA, quien me pide a firmar juntamente conmigo la presente acta de legalización. Testado: S. Omítase.



Nicholas M. Irving

Ante mí:

Juan Carlos BIANCHI SABBOTA
Abogado y Notario

Acedo/

[Signature]

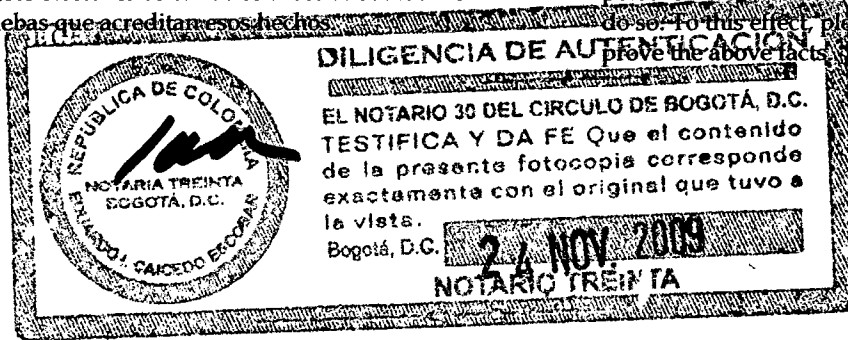


AUTENTICACION

Este poder debe ser notariado y legalizado por Apostilla, al igual que el certificado de existencia legal de la compañía que otorga el poder, (2) que ésta ejerce su objeto social, y (3) que las personas que otorgan el poder están autorizadas para darlo. A este efecto les solicitamos mostrar al Notario Cónsul las pruebas que acreditan esos hechos.

AUTHENTICATION

This Power of Attorney must be notarized and legalized by Apostille, as well as the certificate of the legal existence of the company which grants the Power-of-Attorney, that it is in actual exercise of its company purposes, and that the persons who execute the Power of Attorney is authorized to do so. To this effect, please show the Notary the evidence to prove the above facts.



J

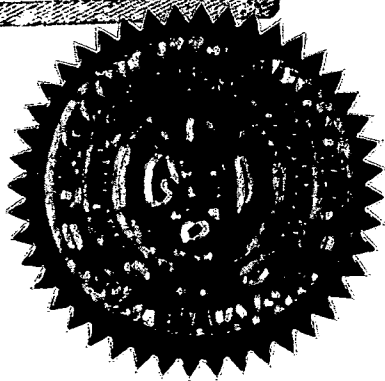
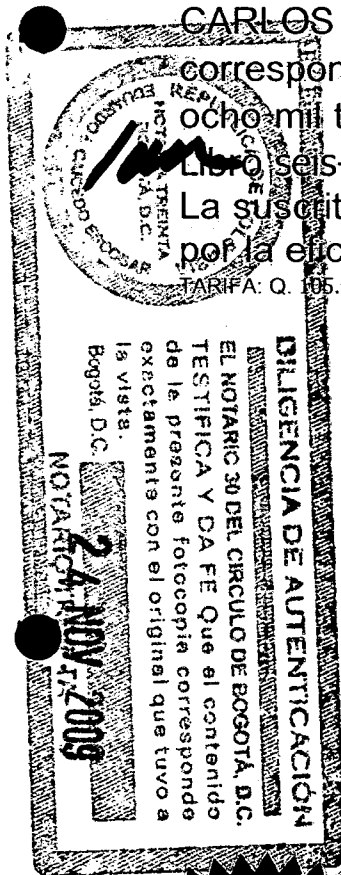
**ORGANISMO JUDICIAL
ARCHIVO GENERAL DE PROTOCOLOS
REGISTRO ELECTRONICO DE NOTARIOS
GUATEMALA, C.A.**

R.E.N.6556-2009/ADC

LA INFRASCRITA SUBDIRECTORA DEL ARCHIVO GENERAL DE PROTOCOLOS DEL ORGANISMO JUDICIAL DE LA REPUBLICA DE GUATEMALA, CERTIFICA: Que la firma de el (la) Notario (a) JUAN CARLOS BIANCHI SARAVIA es AUTENTICA, en virtud de ser la que corresponde a el (la) citado (a) notario (a) de conformidad con el Registro ocho mil trescientos sesenta y uno de Folio un mil ciento cuarenta y seis del Libro Seis-E del Registro Electrónico de Notarios que obra en este Archivo. La suscrita, no prejuzga ni asume responsabilidad alguna por el contenido ni por la eficacia jurídica del documento, de cuya firma se legaliza.

TARIFA: Q. 105.00 ACUERDO 12-2002 y 16-2009 DE LA CORTE SUPREMA DE JUSTICIA. RECIBO No. 819548

Guatemala, seis de noviembre de dos mil nueve.



Llida. Mireya Soto de Berganza
Llida. Mireya Soto de Berganza
Subdirectora
Archivo General de Protocolos





EL MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES de la República de Guatemala, C.A.



CERTIFICA: Que es auténtica la firma del Señor(a)

MIREYA SOTO DE BERGANZA--

Quien a la fecha de ponerla, desempeñaba funciones de:

SUBDIRECTORA DEL ARCHIVO GENERAL DE PROTOCOLOS--

Se hace constar que el Ministerio de Relaciones Exteriores **no**
asume responsabilidad alguna por el contenido ni por la eficacia
jurídica de este documento y la presente legalización se limita a
reconocer la autenticidad de la firma del funcionario en referencia.

lunes, 09 de noviembre de 2009



Licenciada Guisela Vargas Juárez
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE AUTÉNTICAS

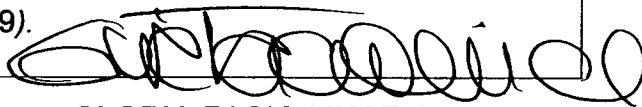
CONSULADO DE COLOMBIA

DILIGENCIA DE AUTENTICACIÓN

No. 394

La suscrita Cónsul, previa la confrontación correspondiente, DA FE de que la firma que aparece en este documento es similar a la REGISTRADA en este Consulado por **GUISELA VARGAS JUAREZ**, quien a la fecha desempeña el cargo de Jefe del Departamento de Autenticas del Ministerio de Relaciones Exteriores de la República de Guatemala.

Ciudad de Guatemala, a los once (11) días del mes de noviembre de dos mil nueve (2009).

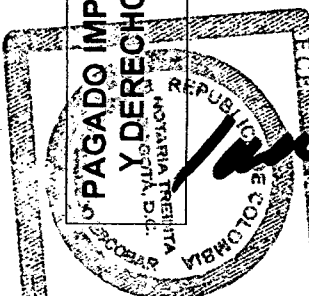


GLORIA FACIO LINCE J.

Segundo Secretario

Encargada de las Funciones Consulares

**PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE
Y DERECHOS CONSULARES**



DILIGENCIA DE AUTENTICACIÓN
EL NOTARIO 30 DEL CIRCULO DE BOGOTÁ, D.C.
TESTIFICA Y DA FE Que el contenido
de la presente fotocopia corresponde
exactamente con el original que tuvo a
la vista.
Bogotá, D.C., 24 NOV 2009
NOTARIO TITEN IA

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
4 December 2008 (04.12.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/147959 A1

(51) International Patent Classification:

C10L 1/18 (2006.01) *C10L 1/22* (2006.01)
C10L 1/10 (2006.01) *C11C 3/10* (2006.01)
C11C 3/02 (2006.01) *C07C 253/00* (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2008/064659

(22) International Filing Date: 23 May 2008 (23.05.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

A-200700043 25 May 2007 (25.05.2007) GT
11/776,056 11 July 2007 (11.07.2007) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **RIO OESTE, S.A.** [GT/GT]; 6th Ave. #11-43 Zone 1., Pan American Bldg. Office 703, Guatemala City, 01001 (GT).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **IRVING, Nicholas M** [US/GT]; PO Box 661447, Miami Springs, Florida 33266 (US).

(74) Agents: **HAVERSTICK, Kraig L.** et al.; 400 M & T Bank Bldg., 118 N. Tioga St., Ithaca, NY 14850 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

(54) Title: **BIOFUELS CONTAINING NITRILE MOIETIES**

(57) Abstract: A novel method to prepare high-enthalpy biofuels has been developed based on a new chemical pattern which has never been used before in the synthesis of renewable fuels. These biofuels are based on natural oleaginous feedstock, rendering low viscosity liquids with broad liquid range and enthalpy levels much superior to those found in common biodiesel, meaning ethyl or methyl fatty esters. As in the case of biodiesel, these new biofuels contain zero sulfur, causing none of the major pollution associated with commercial diesel. High enthalpy biofuels are aliphatic nitrile compounds, containing a single nitrogen substituent, are chemically aprotic, even though their high degree of polarity is reflected in its high cetane index and solubility parameter. The present invention includes fuels associated with diesel, as well as other high-enthalpy fractions, which according to their boiling point, correspond to naphtha in the lower scale, and bunker in the upper scale.



WO 2008/147959 A1

BIOFUELS CONTAINING NITRILE MOIETIES

REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application claims one or more inventions which were disclosed in United States Patent Application Number 11/776,056, filed July 11, 2007, entitled "BIOFUELS
5 CONTAINING NITRILE MOIETIES", which claims priority to Guatemalan Patent Application Number A-200700043, filed May 25, 2007, entitled "Biocompuestos de Función Nitrilo". The aforementioned applications are hereby incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

FIELD OF THE INVENTION

The invention pertains to the field of biofuel production. More particularly, the invention pertains to biofuel compositions containing nitrile moieties and methods for production thereof.

DESCRIPTION OF RELATED ART

15 Recently, as petroleum stocks dwindle, much emphasis has been given to the development of biofuels. In particular, alcohol is blended with naphtha to make gasohol, or is chemically bound to fatty acids to produce biodiesel. Conventional biodiesel is a fatty acid ester of lower alcohols, methanol in particular (and ethanol to a lesser extent), the former, known as fatty acid methyl ester is abbreviated FAME. One advantage of FAME
20 relative to commercial diesel (from petroleum) is its negligible sulfur content, the presence of which contributes to acid rain formation. An additional advantage of FAME is its excellent lubricity, which is superior to that of commercial diesel fuel. Ironically, the little lubricity found in the commercial diesel fuel is directly linked to the presence of sulfur contaminants, and thus as levels of sulfur diminish, so does the internal lubricity of the
25 fuel. In some parts of the world 0.3% sulfur is still acceptable, although that is still highly polluting. Biofuels compositions of the present invention also have essentially no sulfur content and thus their combustion does not contribute to acid rain.

Black exhaust smoke is another known problem of commercial petroleum diesel fuels, and is directly related to the nature of the hydrocarbons found in the fuel. Hydrocarbon fractions have both aromatic and aliphatic components, and the former contribute significantly to the formation of black smoke and soot. Aromatic hydrocarbons are found in all commercial diesels, yet are totally absent in biofuels like FAME. Not only do aromatics produce more smoke, but they also reduce the quality of diesel fuel by lowering the cetane index. Biofuels produce a lesser amount of smoke.

Cetane Index is a measure the speed of combustion by auto-ignition under pressure and is of importance in the quality of diesel fuel. The higher the Cetane index, the faster the combustion, and the higher the mechanical work output. Indices of 40 and 45 are the present minimums acceptable in the US and Europe, respectively. Most biofuels, however, are closer to the 60 mark, including FAME and the novel nitrile biofuels covered in the present invention. Cetane index in commercial diesel fuels can vary substantially, depending on their sources, which are quite diverse. In general, higher percentages of aliphatic hydrocarbons gives a higher cetane index, and the reverse is true for higher percentages of aromatic hydrocarbons.

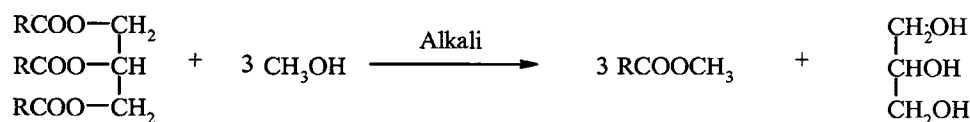
Viscosity and liquid range are two additional factors that affect the quality of diesel fuels. Preferably, fuel intended for diesel motors has a viscosity under about 10 centistokes (cstk), and a liquid range broad enough to prevent freezing of fuel lines in the winter. Diesel injectors work against tremendous internal cylinder pressure, and proper fluidity in fuel lines is therefore important. This is one reason why natural oils cannot be employed directly, and are instead modified through chemical reactions to provide derivatives with proper viscosity and liquid ranges.

Bernasconi *et al.* (U.S. Patent No. 6,592,639) disclose a fuel with a low sulfur content for diesel engines. The fuel contains at least 20 ppm of a lubrication additive, which may be a fatty nitrile. This fatty nitrile is added to the fuel only in very low concentrations, only to improve the lubricity of the fuel itself, and is not used as a fuel itself.

First Generation Biodiesel

Renewable fuel of the FAME type is the generic biodiesel known to most people, and is commonly made by a transesterification reaction involving triglycerides and lower alcohols like methanol and ethanol. The method appeared in the patent literature about two decades ago, specifically in US Patents 4,164,506 and 4,695,411, as well as in a number of chemical publications, for example Dorado, Ballesteros *et al.*, Energy and Fuels, 17(6), 1560 (2003). To this date there is ongoing research in the area of fatty acid esterification for fuel applications. In transesterification reactions, triglycerides of olive, soybean, sunflower, and palm oils react with lower alcohols in alkaline medium (S. Bhatia *et al.*, Energy and Fuels, 18(5), 1555 (2004)). Transesterification is a relatively complex process (M.P. Dorado *et al.*, Energy and Fuels, 18(1), 77 (2004)) in which several side reactions can affect yields in an adverse way. The fundamental reaction involves replacement of a glycerin group by lower alcohols, (S.G. Wildes, Chemical Innovation, May 2001, p. 23). The net reaction is shown below as the transesterification of a fatty (R) triglyceride with methanol:

Equation 1.



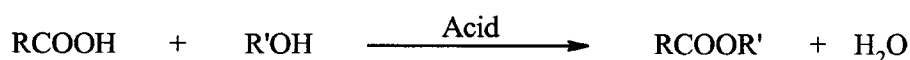
The reaction product is the fatty acid methyl ester RCOOCH_3 , or FAME, along with glycerin formed as a by-product. FAME type biodiesels are regarded as the first generation of such renewable fuels, commonly known as "biodiesel".

Acceptance of biodiesel is still a gradual process. Supply is constrained by the chemistry in transesterification, which is largely a batch operation. This fuel is being used in public transportation, some trucks, and farm equipment, and is usually blended with petroleum diesel. The US armed forces use large amounts of biodiesel, as a 20% blend in petroleum diesel, called B20 (M. McCoy, C&ENews, February 21, 2005, p 19).

Second Generation Biodiesel

At this time there is a second generation of biodiesel under development. The process involves the pyrolysis of triglycerides, which can be conducted jointly with crude oil refining. The resulting fatty carboxylic acids can be esterified directly, yielding esters akin to FAME through acid-catalyzed direct esterification (N. Irving, Guatemalan Patent Application A2006,0473) as shown in Equation 2 below:

Equation 2.



Methanol is the preferred alcohol for steric reasons. The resulting products are considered hybrid fuels.

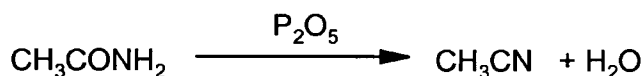
In a more recent work (US Pat. Application 2007/0007176 A1) researchers used catalytic pyrolysis to promote decarboxylation of fatty acids resulting from pyrolysis of triglycerides. Pyrolysis is conducted at temperatures between 350 and 400 °C, and CO₂ is described as a byproduct. A difference between these two processes is that in the first case acrolein is generated during triglyceride pyrolysis. In the process of the '176 application work neither glycerin nor acrolein are mentioned as being byproducts.

Despite the advantages described above, FAME type fuels are deficient in energy content in comparison to petroleum diesel fuels. The ester functional group of FAME contains a highly oxygenated carbon atom. This functional group contributes appreciable weight to the molecules, but it does not contribute significantly to the energy output of the fuel during combustion since the ester carbon is already in the oxidation state of CO₂. Thus there exists a need for a biofuel that retains the advantages of FAME, but which has a high energy content similar to petroleum-derived fuels.

The present invention also pertains to methods for producing fatty aliphatic nitrile compositions from oleaginous feedstocks. Methods are known in the art for the production of aliphatic nitriles, however, none of the known methods are suitable for the large scale production of fatty aliphatic nitriles. One known route to nitrile compounds is by conversion of amides. The amide function -CONH₂ can undergo dehydration leading to

the formation of a nitrile moiety along with loss of one water molecule. It is possible to conduct amide dehydration under atmospheric pressure, although only with great difficulty, requiring special conditions like flash pyrolysis or exceptionally strong dehydrating agents. A classic example is the formation of acetonitrile by dehydration of acetamide using phosphorous pentoxide as the dehydrating agent (Equation 2B) in a constant distillation process under atmospheric pressure as the reagents are heated (A. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, prep. III, 111, Longmans, Green and Co., London).

Equation 2B.



This method would not be industrially viable in the present case due to the cost of phosphorous pentoxide, which is employed in relatively large quantities. It would be very expensive to prepare fuels and solvents in bulk quantities by this method.

Compounds with carboxylic functionalities can be derivatized with the nitrile function by other known methods, none of which is viable in an industrial scale (see J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3rd Edition, Wiley-Interscience, New York, 1985). For example, nitriles have been formed by treating carboxylic acids with trifluoroacetic acid anhydride and sodium nitrite. Alkali carboxylic acid salts have been treated directly with cyanogen bromide BrCN, and the intermediate formed decarboxylated to form the corresponding nitrile. Carboxylic acid esters, have been treated with an aluminum dialkyl amide (e.g. (CH₃)₂AlNH₂), to yield nitriles directly. Finally, a carboxylic acid chloride can react with ammonia forming the amide which can then be dehydrated as described above. Even though each of these methods allows conversion of a carboxyl derivative into a nitrile moiety, none of them is suitable for efficient industrial nitrile production from fatty acids. The present invention provides methods which effectively convert fatty acid feedstocks into aliphatic nitrile compositions on a substantial scale.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention includes liquid compositions of aliphatic nitrile compounds derived from fatty acid feedstocks similar to those used to produce FAME biofuels. One

embodiment of the invention is directed to nitrile-containing biofuels which are high energy biodiesel (HEBD) fuels having an energy content higher than FAME and close to that of commercial petroleum-based diesel. HEBD retains the advantages of the known renewable fuels, namely: negligible sulfur content, a superior cetane index, low viscosity, good liquid range, and excellent internal motor lubricity.

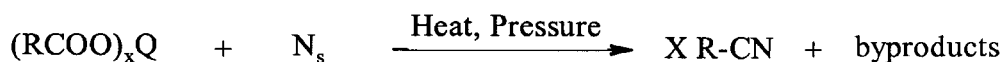
Other embodiments of the invention provide aliphatic nitrile compositions suitable for other uses including, but not limited to, jet fuel, kerosene replacements, gasoline or gasoline additives or supplements, high boiling compositions for replacing petroleum bunker, and compositions suitable for use as plasticizers and solvents.

The present invention also includes methods for producing liquid aliphatic nitrile compositions from lipid feedstocks such as vegetable oils or animal fats or oils, or other natural oleaginous sources. If desired, other industrial intermediates such as purified fatty acids, esters, or amides may be used as feedstocks. In a preferred embodiment, the fatty aliphatic nitrile compositions are made by a unique continuous method.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides new compositions of aliphatic nitrile compounds and methods suitable for their industrial production from oleaginous natural sources having carboxyl functional groups (-COO-). In one embodiment of the invention, a natural oleaginous raw material, either vegetable or animal, is derivatized to arrive at an aliphatic bio-compound bearing a nitrile functionality R-CN.

Equation 3.



In equation 3, Q is a moiety belonging to the initial oleaginous material, for example, a hydrogen atom in the case of fatty acids, a carbon fragment from an alcohol or polyol in the case of fatty acid esters or glycerides, a phosphate moiety in the case of phospholipids, or a carbohydrate moiety in the case of glycolipids. The variable X in equation 3 is typically the integer one or three. N_s is a chemical reagent that acts as a nitrogen source. Representative examples of nitrogen sources that can be employed in the

process of equation 3 include: ammonia, urea, biuret, ammonium carbonate, ammonium bicarbonate, and ammonium carbamate. The product R-CN is an aliphatic nitrile or a mixture of aliphatic nitriles having R groups corresponding to the aliphatic sidechains present in diverse oleaginous sources of natural origin, or in some instances, aliphatic fragments of those sidechains. The presence of nitrile groups in products of equation 3 has been confirmed by Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy by the presence of the 2246 cm^{-1} band on samples herein prepared.

The present invention also provides compositions of fatty aliphatic nitrile compounds thus produced. These compositions are suitable for diverse uses including: as fuels for internal combustion engines; as plasticizers; and as polar aprotic solvents.

An attractive use for compositions of the present invention is as biofuels, and particularly as biodiesel compositions. As mentioned above, viscosity, liquid range, cetane index, sulfur content, and lubricity are all important parameters for diesel fuel. Compositions of the present invention have values of all of these parameters which make them suitable for biofuel applications.

Viscosity is understood as resistance to flow, a property which depends on temperature, chemical structure, molecular volume, molecular weight, hydrogen bonding, and secondary forces. Liquid range depends on the same factors as viscosity, although to a different degree, in addition to the degree of purity of the substance involved. That is the reason for employing, for example, soybean methyl ester (5 to 6 cstc) as opposed to pure soybean oil (60 to 90 cstc) in diesel engines. Heat values of both are comparable, and even lubricity is comparable. However, soybean oil is too viscous for most diesel motor injectors. A paraffinic hydrocarbon having a boiling range of 240 to 320 °C is ideal as a diesel fuel and has a fairly low viscosity. If this hydrocarbon is compared with a typical triglyceride (such as the one in Equation 1), a structural difference stands out, the branched structure in the latter makes flow difficult due to entanglements. Following Equation 1, when FAME is formed, four molecular changes occur simultaneously. First, the branched structure disappears. Second, molecular weight is reduced. Third, molecular polarity increases significantly. Fourth, a hydrogen-bonding acceptor system arises for potential hydrogen bonding donors.

If, instead of forming FAME, the corresponding carboxylic acid RCOOH is formed, the first three molecular changes mentioned before would take place, and the fourth factor would become more complicated due to the presence of a full donor-acceptor hydrogen bonding system. As a consequence, the carboxylic acid group cannot flow and solidifies readily (i.e. melting point increases). If as an alternative, the corresponding fatty alcohol RCH₂OH is formed, a reasonably good diesel fuel would result, having somewhat higher viscosity due to the donor-acceptor hydrogen bonding character. A similar case would occur with the homologous fatty amine RCH₂NH₂, which would also have a good liquid range, would have even lesser viscosity than the previous alcohol, and would have even higher enthalpy of combustion. However, it would not be useful due to its high corrosiveness. If, in its place the fatty amide RCONH₂ is prepared, the problem of corrosiveness is ameliorated, but the low viscosity would be lost again, along with the liquid range since this highly polar compound undergoes extensive hydrogen bonding.

In view of the requirements for a good diesel fuel, the nitrile group -CN is an attractive option since it fulfills all of the requirements listed herein, and since it has a high enthalpy of combustion. Furthermore, the nitrile group is high in symmetry as a consequence of its *sp* hybridization which, being linear, presents less resistance to flow, meaning lower viscosity. The nitrile group is also a functional group with a high degree of chemical stability, being aprotic, reasonably inert and having a very good solubility parameter.

As discussed above, the extent of oxygenation of nitrile compounds is less than that of ester compounds. In the case of FAME biodiesel, there are two oxygen atoms per molecule, a fact that results in a serious enthalpy deficit. The effect of the degree of oxidation on enthalpy value is demonstrated by comparing the molar heat of combustion (CRC, 56th Ed., D-274) divided by the molecular weight for representative compounds. The correlation is appreciated by comparing a series of compounds with the same number of carbon atoms, for example the C₄ compounds in Table I given below:

Table I

Heats of Combustion (Kcal/g) of Series C₄

	<u>Compound</u>	<u>Formula</u>	<u>H_c^o, Kcal/g</u>
	Butane	C ₄ H ₁₀	11.90
5	Butyric acid	C ₃ H ₇ COOH	5.93
	Butyronitrile	C ₃ H ₇ CN	8.88
	Ethyl acetate	C ₂ H ₅ -OOCCH ₃	6.10

The enthalpy of combustion per gram of compound decreases with an increase in the extent of oxidation. Butane, a paraffin with four carbons, has the maximum comparative heat value and is the reference for the corresponding C-4 family.

The same trend was shown using experimental data in the present invention (ASTM D-240, Ministry of Energy and Mines, Guatemala, Order L-212-07). The heat of combustion of commercial diesel fuel was used as reference, and this value compared to that of palm oil-derived FAME as well as HEBD originating from the same palm oil. The data are presented in Table II as listed below:

Table II

Heats of Combustion (Kcal/g) of Diesel, FAME, and HEBD

	<u>Sample</u>	<u>H_c^o, Kcal/g</u>	<u>% Ref. Diesel</u>
	Diesel	10.65	100
20	FAME	9.39	88
	HEBD	10.33	97

The similarity of HEBD's heat of combustion to that of commercial diesel stands out, being 97%. In contrast, FAME, a traditional biodiesel, shows only 88% of the enthalpic value of commercial diesel fuel. This increased energy content in HEBD is a significant improvement over existing FAME biofuels.

Other applications of the liquid nitrile containing compositions of the present invention include their use as non-protic polar solvents and as plasticizers. The properties of the compositions may be controlled to suit a particular application by judicious choice of feedstocks or by fractionating the crude products to afford compositions with specific boiling ranges or polarity profiles.

For instance, with the methods of the present invention one can produce aliphatic nitrile compositions suitable to replace traditional petroleum refinery fractions such as naphtha, kerosene, diesel, and bunker (see Table III). Nitrile compositions with boiling ranges similar to these petroleum products are isolatable from the processes described below.

Table III

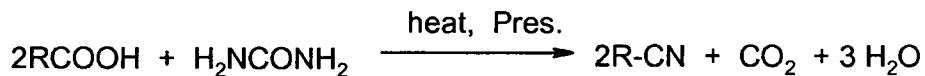
Nitrile Bio-Fuel Classification by Boiling Ranges

	<u>Fuel Fractions</u>	<u>Boiling Range, °C</u>
	Naphtha	< 190
15	Kerosene	190 to 240
	Diesel	240 to 320
	Bunker	>320

The chemistry employed to produce nitrile compositions of the present invention is summarized in Equation 3 above. This equation can be expanded into more specific embodiments, which differ depending on the oleaginous material being used and the source of nitrogen employed (N_s). In each case, the end products have the same generic structure R-CN and are primarily aliphatic nitriles with sidechains substantially corresponding to the fatty acid sidechains present in the starting materials. It is to be understood that a given chemical process may encompass several intermediate steps and may produce various synthetic intermediates which may vary depending on the reagents that are employed. The following reactions are exemplary embodiments of the present invention where, for simplicity, reaction intermediates that may be formed such as carboxylic salts and amides are not explicitly shown.

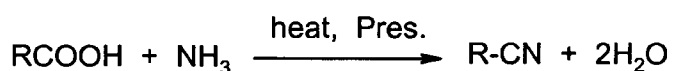
In one embodiment of the present invention shown in Equation 4, a fatty acid is reacted with urea to yield fatty aliphatic nitriles, carbon dioxide, and water.

Equation 4.



5 In another embodiment of the present invention shown in Equation 5, a fatty acid is reacted with ammonia to afford the fatty nitriles and water.

Equation 5.



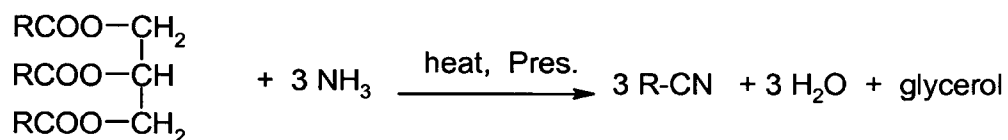
10 In the embodiment of the present invention shown in Equation 6, a triglyceride is reacted with urea to provide fatty aliphatic nitriles, carbon dioxide, water, and glycerol and/or glycerol decomposition products.

Equation 6.



15 In the embodiment of the present invention shown in Equation 7, a triglyceride reacts with ammonia to provide fatty aliphatic nitriles, water, and glycerol (a similar reaction occurs with ammonium carbonate, ammonium carbamate, or ammonium bicarbonate as the nitrogen source).

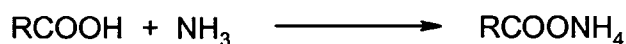
Equation 7.



20 The processes of the present invention summarized in Equation 3 are preferably conducted under rigorously controlled conditions with respect to heat (H), pressure (P), and temperature (T), as well as with careful control of chemical equilibrium through mass transfer. If the reaction is conducted under unsuitable conditions, the desired product is not

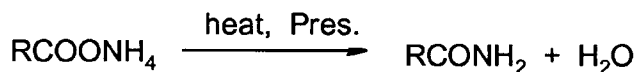
obtained since the reaction becomes stuck in intermediate products instead of the end product. For example, if a fatty carboxylic acid and ammonia are mixed under ambient conditions, the ammonium salt of the carboxylic acid is obtained according to Equation 8.

Equation 8.



Such a salt is relatively unstable and can decompose back into its initial components. However, if the same salt is heated under pressure, it can undergo controlled dehydration forming the corresponding amide.

Equation 9.



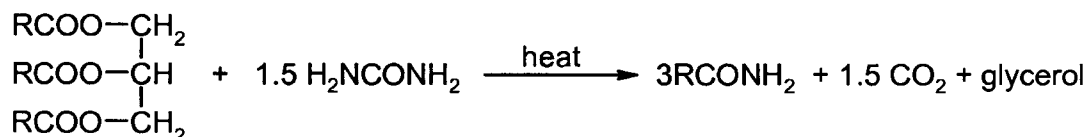
Amides can also be obtained directly from triglycerides, as shown below. One known method is the treatment of an ester, in this case the triglyceride directly with ammonia, which frees glycerol as the alcohol and forms the amide.

Equation 10.



In the present study, it was shown that it is possible to react the same triglyceride directly with urea, wherein a catalytic presence of water promotes the initial decomposition of urea, allowing ammonia liberated *in situ* to react according to Equation 10.

Equation 11.



Finally, those intermediates involved in Equations 4 and 5 are also amides having the general formula $RCONH_2$. It may be desirable to arrive at the intermediate amide of general formula $RCONH_2$ in a first step, followed by its dehydration in a separate step to afford the final nitrile product. In the present invention, fatty amides were dehydrated under high temperature conditions and under pressure, releasing water gradually as it was formed upon decomposition of the amide group. If pressure is not applied, the primary result is distillation of the amide without appreciable dehydration. Additionally, if the pressure is not released gradually as water is being formed, the process is not brought to conditions of equilibrium irreversibility. This way, while the amide is subject to temperatures between 200 to 400 °C under pressures up to about 400 psi, preferably under 200 psi, by allowing gradual reduction of pressure from water of dehydration, fatty aliphatic nitriles of corresponding fatty amides are obtained in high yields.

One embodiment of this process entails relieving the pressure gradually as water is formed by the dehydration reaction. By maintaining a selected head pressure, the amide is not allowed to boil, or worse, to froth beyond control. In a preferred embodiment of the invention, the pressure during this stage is advantageously maintained between about 20 and about 60 psi. Reaction irreversibility is achieved either through the partial liberation of pressure, which allows water vapor to leave the system, or by the introduction of a cold condensation trap internally in the system, with the trap temperature low enough to freeze water as it vaporizes and reaches the trap. This trap should preferably be insulated from the reactor, which is hot. By introducing irreversibility in the system, aliphatic nitrile products are formed.

EXAMPLES

Example 1.

In a 350 mL pressure vessel 100 g of palm oil were introduced, followed by 10.9 g of urea. The mixture was heated under stirring in a water bath in order to become as homogeneous as possible, the vessel being sealed tightly, and heated to 270 °C. The internal pressure reached 180 psi and was released in a controlled way. The intermediate product had a melting point of 75 °C, and heating proceeded with periodic depressurizations. At 360 °C and 100 psi, an aqueous condensate was obtained. The

temperature was allowed to reach 380 °C and 100 psi, while gradual depressurization continued until no significant pressure build up was observed. The yield was 85 g of a liquid product.

Example 2.

5 In a 350 mL pressure vessel 100 g of palm oil were introduced, followed by 13 g of urea and 4 mL of water. After mixing well and closing the vessel tightly, the mixture was heated gradually while gas build up was depressurized frequently. Water soluble condensate was obtained beyond 360 °C, and heating continued up to 380 °C with consecutive depressurization, until there was no significant pressure build up. Eighty
10 grams of liquid product were obtained.

Example 3.

 In a 1L beaker 185 g of raw palm oil were introduced, followed by 24.1 g of urea and 3 mL of water. After mixing well, the beaker was heated in the open up to 200 °C until gas evolution stopped while keeping foam under control. The product was transferred
15 to a 350 mL pressure vessel, and sealed tightly. There were 4 g of solid product left in the beaker, which were later determined to contain phosphorous. The reactor was heated with frequent depressurization up to 372 °C, at which point there was no more significant pressure build up. 150 g of liquid were obtained, which was distilled under atmospheric pressure and the fraction boiling between 220 and 320 °C was collected. Product density
20 was 0.811 g/mL and viscosity was 6.07 cstk.

Example 4.

 In a 500 mL Erlenmeyer flask, 100 g of purified lauric acid and 30 g of urea were introduced, mixed well, and then heated to 165 °C. The mixture was held at this temperature until gas evolution subsided. Next, the temperature was brought up to 225 °C,
25 and an intermediate product with a fairly high melting point was obtained. This intermediate was transferred to a 350 mL pressure vessel, sealed tightly, and heated to 380 °C with frequent depressurizations. This product was distilled under atmospheric pressure, and the fraction boiling between 190 to 280 °C was collected. A thin liquid of 4.46 cstk and density of 0.809 g/mL was obtained.

Example 5.

A mixture of 137 g of purified soybean oil and 17.2 g of urea was prepared, and stirred well. The mixture was transferred into a 350 mL pressure vessel, sealed tightly, and gradually heated to 380 °C with frequent depressurizations. The yield was 120 g of liquid plus 17 g of aqueous condensate in the exit tube. The liquid was distilled and the fraction between 180 to 320 °C was collected. This liquid had a viscosity of 11.1 cstk and density of 0.840 g/mL.

Example 6.

In a 650 mL beaker 100 g of palm oil were mixed well with 30 mL of aqueous ammonia, covered tightly, and allowed to stand for 1 day at ambient temperature. Next the mixture was heated in a water bath, which caused some froth and spillover. After excess ammonia was evaporated, the product was transferred to a 350 mL pressure vessel, and heated gradually up to 380 °C with the system connected internally to a trap kept in dry ice. The liquid was distilled at atmospheric pressure, to afford a product having a viscosity of 5.8 cstk, and density 0.827 g/mL.

Example 7.

In a stainless steel pressure vessel 500 g of soybean oil and 500 g of palm oil were pyrolyzed and the carboxylic acid distillate mixed under vigorous mechanical agitation while 500 mL of concentrated aqueous ammonia was added at 25 °C. After heating to 75 °C for 2 h, the product was freed of excess ammonia, heated for 1 h at 140 °C, and vented carefully until pressure leveled off. Then the mixture was heated under increasing pressure, releasing vapors gradually between 300 and 390 °C until no significant further pressure build up occurred. The product was distilled at atmospheric pressure, and the fraction boiling between 240 and 300 °C was collected.

Example 8.

A 5 mL sample of the product from Example 5 was applied to an alkyd enamel finish on a metal surface, causing the coating to wrinkle and blister in a few minutes.

Example 9.

A 5 mL sample from the product of Example 4 was applied to small pieces of polystyrene, causing this plastic to soften and dissolve partially in a few minutes.

Example 10.

5 The process described in Example 7 was repeated on a scale corresponding to 2 Kg of each oil, and the product blended with equal parts of commercial diesel fuel. This fuel blend was tested in a diesel engine, and worked perfectly.

Example 11.

10 A mixture of 400 g of carboxylic acid from palm oil and 400 g of carboxylic acid from soybean oil was heated with 140 g of urea in a 2 L stainless vessel under mechanical agitation for 2 h at 180 °C, and then transferred to a 4 L pressure vessel. This same procedure was repeated, while the amide mixture in the pressure vessel was heated to 350 °C, depressurized to 40 psi as soon as 100 psi were reached, and then the product removed by simple distillation when pressure remained below 20 psi. Both procedures were
15 repeated in a semi-continuous, encompassed sequence. In a cycle, 590 g of liquid boiling between 160 to 320 °C (7.8 cstk, 0.828 g/mL) were obtained, plus 145 g of un-distilled, hydrocarbon-soluble, heavy liquid.

20 It is to be understood that the embodiments of the invention herein described are merely illustrative of the application of the principles of the invention. Reference herein to details of the illustrated embodiments is not intended to limit the scope of the claims, which themselves recite those features regarded as essential to the invention.

What is claimed is:

- 1 1. A method for preparation of a liquid aliphatic nitrile containing composition comprising
2 the steps of:
 - 3 a) mixing a source of fatty acid sidechains with a nitrogen source;
 - 4 b) heating the mixture at an elevated pressure in a sealable vessel;
 - 5 c) while heating, removing water from the mixture;
 - 6 d) recovering a liquid product containing nitrile derivatives of the fatty acid
7 sidechains from the reaction mixture.
- 1 2. The method of claim 1, wherein the method is a continuous feed operation and wherein
2 the starting materials are replenished and recovery of the liquid product containing
3 nitrile derivatives is performed by continuous separation of nitrile products from
4 the reaction mixture.
- 1 3. The method of claim 1 further comprising the step, between step (c) and step (d), of at
2 least one of: cooling the mixture and relieving the elevated pressure.
- 1 4. The method of claim 1, wherein the nitrogen source is selected from the group
2 consisting of:
 - 3 a) ammonia;
 - 4 b) urea;
 - 5 c) biuret;
 - 6 d) ammonium carbonate;
 - 7 e) ammonium bicarbonate;
 - 8 f) ammonium carbamate; and
 - 9 g) a mixture of any two or more of (a) through (f).

- 1 5. The method of claim 1, wherein the source of fatty acid sidechains is selected from the
2 group consisting of:
- 3 a) a fatty acid;
 - 4 b) a fatty ester;
 - 5 c) a fatty amide;
 - 6 d) a polyglyceride;
 - 7 e) a phospholipid;
 - 8 f) a glycolipid;
 - 9 g) an animal-derived oil or fat;
 - 10 h) a plant-derived oil or fat; and
 - 11 i) a mixture of any two or more of (a) through (h).
- 1 6. The method of claim 1 further comprising the step, between step (a) and step (b), of
2 heating the mixture at atmospheric pressure.
- 1 7. The method of claim 1, wherein the mixture is heated at step (b) to between about 150
2 °C and about 450 °C.
- 1 8. The method of claim 1, wherein the mixture at step (b) is heated in phases comprising:
- 2 i) a first phase wherein the mixture is heated and held at a first temperature of
3 between about 100 °C and 200 °C, and
 - 4 ii) a second phase wherein the mixture is heated to a second temperature of between
5 about 200 °C and about 450 °C.
- 1 9. The method of claim 8 wherein:
- 2 during the first phase the pressure in the sealable vessel is maintained at from about
3 20 psi to about 40 psi; and

4 during the second phase the pressure in the sealable vessel is maintained at a pressure
5 from about 20 psi up to about 400 psi.

1 10. The method of claim 1, wherein water is removed from the mixture by releasing vapor
2 from the sealable vessel as the water is formed.

1 11. The method of claim 1, wherein water is removed from the reaction by condensing the
2 evolved water vapor with a cold trap.

1 12. The method of claim 1, wherein the pressure at steps (b) through (c) is maintained at
2 between about 20 psi and about 400 psi.

1 13. The method of claim 1, wherein the pressure at steps (b) through (c) is maintained at
2 from about 20 psi to about 100 psi.

1 14. The method of claim 1, wherein the recovery of a product containing nitriles at step (e)
2 comprises distillation.

1 15. A liquid aliphatic nitrile composition comprising:

2 a) 75-100 mass percent compounds with a formula R-CN;

3 b) 0-10 mass percent compounds with a formula R-CONH₂

4 b) 0-10 mass percent compounds with a formula R-COOR'; and

5 c) 0-5 mass percent compounds with a formula R-COOH,

6 wherein each R represents one or more saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon
7 radicals containing 5-29 carbon atoms and R' represents one or more aliphatic
8 hydrocarbon radicals containing 1-6 carbon atoms.

1 16. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 15, wherein each R represents one or
2 more fatty acid side chains derived from one or more natural oils or fats.

1 17. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 16, wherein the natural oils or fats are
2 selected from the group consisting of:

- 3 a) palm oil;
4 b) soybean oil;
5 c) corn oil;
6 d) rapeseed oil;
7 e) canola oil; and
8 f) a mixture of any two or more of a) through e).

1 18. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 15, wherein each R is selected from
2 the group consisting of:

- 3 a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$;
4 b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_y-$;
5 c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_y(\text{CH}=\text{CH})_p(\text{CH}_2)_z-$; and
6 d) a mixture of two or more of a) through c),

7 wherein:

8 n is an integer from 3 to 18

9 x, y and z are each independently integers from 0 to 26;

10 m and p are each independently an integer from 1 to 4; and

11 wherein each double bond may be *cis* or *trans* and the values of the integers x, y,
12 z, m, and p are selected such that the total number of carbons in the
13 radical is greater than five and less than 29.

1 19. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 15 wherein each R is selected from
2 the group consisting of:

- 3 a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$

- 4 b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$
- 5 c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$
- 6 d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$
- 7 e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-$
- 8 f) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}-$
- 9 g) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-$
- 10 h) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-$
- 11 i) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$
- 12 j) a mixture of any two or more of (a) through (i).

1 20. A plasticizer comprising the liquid aliphatic nitrile composition of claim 15.

1 21. A non-protic polar solvent comprising the liquid aliphatic nitrile composition of claim
2 15.

1 22. A high energy biodiesel fuel comprising the liquid aliphatic nitrile composition of
2 claim 15.

1 23. A biofuel composition comprising:

2 a) from 5 to 100 mass percent of a composition comprising:

3 i) 85-100% of RCN

4 ii) 0-10% RCOOR' ;

5 iii) 0-5% RCOOH ; and

6 b) from 0 to 95 mass percent of a fuel comprising:

7 i) petroleum-derived diesel fuel;

- 8 ii) FAME;
9 iii) gasoline;
10 iv) alcohol;
11 iv) a mixture of two or more of i) through iii)

12 wherein R represents one or more saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon
13 radicals containing 6-29 carbon atoms and R' represents one or more aliphatic
14 hydrocarbon radicals containing 1-4 carbon atoms.

- 1 24. A liquid aliphatic nitrile composition produced by the method of claim 1.

1 25. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range of about 100 to about 190 °C.

1 26. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range of about 190 to about 240 °C.

1 27. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range of about 240 to about 320 °C.

1 28. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range above about 320 °C.

1 29. A method of operating an internal combustion engine comprising the step of providing
2 as fuel to the engine the biofuel composition of claim 23.

1 30. A method energy generation comprising the step of burning as fuel the liquid nitrile
2 composition of claim 28.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/064659**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C10L 1/18(2006.01)i, C10L 1/10(2006.01)i, C11C 3/02(2006.01)i, C10L 1/22(2006.01)i, C11C 3/10(2006.01)i, C07C 253/00(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 8, C10L, C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKIPASS(KIPO internal), keyword: diesel, nitrile, aliphatic nitrile

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X ----- Y	US 6005134 A (TERASAKE ET AL.) 21 DECEMBER 1999 See abstract, column 2 line 25 - column 3 line 7 and claims 1-5	1-14, 15-19, 24-28 ----- 20-23, 29-30
Y	US 6592639 B2 (BERNASCONI ET AL.) 15 JULY 2003 Cited in the application, see abstract and claim 17	20-23, 29-30
A	EP 665873 B1 (DAVIES ET AL.) 17 JULY 1996 See page 6, line 35 - page 7, line 54	20-23, 29-30
A	US 5703264 A (YOSHIDA ET AL.) 30 DECEMBER 1997 See the whole document	1-14, 15-19, 24-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 SEPTEMBER 2008 (30.09.2008)

Date of mailing of the international search report

30 SEPTEMBER 2008 (30.09.2008)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Seo-
gu, Daejeon 302-701, Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

BYUN, Sang Hyun

Telephone No. 82-42-481-5618



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2008/064659

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6005134	21. 12. 1999	JP 2000-080069 A2	21. 03. 2000
		JP 2000-080070 A2	21. 03. 2000
		US 6080891 A	27. 06. 2000
		US 6005134 A	21. 12. 1999
		US 6080891 A	27. 06. 2000
US 6592639	15. 07. 2003	AT 252628 E	15. 11. 2003
		AU 1997-38554 A1	20. 02. 1998
		BR 9711613 A	05. 10. 1999
		DE 69725726 T2	22. 07. 2004
		DK 915944 T3	23. 02. 2004
		EP 0915944 B1	22. 10. 2003
		EP 1310547 A1	14. 05. 2003
		EP 1340801 A1	03. 09. 2003
		EP 1310547 A1	14. 05. 2003
		EP 1340801 A1	03. 09. 2003
		ES 2208940 T3	16. 06. 2004
		FR 2751982 A1	06. 02. 1998
		FR 2751982 B1	03. 03. 2000
		HU 223273 B1	28. 04. 2004
		ID 19202 A	28. 06. 1998
		JP 2000-503706 T2	28. 03. 2000
		KR 10-2000-0029725 A	25. 05. 2000
		NO 990446 A	29. 01. 1999
		PL 186421 B1	30. 01. 2004
		PL 331372 A1	05. 07. 1999
		PT 915944 T	31. 03. 2004
		RU 2165447 C2	20. 04. 2001
		SK 12799 A3	12. 07. 1999
		SK 285505 B6	01. 03. 2007
		US 7374589	20. 05. 2008
		US 2002-0014034 A1	07. 02. 2002
		US 2004-0049971 A1	18. 03. 2004
		US 6592639 BB	15. 07. 2003
		WO 98-04656 A1	05. 02. 1998
		ZA 9706792 A	11. 05. 1998

(Continued on next page)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2008/064659

EP 665873	17.07.1996	AT 140474 E	15.08.1996
		AU 1994-53360 A1	24.05.1994
		AU 674179 B2	12.12.1996
		BR 9307307 A	01.06.1999
		CA 2146542 AA	11.05.1994
		CA 2146542 C	09.12.2003
		DE 69303722 C0	22.08.1996
		DE 69303722 T2	28.11.1996
		EP 0665873 A1	09.08.1995
		FI 951965 A	25.04.1995
		FI 951965 A0	25.04.1995
		GB 9222458 A0	09.12.1992
		JP 08-502539	19.03.1996
		JP 8502539 T2	19.03.1996
		KR 10-1995-0704452 A	20.11.1995
		NO 309389 B1	22.01.2001
		NO 951552 A	24.04.1995
		NO 951552 A0	24.04.1995
		RU 2129587 C1	27.04.1999
		US 5743923 A	28.04.1998
		WO 94-10267 A1	11.05.1994
		ZA 9307916 A	01.06.1994
US 5703264	30.12.1997	CN 1145898 A	26.03.1997
		DE 19626993 A1	09.01.1997
		JP 3507200 B2	15.03.2004
		JP 9020742 A2	21.01.1997

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
4 December 2008 (04.12.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/147959 A4

(51) International Patent Classification:

C10L 1/18 (2006.01) *C10L 1/22* (2006.01)
C10L 1/10 (2006.01) *C11C 3/10* (2006.01)
C11C 3/02 (2006.01) *C07C 253/00* (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2008/064659

(22) International Filing Date: 23 May 2008 (23.05.2008)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

A-200700043 25 May 2007 (25.05.2007) GT
11/776,056 11 July 2007 (11.07.2007) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **RIO OESTE, S.A.** [GT/GT]; 6th Ave. #11-43 Zone 1., Pan American Bldg. Office 703, Guatemala City, 01001 (GT).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): **IRVING, Nicholas M** [US/GT]; PO Box 661447, Miami Springs, Florida 33266 (US).

(74) Agents: **HAVERSTICK, Kraig L.** et al.; 400 M & T Bank Bldg., 118 N. Tioga St., Ithaca, NY 14850 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- with amended claims

Date of publication of the amended claims: 29 January 2009



WO 2008/147959 A4

(54) Title: **BIOFUELS CONTAINING NITRILE MOIETIES**

(57) Abstract: A novel method to prepare high-enthalpy biofuels has been developed based on a new chemical pattern which has never been used before in the synthesis of renewable fuels. These biofuels are based on natural oleaginous feedstock, rendering low viscosity liquids with broad liquid range and enthalpy levels much superior to those found in common biodiesel, meaning ethyl or methyl fatty esters. As in the case of biodiesel, these new biofuels contain zero sulfur, causing none of the major pollution associated with commercial diesel. High enthalpy biofuels are aliphatic nitrile compounds, containing a single nitrogen substituent, are chemically aprotic, even though their high degree of polarity is reflected in its high cetane index and solubility parameter. The present invention includes fuels associated with diesel, as well as other high-enthalpy fractions, which according to their boiling point, correspond to naphtha in the lower scale, and bunker in the upper scale.

AMENDED CLAIMS

received by the International Bureau on 24 Nov 2008 (24.11.08)

- 1 1. A method for preparation of a liquid aliphatic nitrile containing composition comprising
2 the steps of:
- 3 a) mixing a source of fatty acid sidechains with a nitrogen source;
- 4 b) heating the mixture at an elevated pressure in a sealable vessel;
- 5 c) while heating, removing water from the mixture; and
- 6 d) recovering a liquid product containing nitrile derivatives of the fatty acid
7 sidechains from the reaction mixture.
- 1 2. The method of claim 1, wherein the method is a continuous feed operation and wherein
2 the starting materials are replenished and recovery of the liquid product containing
3 nitrile derivatives is performed by continuous separation of nitrile products from
4 the reaction mixture.
- 1 3. The method of claim 1 further comprising the step, between step (c) and step (d), of at
2 least one of: cooling the mixture and relieving the elevated pressure.
- 1 4. The method of claim 1, wherein the nitrogen source is selected from the group
2 consisting of:
- 3 a) ammonia;
- 4 b) urea;
- 5 c) biuret;
- 6 d) ammonium carbonate;
- 7 e) ammonium bicarbonate;
- 8 f) ammonium carbamate; and
- 9 g) a mixture of any two or more of (a) through (f).

1 5. The method of claim 1, wherein the source of fatty acid sidechains is selected from the
2 group consisting of:

3 a) a fatty acid;

4 b) a fatty ester;

5 c) a fatty amide;

6 d) a polyglyceride;

7 e) a phospholipid;

8 f) a glycolipid;

9 g) an animal-derived oil or fat;

10 h) a plant-derived oil or fat; and

11 i) a mixture of any two or more of (a) through (h).

1 6. The method of claim 1 further comprising the step, between step (a) and step (b), of
2 heating the mixture at atmospheric pressure.

1 7. The method of claim 1, wherein the mixture is heated at step (b) to between about 150
2 °C and about 450 °C.

1 8. The method of claim 1, wherein the mixture at step (b) is heated in phases comprising:

2 i) a first phase wherein the mixture is heated and held at a first temperature of
3 between about 100 °C and 200 °C, and

4 ii) a second phase wherein the mixture is heated to a second temperature of between
5 about 200 °C and about 450 °C.

1 9. The method of claim 8 wherein:

2 during the first phase the pressure in the sealable vessel is maintained at from about
3 20 psi to about 40 psi; and

4 during the second phase the pressure in the sealable vessel is maintained at a pressure
5 from about 20 psi up to about 400 psi.

1 10. The method of claim 1, wherein water is removed from the mixture by releasing vapor
2 from the sealable vessel as the water is formed.

1 11. The method of claim 1, wherein water is removed from the reaction by condensing the
2 evolved water vapor with a cold trap.

1 12. The method of claim 1, wherein the pressure at steps (b) through (c) is maintained at
2 between about 20 psi and about 400 psi.

1 13. The method of claim 1, wherein the pressure at steps (b) through (c) is maintained at
2 from about 20 psi to about 100 psi.

1 14. The method of claim 1, wherein the recovery of a product containing nitriles at step (d)
2 comprises distillation.

1 15. A liquid aliphatic nitrile composition comprising:

2 a) at least 75 mass percent compounds with a formula R-CN;

3 b) up to 10 mass percent compounds with a formula R-CONH₂;

4 b) up to 10 mass percent compounds with a formula R-COOR'; and

5 c) up to 5 mass percent compounds with a formula R-COOH;

6 wherein each R represents one or more saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon
7 radicals containing 5-29 carbon atoms and R' represents one or more aliphatic
8 hydrocarbon radicals containing 1-6 carbon atoms.

1 16. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 15, wherein each R represents one or
2 more fatty acid side chains derived from one or more natural oils or fats.

1 17. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 16, wherein the natural oils or fats are
2 selected from the group consisting of:

- 3 a) palm oil;
4 b) soybean oil;
5 c) corn oil;
6 d) rapeseed oil;
7 e) canola oil; and
8 f) a mixture of any two or more of a) through e).

1 18. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 15, wherein each R is selected from
2 the group consisting of:

- 3 a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-$;
4 b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_y-$;
5 c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_y(\text{CH}=\text{CH})_p(\text{CH}_2)_z-$; and
6 d) a mixture of two or more of a) through c);

7 wherein:

8 n is an integer from 3 to 18;

9 x, y and z are each independently integers from 0 to 26;

10 m and p are each independently an integer from 1 to 4; and

11 wherein each double bond may be *cis* or *trans* and the values of the integers x, y,
12 z, m, and p are selected such that the total number of carbons in the
13 radical is greater than five and less than 29.

1 19. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 15 wherein each R is selected from
2 the group consisting of:

- 3 a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$;

- 4 b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-$;
5 c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$;
6 d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9-$;
7 e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-$;
8 f) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}-$;
9 g) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-$;
10 h) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-$;
11 i) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-$; and
12 j) a mixture of any two or more of (a) through (i).
- 1 20. A plasticizer comprising the liquid aliphatic nitrile composition of claim 15.
- 1 21. A non-protic polar solvent comprising the liquid aliphatic nitrile composition of claim
2 15.
- 1 22. A high energy biodiesel fuel comprising the liquid aliphatic nitrile composition of
2 claim 15.
- 1 23. A biofuel composition comprising:
2 a) at least 5 mass percent of a composition comprising:
3 i) at least 85% of RCN;
4 ii) up to 10% RCOOR';
5 iii) up to 5% RCOOH; and
6 b) up to 95 mass percent of a fuel comprising:
7 i) petroleum-derived diesel fuel;

8 ii) FAME;

9 iii) gasoline;

10 iv) alcohol;

11 iv) a mixture of two or more of i) through iii);

12 wherein R represents one or more saturated or unsaturated aliphatic hydrocarbon
13 radicals containing 6-29 carbon atoms and R' represents one or more aliphatic
14 hydrocarbon radicals containing 1-4 carbon atoms.

1 24. A liquid aliphatic nitrile composition produced by the method of claim 1.

1 25. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range of about 60 to about 190 °C.

1 26. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range of about 190 to about 240 °C.

1 27. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range of about 240 to about 320 °C.

1 28. The liquid aliphatic nitrile composition of claim 24, wherein the liquid has a boiling
2 range above about 320 °C.

1 29. A method of operating an internal combustion engine comprising the step of providing
2 as fuel to the engine the biofuel composition of claim 23.

1 30. A method of energy generation comprising the step of burning as fuel the liquid nitrile
2 composition of claim 28.

RESUMEN DE LA PRESENTACIÓN

Un método novedoso para preparar biocombustibles de alta entalpía ha sido desarrollado en base a un nuevo patrón químico que nunca ha sido usado antes en la síntesis de combustibles renovables. Estos biocombustibles están basados en materia prima oleaginosa natural, que produce líquidos de baja viscosidad con un rango líquido amplio y niveles de entalpía más superiores a aquellos encontrados en biodiesel común, es decir ésteres grasos de etilo o metilo. Como en el caso de biodiesel, estos nuevos biocombustibles contienen cero azufre por lo que no causan ninguna de las contaminaciones asociadas con diesel comercial. Los biocombustibles de alta entalpía, son compuestos de nitrilo alifático, que contienen un sustituyente único de nitrógeno, son químicamente apróticos, aunque su alto grado de polaridad se refleja en su alto índice de cetano y parámetro de solubilidad. El presente invento incluye combustibles asociados con diesel, así como otras fracciones de alta entalpía, que de acuerdo con su punto de ebullición, corresponden a nafta en la escala baja escala, y a bunker en la escala alta.

Y, sin asumir responsabilidad alguna por el contenido del documento traducido en lo conducente, extendiendo la presente traducción jurada en diecinueve hojas de papel simple que numero, sello y firmo para entregar a la parte interesada.

En la ciudad de Guatemala, treinta de septiembre dos mil nueve, yo, Olga Estela Luján Molina de Mills, Traductora Jurada de los idiomas inglés y español (Acuerdo Ministerial número 1692) por este medio CERTIFICO BAJO JURAMENTO: Haber tenido a la vista un documento titulado **BIOCOMPUESTOS DE FUNCIÓN NITRILO** que vertido al español de su original en inglés dice así: -----

“BIOCOMPUESTOS QUE CONTIENEN FRACCIONES DE NITRILO
(BIOCOMPUESTOS DE FUNCIÓN NITRILO)

REFERENCIA A APLICACIONES RELACIONADAS

Esta aplicación reivindica uno o más inventos que fueron revelados en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Número 11/776,056, registrada el 11 de julio, 2007, titulada “BIOFUELS CONTAINING NITRILE MOIETIES”, el cual reivindica prioridad a la Solicitud de Patente Guatemalteca Número A-200700043, registrada el 25 de mayo, 2007, titulada “Biocompuestos que Contienen Fracciones de Nitrilo (*Biocompuestos de Función Nitrilo*)”. Las solicitudes mencionadas por este medio quedan incorporadas aquí como referencia.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

CAMPO DEL INVENTO

El invento pertenece al campo de la producción de biocombustible. Más específicamente, el invento pertenece a composiciones de biocombustible que contiene funciones de nitrilo y métodos para la producción de ello.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

En épocas muy recientes se ha dado mucho más énfasis al desarrollo de los biocombustibles. En particular, el alcohol es mezclado con nafta para hacer gasohol, o es incorporado químicamente a los ácidos grasos, constituyendo el biodiesel. El biodiesel convencional es un éster de ácidos grasos y alcoholes menores, por lo general metanol (y en menor relación también etanol), conocido por sus siglas en inglés FAME (fatty acid methyl ester). Una ventaja del FAME comparado con los combustibles actuales tipo (petro)diesel, estriba en su bajo (o más bien nulo) grado de azufre, cuya presencia contribuye a la formación de lluvia ácida. Una ventaja adicional del FAME es que contiene un alto grado de lubricidad, respecto al (petro)diesel. Irónicamente, la poca lubricidad presente en el (petro)diesel se debe precisamente a la presencia de compuestos azufrados, y por consiguiente conforme los niveles de azufre disminuyen, también la

lubricidad interna del combustible. En algunas partes del mundo 0.3% de azufre todavía es aceptable, aunque eso es altamente contaminante. Los combustibles tratados en la presente invención también tienen un contenido de cero-azufre, y por lo tanto su combustión no contribuye a la lluvia ácida.

En el caso del petrodiesel, es muy conocido el problema del humo negro, y está directamente relacionado con la naturaleza de los hidrocarburos que se encuentran en el combustible. Las fracciones de hidrocarburo tienen tanto componentes aromáticos como alifáticos, y lo anterior contribuye significativamente a la formación de humo negro y hollín. Los hidrocarburos aromáticos se encuentran en todos los diesel comerciales, sin embargo están totalmente ausentes en biocombustibles como FAME. No sólo los aromáticos producen más humo, sino que también reducen la calidad de petrodiesel al reducir el índice de cetano. Los biocombustibles producen menos cantidad de humo.

El Índice de Cetano es una medida de la velocidad de la combustión por auto-encendido bajo presión y tiene importancia en la calidad del petrodiesel. Mientras más alto el índice de Cetano, más rápida la combustión, y un máximo aprovechamiento de la fuerza mecánica. Los índices de 40 y 45 son los mínimos actuales aceptables en los Estados Unidos y Europa, respectivamente. La mayoría de biocombustibles, no obstante, están cerca de la marca 60, incluyendo a FAME y los nuevos biocombustibles de nitrilo cubiertos en el presente invento. El índice de cetano en los combustibles tipo diesel comerciales puede variar sustancialmente, dependiendo de sus fuentes, las que son bastante diversas. En general, los porcentajes más altos de hidrocarburos alifáticos resultan en un índice de cetano más alto, y lo contrario es cierto para porcentajes más altos de hidrocarburos aromáticos.

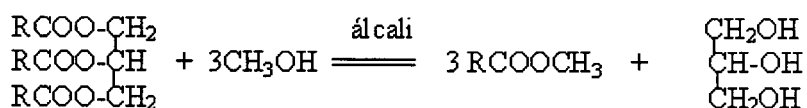
El rango líquido y viscosidad son dos factores adicionales que afectan la calidad de combustibles tipo diesel. Preferiblemente, el combustible calculado para motores diesel tiene una viscosidad de menos de 10 centistokes (cstk), y un rango líquido lo suficientemente amplio para prevenir congelamiento de las líneas de combustible en el invierno. Los inyectores de diesel operan contra tremenda presión del cilindro interno, y la fluidez apropiada en las líneas de combustible por lo tanto es importante. Esta es una razón por la que los aceites naturales no se pueden usar directamente, y en cambio son modificados por medio de reacciones químicas para proveer derivados con viscosidad y rango líquido apropiado.

Bernasconi *et al.* (Patente de los Estados Unidos No. 6,592,639) revelan un combustible con bajo contenido de azufre para motores diesel. El combustible contiene por lo menos 20 ppm de un aditivo lubricante, que puede ser un nitrilo graso. Este nitrilo graso es agregado al combustible únicamente en concentraciones muy bajas, sólo para mejorar la lubricidad del combustible en sí, y no es utilizado como un combustible en sí mismo.

Primer Generación de Biodiesel

El combustible renovable del tipo FAME es un biodiesel genérico conocido para la mayoría, y comúnmente es hecho por medio de reacción de transesterificación con triglicéridos y alcoholes menores como el metanol y etanol. El método aparece en la literatura de la patente hace unas dos décadas, específicamente en US Patents 4,164,506 y 4,695,411, así como en una cantidad de publicaciones químicas, por ejemplo Dorado, Ballesteros et al., *Energy and Fuels*, 17(6), 1560 (2003)). Hoy en día, continúan las investigaciones en el área de esterificación de ácidos grasos para aplicaciones en combustible. En las reacciones de transesterificación, los triglicéridos de aceites de oliva, soya, girasol, y palma reaccionan con alcoholes menores en medio alcalino (S. Bhatia *et al.*, *Energy and Fuels*, 18(5), 1555 (2004)). La transesterificación es un proceso relativamente complejo (M.P. Dorado *et al.*, *Energy and Fuels*, 18(1), 77(2004) en la cual las reacciones secundarias pueden afectar el rendimiento en forma adversa. La reacción fundamental implica el reemplazo del grupo glicerina por alcoholes menores (S. G. Wildes, *Chemical Innovation*, May 2001, p. 23). La reacción neta indicada abajo como la transesterificación de triglicérido (R) graso con metanol:

Ecuación 1.



El producto de la reacción anterior es el éster metílico de ácidos grasos RCOOCH_3 , o sea el FAME, junto con glicerina como un sub-producto. Los biodiesels tipo FAME constituyen la primera generación de tales combustibles renovables, comúnmente conocidos como “biodiesel”.

La aceptación de biodiesel es todavía un proceso gradual. El suministro está restringido por la química en transesterificación, que es en gran medida una operación por lotes. Este combustible está siendo usado en transporte público, algunos camiones, y equipo agrícola, y es usualmente mezclado con petrodiesel. Las fuerzas armadas de los Estados Unidos usan grandes cantidades de biodiesel, como un 20% de mezcla en petrodiesel, llamado B20 (M. McCoy, *C&ENews*, 21 de febrero 2005, p 19).

Segunda Generación de Biodiesel

En este momento está en marcha el desarrollo de una segunda generación de biodiesel. El proceso implica pirólisis de triglicéridos, que se puede hacer junto con el refinación de petróleo crudo. Los ácidos carboxílicos grasos pueden ser esterificados directamente, lo que rinde ésteres parecidos a FAME por medio de esterificación directa

de ácido-catalizador (N. Irving, Solicitud de Patente Guatemalteco A2006,0473), como lo muestra la ecuación 2 a continuación:



El metanol es el alcohol preferido por razones estéricas. Los productos que se obtienen con considerados combustibles híbridos.

En un trabajo más reciente (US Pat Application 2007/0007176 A1) los investigadores usaron pirólisis catalítico para promover la decarboxilación de los ácidos grasos que resultan de pirolisis de triglicéridos. La pirolisis se realiza a temperaturas entre 350 y 400°C, y CO₂ es descrita como un sub-producto. Una diferencia entre estos dos procesos es que en el primer caso la acroleína es generada durante pirolisis de triglicéridos. En el proceso de la solicitud '176 no se menciona la glicerina ni la acroleína como sub-productos.

A pesar de las ventajas descritas, los combustibles de tipo FAME son deficientes en contenido de energía en comparación a los combustibles petrodiesel. El grupo funcional éster de FAME contiene un átomo de carbono altamente oxigenado. Este grupo funcional contribuye con peso apreciable a las moléculas, pero no contribuye significativamente a la potencia de energía del combustible durante la combustión ya que el carbono de éster ya está en el estado de oxidación de CO₂. Por lo tanto hay necesidad de un biocombustible que mantenga las ventajas de FAME, pero que tenga un alto contenido de energía similar a los combustibles derivados del petróleo.

El invento en cuestión también pertenece a los métodos para producir composiciones de nitrilo alifático graso proveniente de materias primas oleaginosas. Los métodos son conocidos en el arte de la producción de nitrilos alifáticos, sin embargo, ninguno de los métodos conocidos son aptos para producción a gran escala de nitrilos alifáticos grasos. Un camino conocido para los compuestos de nitrilo es por medio de conversión de amidas. La función de la amida -CONH₂ puede ser sometida a deshidratación que lleva a la formación de una fracción de nitrilo con pérdida de una molécula de agua. Es posible realizar deshidratación de amida bajo presión atmosférica, aunque solo con mucha dificultad, y requiere condiciones especiales como pirolisis instantánea o agentes excepcionalmente fuertes de deshidratación. Un ejemplo clásico es la formación de acetonitrilo por deshidratación de acetamida usando pentóxido fosforoso como el agente deshidratador (Ecuación 2B) en un constante proceso de destilación bajo presión atmosférica conforme los reactivos se calientan (A. Vogel, *Practical Organic Chemistry*, prep. III, 111, Longmans, Green and Co., London).



Este método no sería industrialmente viable en el presente caso debido al costo del pentóxido fosforoso, el cual es empleado en cantidades relativamente grandes. Sería muy costoso preparar combustibles y solventes en cantidades por mayor con este método.

Los compuestos con funcionalidades de carboxílicas pueden ser derivatizados con la función de nitrilo por otros métodos conocidos, ninguno de los cuales es viable en una escala industrial (vea J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3ª Edición, Wiley-Interscience, New York, 1985). Por ejemplo, los nitrilos han sido formados por medio de tratar ácidos carboxílicos con anhídrido de ácido trifluoroacético y nitrito sódico. Las sales de ácido carboxílico álcali han sido tratadas directamente con bromuro de cianógeno BrCN, y el producto intermedio decarboxilatado formado para formar el nitrilo correspondiente. Los ésteres ácidos carboxílicos han sido tratados con una dialquil amida de aluminio (por ejemplo $(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2$) para rendir nitrilos directamente. Por último, un cloruro de ácido carboxílico puede reaccionar con amoníaco que forma la amida la cual entonces puede ser deshidratada según descrito arriba. Aunque cada uno de estos métodos permite la conversión de un carboxilo derivativo en una fracción de nitrilo, ninguno de ellos es apto para la producción de nitrilo industrial eficiente desde ácidos grasos. El presente invento provee métodos que convierten efectivamente la materia prima de ácidos grasos en composiciones de nitrilo alifático en una escala sustancial.

RESUMEN DEL INVENTO

El presente invento incluye composiciones líquidas de compuestos de nitrilo alifático derivado de materia prima de ácidos grasos similar a aquellos usados para producir biocombustibles de FAME. Una esencia material del invento está dirigida a biocombustibles que contienen nitrilo los cuales son combustibles biodiesel de alta energía (HEBD *por sus siglas en inglés*) que tienen un contenido de energía más alto que FAME y cerca del de petrodiesel comercial. HEBD mantiene las ventajas de los combustibles renovables conocidos, específicamente: insignificante contenido de azufre, un índice superior de cetano, baja viscosidad, buen rango líquido, y excelente lubricidad de motor interno.

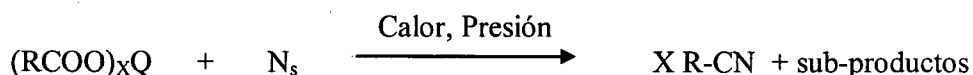
Otras esencias materiales del invento proveen composiciones de nitrilo alifático aptas para otros usos incluso, pero no limitado a, combustible para jets, reemplazos para kerosene, gasolina o suplementos o aditivos de gasolina, composiciones de alto punto de ebullición para reemplazar búnker de petróleo, y composiciones aptas para uso como plastificantes y solventes.

El presente invento también incluye métodos para producir composiciones de nitrilo alifático líquido desde materias primas lípidos tales como aceites vegetales o aceites o grasas animales, u otra fuente oleaginoso natural. Si quisiera, otros productos intermedios industriales tales como ácidos grasos purificados, ésteres, o amidas pueden ser utilizados como materia prima. En una esencia material preferida, las composiciones de nitrilo alifático graso son hechas por un método continuo único.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

El presente invento provee nuevas composiciones de compuestos de nitrilo alifático y métodos apropiados para su producción industrial desde fuentes oleaginosas naturales que tienen grupos funcionales de carboxilo (-COO-). En una esencia material del invento, una materia prima oleaginosa natural, ya sea vegetal o animal, es derivatizada para llegar a un bio-compuesto alifático que tiene relación con la funcionalidad de nitrilo R-CN.

Ecuación 3.



En la ecuación 3, Q es una fracción que pertenece al material oleaginoso inicial, por ejemplo, un átomo de hidrógeno en el caso de ácidos grasos, un fragmento de carbón de un alcohol o poliol en el caso de ésteres ácidos grasos o glicéridos, una fracción de fosfato en el caso de fosfolípidos, o una fracción de carbohidrato en el caso de glicolípidos. El variable X en la ecuación 3 es típicamente el número entero uno o tres. N_s es un reactivo químico que actúa como una fuente de nitrógeno. Los ejemplos representativos de las fuentes de nitrógeno que pueden ser empleados en el proceso de la ecuación 3 incluyen: amoníaco, urea, biuret, carbonato amónico, y carbamato amónico. El producto R-CN es un nitrilo alifático o una mezcla de nitrilos alifáticos que tienen grupos R correspondiente a cadenas laterales de alifáticos presentes en diversas fuentes oleaginosas de origen natural, o en algunas instancias, fragmentos alifáticos de esas cadenas laterales. La presencia de grupos de nitrilo en productos de la ecuación 3 ha sido confirmada por espectroscopía infrarroja de transformación Fourier (FTIR *por sus siglas en inglés*) por la presencia de la banda 2246 cm⁻¹ en las muestras aquí preparadas.

El presente invento también provee composiciones de compuestos de nitrilo alifático graso así producido. Estas composiciones son apropiadas para usos diversos que incluyen: como combustibles para motores de combustión interna; como plastificantes; y como solventes polares apróticos.

Un uso atractivo para composiciones del presente invento es como biocombustibles, y particularmente como composiciones de biodiesel. Como ya se mencionó, la viscosidad, rango de líquido, índice de cetano, contenido de azufre, y lubricidad todos son parámetros importantes para combustible de diesel. Las composiciones del presente invento tienen valores de todos estos parámetros que los hacen aptos para aplicaciones en biocombustible.

Se entiende por viscosidad la resistencia a fluir, una propiedad que depende en la temperatura, estructura química, volumen molecular, peso molecular, unión de hidrógeno, y fuerzas secundarias. El rango de líquido depende en los mismos factores que la viscosidad, aunque hasta cierto punto, además del grado de pureza de la sustancia involucrada. Esa es la razón para emplear, por ejemplo, éster de metilo de soya (5 a 6 centistokes) en contraste con aceite de soya puro (60 a 90 centistokes) en motores diesel. Los valores de calor de ambos son comparables, y hasta la lubricidad es comparable. No obstante, el aceite de soya es muy viscoso para la mayor parte de los inyectores de motor diesel. Un hidrocarburo parafínico que tenga un rango de ebullición de 240 a 320°C es ideal como un combustible diesel y presenta una viscosidad bastante baja. Si este hidrocarburo es comparado con un triglicérido típico (tal como el de la Ecuación 1), destaca una diferencia estructural, la estructura ramificada en el segundo hace difícil que fluya debido a enredos. Siguiendo la Ecuación 1, cuando se forma FAME, cuatro cambios moleculares ocurren simultáneamente. Primero, desaparece la estructura ramificada. Segundo, se reduce el peso molecular. Tercero, aumenta significativamente la polaridad molecular. Cuarto, surge un sistema de aceptor de puentes de hidrógeno para posibles donantes de puentes de hidrógeno.

Si, en lugar de formar FAME, se formara el ácido carboxílico correspondiente RCOOH , ocurrirían los tres primeros cambios moleculares mencionados, y el cuarto factor se haría más complicado debido a la presencia de un sistema de donante-aceptor de puentes de hidrógeno completo. Como consecuencia, el grupo de ácido carboxílico no puede fluir y se solidifica con facilidad (i.e. incrementa el punto de fusión). Si como alternativa, se formara el alcohol graso correspondiente RCH_2OH , resultaría un combustible diesel razonablemente bueno aunque de viscosidad un tanto más alta por tratarse de un compuesto asociable como donante-aceptor de puentes de hidrógeno. Caso similar se daría con la amina homologa RCH_2NH_2 , la cual tendría también buen rango líquido, inclusive menor viscosidad que el alcohol anterior, y aún mayor entalpía de combustión. No obstante, no sería útil dado su alto grado de corrosividad. Si se preparara en su lugar a una amida RCONH_2 , el problema de la corrosión mejoraría, pero se volvería a perder la baja viscosidad junto con el rango líquido por tratarse de un compuesto altamente polar que se somete a puentes de hidrógeno.

En vista de los requerimientos de un buen combustible tipo diesel, el grupo nitrilo $-\text{CN}$ es una mejor opción, por cumplir con todos los requisitos aquí indicados, y por presentar un grado alto de entalpía de combustión. Adicionalmente, el grupo nitrilo tiene una simetría muy alta como resultado de su hibridización sp , la que siendo lineal, presenta menos resistencia al flujo, o sea menos viscosidad. El grupo nitrilo también es un grupo funcional con un alto grado de estabilidad química, siendo aprótica, razonablemente inerte y con muy buen parámetro de solubilidad.

Según fue discutido, el nivel de oxigenación de compuestos de nitrilo es menor que los compuestos de éster. En el caso de biodiesel FAME, hay dos átomos de oxígeno por molécula, un hecho que resulta en un serio déficit de entalpía. El efecto del grado de oxidación en el valor de entalpía queda demostrado por medio de comparar el calor de combustión molar (CRC, 56th Ed., D-274) dividido por el peso molecular para compuestos representativos. La correlación se aprecia al comparar una serie de compuestos con el mismo número de átomos de carbono, por ejemplo los compuestos C₄ en la Tabla I a continuación.

Tabla I

Calores de Combustión (Kcal/g) de Serie C₄

<u>Compuesto</u>	<u>Fórmula</u>	<u>ΔH_c°, Kcal/g</u>
Butano	C ₄ H ₁₀	11.90
Ácido butírico	C ₃ H ₇ COOH	5.93
Butironitrilo	C ₃ H ₇ CN	8.88
Acetato de etilo	C ₂ H ₅ -OOCCH ₃	6.10

La entalpía de combustión por gramo de compuesto disminuye con un aumento en el grado de oxidación. El butano, una parafina con cuatro carbonos, tiene el máximo valor calórico comparativo y es la referencia para la familia C-4 correspondiente.

La misma tendencia fue establecida usando datos experimentales en el presente invento (ASTM D-240, Ministerio de Energía y Minas, Guatemala, Orden L-212-07). El calor de combustión de diesel comercial fue usado como referencia, y este valor comparado con el de derivado de aceite de palma FAME así como HEBD en base al mismo aceite de palma. Los datos aparecen en la Tabla II a continuación.

Tabla II

Calores de Combustión (Kcal/g) de Diesel, FAME, y HEBD

<u>Muestra</u>	<u>H_c°, Kcal/g</u>	<u>% Ref. Diesel</u>
Diesel	10.65	100
FAME	9.39	88
HEBD	10.33	97

Destaca la similitud entre el calor de combustión de HEBD y el del diesel comercial, que es de 97%. En contraste, FAME, un biodiesel tradicional, muestra únicamente 88% del valor entálpico del combustible tipo diesel comercial. Este contenido elevado de energía en HEBD es una mejora significativa sobre los biocombustibles FAME.

Otras aplicaciones del nitrilo líquido que contiene composiciones del presente invento incluyen sus usos como solventes polares apróticos y como plastificantes. Las propiedades de las composiciones pueden ser controladas para adecuarse una aplicación particular por medio de elección acertada de materias primas o por medio de fraccionar los productos crudos para permitir composiciones con rangos de ebullición específicos o perfiles de polaridad.

Por ejemplo, con los métodos del presente invento uno puede producir composiciones de nitrilo alifático adecuado para reemplazar las fracciones de refinería de petróleo tradicional tales como nafta, kerosene, diesel, y bunker (vea la Tabla III). Las composiciones de nitrilo con rangos de ebullición similares a estos productos del petróleo son aisladas de los procesos descritos a continuación.

Tabla III

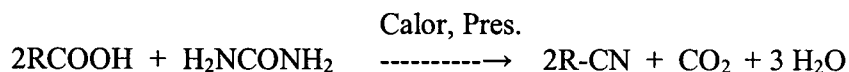
Clasificación de Biocombustible de Nitrilo por Rangos de Ebullición

<u>Fracciones de Combustible</u>	<u>Rango de Ebullición, °C</u>
Nafta	< 190
Kerosene	190 to 240
Diesel	240 to 320
Bunker	>320

La química empleada para producir composiciones de nitrilo del presente invento está resumida en la Ecuación 3 anterior. Esta ecuación puede ser ampliada a otras esencias materiales más específicas, las cuales difieren dependiendo en el material oleaginoso que se esté utilizando y la fuente de nitrógeno empleada (N_s). En cada caso, los productos finales tienen la misma estructura genérica R-CN y son principalmente nitrilos alifáticos con cadenas laterales sustancialmente correspondientes a cadenas laterales de ácidos grasos presentes en los materiales del inicio. Debemos entender que un proceso químico dado puede abarcar varios pasos intermedios y puede producir varios intermedios sintéticos que pueden variar dependiendo en los reactivos que se usen. Las reacciones a continuación son esencias materiales ejemplares del presente invento donde, por sencillez, los intermedios de reacción que se puedan formar tales como sales carboxílicas y amidas no se muestran explícitamente.

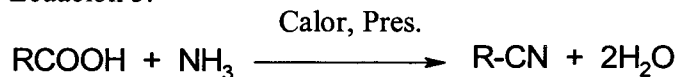
En una esencia material del presente invento indicada en la Ecuación 4, un ácido graso es reaccionado con urea para rendir nitrilos alifáticos grasos, dióxido de carbono, y agua.

Ecuación 4.



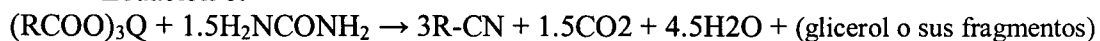
En otra esencia material del presente invento indicada en la Ecuación 5, un ácido graso es reaccionado con amoníaco para proporcionar nitrilos grasos y agua.

Ecuación 5.



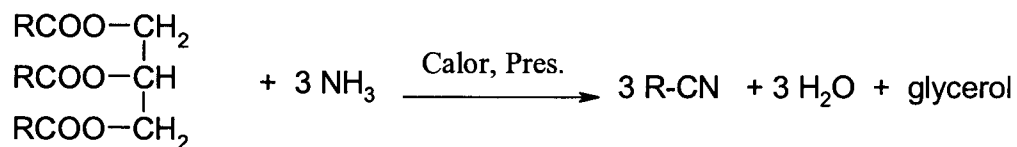
En la esencia material del presente invento indicada en la Ecuación 6, un triglicérido es reaccionado con urea para proveer nitrilos alifáticos grasos, dióxido de carbono, agua, y glicerol y/o productos de descomposición de glicerol.

Ecuación 6.



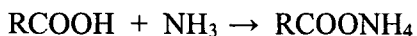
En la esencia material del presente invento indicada en la Ecuación 7, un triglicérido reacciona con amoníaco para proveer nitrilos alifáticos grasos, agua, y glicerol (una reacción similar ocurre con carbonato de amónico, o bicarbonato amónico como la fuente de nitrógeno).

Ecuación 7.



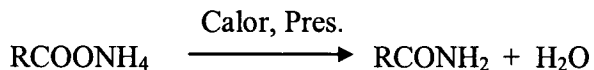
Los procesos del presente invento resumidos en la Ecuación 3 son preferiblemente realizados bajo condiciones controladas rigurosamente con respecto al calor (H), presión (P), y temperatura (T), así como con control cuidadoso del equilibrio químico por medio de transferencia de masa. Si la reacción se realiza bajo condiciones inapropiadas, no obtendrá el producto deseado porque la reacción se atasca en productos intermedios en lugar del producto final. Por ejemplo, si un ácido carboxílico graso y amoníaco se mezclan bajo condiciones ambientales, la sal amónica del ácido carbóxico se obtiene de acuerdo a la Ecuación 8.

Ecuación 8.



Una sal tal es relativamente inestable y puede descomponerse a sus componentes iniciales. Sin embargo, si la misma sal es calentada bajo presión, puede ser sometida a deshidratación controlada formando la amida correspondiente.

Ecuación 9.



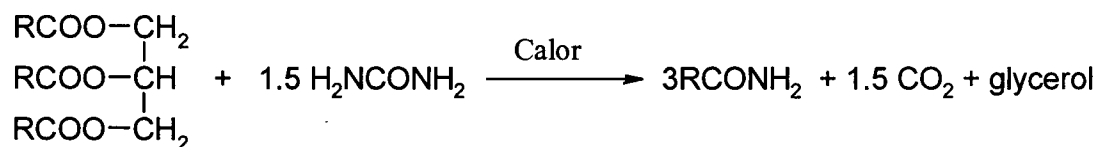
Las amidas también se pueden obtener directamente de triglicéridos, como se indica abajo. Un método conocido es el tratamiento de un éster, en este caso el triglicérido directamente con amoníaco, que libera glicerol como el alcohol y forma la amida.

Ecuación 10.



En el presente estudio, se mostró que es posible reaccionar el mismo triglicérido directamente con urea, donde una presencia catalítica de agua promueve la descomposición inicial de urea, permitiendo que el amoníaco liberado *in situ* reaccione de acuerdo con la Ecuación 10.

Ecuación 11.



Finalmente, aquellos intermedios que intervienen en las Ecuaciones 4 y 5 también son amidas que tienen la fórmula general RCONH_2 . Puede ser deseable llegar a la amida intermedia de la fórmula general RCONH_2 en un primer paso, seguido de su deshidratación en un paso aparte para proporcionar el producto de nitrilo final. En el presente invento, las amidas grasas fueron deshidratadas bajo condiciones de temperatura alta y bajo presión, soltando agua gradualmente según se formó con la descomposición del grupo de amidas. Si no se aplica presión, el resultado principal es destilación de la amida sin deshidratación visible. Adicionalmente, si la presión no se libera gradualmente conforme se está formando el agua, el proceso no llega a condiciones de irreversibilidad de equilibrio. De esta manera, mientras la amida está sujeta a temperaturas entre 200 a 400°C bajo presiones de hasta 400 psi, preferentemente bajo 200 psi, permitiendo la

reducción gradual de la presión del agua de deshidratación, se obtiene un alto rendimiento del nitrilo alifático correspondiente a la amida grasa.

Una esencia material de este proceso conlleva la liberación gradual de la presión conforme el agua se forma por reacción de deshidratación. Al mantener una presión de agua seleccionada, se impide que la amida hierva, o peor, que haga espuma sin control. En una esencia material preferida del invento, la presión durante esta etapa se mantiene ventajosamente entre 20 psi y 60 psi. La irreversibilidad de reacción se logra ya sea por medio de la liberación parcial de la presión, la cual permite que el vapor de agua escape del sistema, o por la introducción de una trampa de condensación fría en el sistema, con la temperatura de la trampa lo suficientemente baja para congelar el agua conforme se vaporiza y llega a la trampa. De preferencia esta trampa debería estar aislada del reactor, el cual está caliente. Al introducir irreversibilidad en el sistema, se forman productos de nitrilo alifático.

EJEMPLOS

Ejemplo 1.

En un reactor presurizado de 350 mL se introdujeron 100 g de aceite de palma, seguidos de 10.9 g de urea. La mezcla fue calentada removiendo en un baño de agua hasta que fue homogenizada lo más posible, sellada herméticamente, y calentada hasta 270°C. La presión interna alcanzó 180 psi y fue liberada controladamente. El producto intermedio tenía un punto de fusión de 75°C, y el calentamiento prosiguió, despresurizando periódicamente. A 360°C y 100psi se obtuvo un condensado acuoso. La temperatura llegó hasta 380°C y 100 psi, mientras continuó la despresurización gradual hasta que no se observó ninguna acumulación de presión significativa. Se obtuvieron aproximadamente 85 g de producto líquido.

Ejemplo 2.

En un reactor presurizado de 350 mL se introdujeron 100 g de aceite de palma, seguidos de 13 g de urea. y 4 mL de agua. Después de mezclarlo bien y sellarlo herméticamente, la mezcla se calentó gradualmente, despresurizando a menudo la acumulación de gas. Se obtuvo condensado acuosoluble después de 360°C, y el calentamiento continuó hasta 380°C con despresurización consecutiva, hasta que no hubo incremento significativo de presión. Se obtuvieron más de 80 g de producto líquido.

Ejemplo 3.

En un beaker de 1 L se introdujeron 185 g de aceite de palma crudo, seguidos de 24.1 g de urea y 3 mL de agua. Después de mezclarlo bien, el beaker fue calentado en forma abierta hasta 200°C hasta que cesara la generación de gas y cuidando el desborde de la espuma. El producto se trasegó a un reactor presurizado de 350 mL, y fue sellado

herméticamente. En el beaker quedó 4 g de un residuo que posteriormente se determinó que contenía fósforo. El reactor fue calentado con despresurizaciones frecuentes hasta 372°C, cuando la presión ya no aumentó significativamente. Se obtuvieron 150 g de líquido, el cual se destiló a presión atmosférica y se recolectó la fracción que hirvió entre 220°C a 320°C. El producto tenía una densidad de 0.811 g/mL y una viscosidad de 6.07 cstk.

Ejemplo 4.

En un Erlenmeyer de 500 mL se introdujeron 100 g de ácido láurico purificado y 30 g de urea, bien mezclados, y luego calentados hasta 165°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que amainara la evolución de gas. Luego se llevó la temperatura a 225°C, obteniéndose un producto intermedio con un punto de fusión bastante elevado. Se trasegó este producto a un reactor presurizado de 350 mL, sellado herméticamente y calentado a 380°C con despresurizaciones frecuentes. Este producto fue destilado a presión atmosférica y se recolectó la fracción que hirvió entre 190 a 280°C. Se obtuvo un líquido ligero de (4.46 cstk) y densidad 0.809 g/mL.

Ejemplo 5.

Se preparó y revolvió bien una mezcla de 137 g de aceite de soya purificado y 17.2 g de urea. La mezcla fue trasegada a un reactor presurizado de 350 mL, sellado herméticamente, y calentado gradualmente hasta 380°C con despresurizaciones frecuentes. Se obtuvo 120 g de líquido más 17 g de condensado acuoso en el tubo de salida. El líquido fue destilado y se recolectó la fracción entre 180 a 320°C. Este líquido tenía una viscosidad de 11.1 cstk y una densidad de 0.840 g/mL.

Ejemplo 6.

En un beaker de 650 mL se mezcló 100 g de aceite de palma con 30 mL de amoníaco acuoso, sellado herméticamente, y se dejó reposar 1 día a temperatura ambiente. Luego el producto se calentó en baño de maría, lo que causó algo de espuma y derrame. Después que el exceso de amoníaco se evaporó, el producto fue trasegado a un reactor presurizado de 350 mL, calentado a 380°C con el sistema conectado internamente a una trampa en hielo seco. El líquido fue destilado a presión atmosférica, para producir un producto que tenía viscosidad de 5.8 cstk y densidad de 0.827 g/mL.

Ejemplo 7.

En un recipiente de acero inoxidable fue pirolizado 500 g de aceite de soya y 500 g de aceite de palma, y mezclado el ácido carboxílico destilado bajo vigorosa agitación mecánica mientras se agregó 500 mL de amoníaco acuoso concentrado a 25°C. Después de calentar a 75°C por 2 h, el producto fue liberado del exceso de amoníaco, calentado por 1 h a 140°C, y descargado cuidadosamente hasta que la presión quedó nivelada. Luego la mezcla fue calentada bajo presión en aumento, liberando los vapores gradualmente entre 300 y 390°C hasta que ya no se acumuló más presión significativa. El

producto fue destilado a presión atmosférica, colectándose la fracción que hirvió entre 240 y 320°C.

Ejemplo 8.

Se tomó una muestra de 5 mL del producto obtenido en el Ejemplo 5, y se agregó a una superficie metálica cubierta con esmalte alquídico, lo que causó arrugas y burbujas en el esmalte en pocos minutos.

Ejemplo 9.

Se tomó una muestra de 5 mL del producto obtenido en Ejemplo 4, y fue aplicada a unos pedazos pequeños de poliestireno, lo que causó en pocos minutos un ablandamiento y disolución parcial de este plástico.

Ejemplo 10.

Se repitió el proceso descrito en el Ejemplo 7 en una escala correspondiente a 2 Kg. de cada aceite, y se mezcló el producto con partes iguales de combustible diesel comercial. Esta mezcla de combustible se probó en un motor de diesel y funcionó perfectamente.

Ejemplo 11.

En un recipiente de acero inoxidable se calentó una mezcla de 400 g de ácido carboxílico de aceite de palma y 400 g de ácido carboxílico de aceite de soya con 140 g de urea bajo agitación mecánica por 2 h a 180°C, y luego trasegada a un reactor presurizado de 4 L. Este mismo procedimiento fue repetido, mientras la mezcla de amida en el reactor presurizado fue calentada a 350°C, despresurizado a 40 psi tan pronto como alcanzó 100 psi, y luego el producto fue removido por destilación simple cuando la presión se mantuvo debajo de 20 psi. Ambos procedimientos fueron repetidos en una secuencia semi-continua, circundante. En un ciclo, se obtuvo 590 g de líquido que hirvió entre 160 a 320°C (7.8 cstk, 0.828 g/mL), más 145 g de líquido pesado no destilado, soluble en hidrocarburo.

Debemos entender que las esencias materiales del invento aquí descrito son meramente ilustrativas de la aplicación de los principios del invento. La referencia contenida aquí a detalle de las esencias materiales ilustradas no pretende limitar el alcance de las reivindicaciones, que en sí mismas enumeran aquellas características como esenciales al invento.

Lo reivindicado es:

1. Un método para la preparación de un nitrilo alifático nitrilo que contenga composición que incluya estos pasos:

- a) mezclar una fuente de cadenas laterales de ácidos graso con una fuente de nitrógeno
- b) calentar la mezcla a una elevada presión en un reactor sellable,
- c) mientras se está calentando, remueva el agua de la mezcla,
- d) recobrar el producto líquido que contiene los derivados nitrilos de las cadenas laterales de ácido graso de la mezcla de reacción.

2. El método de reivindicación 1, en donde el método es una operación de alimentación continua, y en donde los materiales de iniciación son rellenados y la recuperación del producto líquido que contiene los derivado de nitrilo, es llevada a cabo, por medio de la continua separación de los productos de nitrilo de la mezcla de reacción.

3. El método de reivindicación 1 además de incluir el paso, entre el paso (c) y el paso (d) de por lo menos de uno de: enfriamiento de la mezcla y liberación de la elevada presión.

4. El método de reivindicación 1, donde la fuente de nitrógeno es seleccionada del grupo consistente en:

- a) amoníaco;
- b) urea;
- c) Biuret;
- d) carbonato amónico,
- e) bicarbonato amónico,
- f) carbamato amónico,
- g) una mezcla de cualquiera de dos o más del inciso (a) al inciso (f).

5. El método de reivindicación 1, donde la fuente de cadenas laterales de ácidos grasos es seleccionada del grupo consistente en:

- a) un ácido graso;
- b) un éster graso;
- c) un amida graso;
- d) un poliglicérido;
- e) un fosfolípido;
- f) un glicolípido;
- g) un aceite o grasa derivada animal;
- h) un aceite o grasa derivada de planta; y
- i) una mezcla de cualquiera de dos o mas del inciso (a) al inciso (h).

6. El método de reivindicación 1 además de incluir el paso, entre el paso (a) y el paso (b), del calentamiento de la mezcla a presión atmosférica.

7. El método de reivindicación 1, donde la mezcla es calentada en el paso (b), a alrededor de 150°C y 450°C.

16

8. El método de reivindicación 1, donde la mezcla en el paso (b) es calentada en fases, incluyendo:

- i) una primera fase donde la mezcla es calentada y mantenida en una primera temperatura de alrededor de 100° C y 200° C, y
- ii) una segunda fase donde la mezcla es calentada a una segunda temperatura de alrededor de 200° C y 450° C

9. El método de reivindicación 8 donde durante la primera fase la presión en el reactor sellable es mantenida entre alrededor de 20 psi a 40 psi; y durante la segunda fase la presión en el reactor sellable es mantenida a una presión de alrededor de 20 psi hasta alrededor de 400 psi.

10. El método de reivindicación 1, donde el agua es removida de la mezcla al dejar salir el vapor del reactor sellable al momento que el agua se forma.

11. El método por reivindicación 1, donde el agua es removida de la reacción al condensar el vapor del agua emitido con una trampa fría.

12. El método de reivindicación 1, donde la presión en los pasos (b) al (c) es mantenida entre alrededor de 20 psi y de 400 psi.

13. El método de reivindicación 1 donde la presión en los pasos (b) al (c) se mantiene de alrededor de 20 psi a 100 psi.

14. El método de reivindicación 1, en donde la recuperación de un producto que contiene nitrilo en el paso (e) comprende destilación.

15. Un líquido con composición nitrilo alifático que incluye:

- a) 75-100 por ciento de componentes de masa, con una formula R-CN
- b) 0-10 por ciento de componentes de masa, con una formula R-CONH₂
- b) 0-10 por ciento de componentes de masa, con una formula R-COOR'', y
- c) 0-5 por ciento de componentes de masa, con una formula R-COOH, en donde cada R representa uno o más radicales de hidrocarburo alifático saturado o no saturado, con contenido de 5-29 átomos de carbón y R'' representa uno o más radicales de hidrocarburo alifático, con contenido de 1-6 átomos de carbón.

16. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 15, donde cada R, representa una o más cadenas laterales de ácido graso derivadas de uno o más grasas o aceites naturales.

17. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 16, donde las grasas o aceites naturales son seleccionadas de un grupo que consiste de:

- a) aceite de palma,

- b) aceite de de soya;
- c) aceite de maíz;
- d) aceite de semilla de colza;
- e) aceite de canola; y
- f) una mezcla de cualquiera de dos o más del inciso a) al inciso e).

18. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 15, donde cada R es seleccionada de un grupo que consiste en:

- a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$;
- b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_y$;
- c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x(\text{CH}=\text{CH})_m(\text{CH}_2)_y(\text{CH}=\text{CH})_p(\text{CH}_2)_z$; y
- d) una mezcla de uno o más del inciso a) al c), donde:
 n es un número entero del 3 al 18
 x , y y z son cada uno enteros independientemente del 0 al 26;
 m y p son cada uno independientemente un entero del 1 al 4; y donde cada doble enlace puede ser *cis* o *trans* y los valores de los enteros x , y , z , m y p sean tales que el número total de carbonos en el radical sea más grande de 5 y menor de 29.

19. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 15 donde cada R es seleccionada del grupo que consiste de:

- a) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ -
- b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$ -
- c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ -
- d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9$ -
- e) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ -
- f) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}$ -
- g) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}$ -
- h) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}$ -
- i) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7$ -
- j) una mezcla de cualquiera de dos o más del inciso (a) al inciso (i).

20. Un plastificante que incluye la composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 15

21. Un solvente polar aprótico que incluye la composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 15

22. Un combustible biodiesel de alta energía que incluye la composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 15.

23. Una composición de biocombustible que incluye:

- a) de 5 a 100 por ciento de masa de una composición que incluye:
 - i) 85-100% de RCN
 - ii) 0-10% RCOOR'' ;
 - iii) 0-5% RCOOH ; y
- b) de 0 a 95 por ciento de masa de un combustible que incluye:
 - i) combustible diesel derivado de petróleo;

b) de 0 a 95 por ciento de masa de un combustible que incluye:

i) combustible diesel derivado de petróleo;

ii) FAME;

iii) gasolina;

iv) alcohol;

iv) una mezcla de dos o más de los incisos i) al iii) donde R representa uno o más radicales de hidrocarburo alifático saturado o insaturado, con contenido de 6-29 átomos de carbono y R' representa uno o más radicales de hidrocarburo alifático con contenido de 1-4 átomos de carbono.

24. Una composición de nitrilo alifático líquido producido por el método de la reivindicación 1.
25. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 24, donde el líquido tiene un rango de ebullición de alrededor de 100 a 190° C.
26. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 24, donde el líquido tiene un rango de ebullición de alrededor de 190 a 240° C.
27. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 24, donde el líquido tiene un rango de ebullición de alrededor de 240 a 320° C.
28. La composición de nitrilo alifático líquido de la reivindicación 24, donde el líquido tiene un rango de ebullición arriba de 320° C.
29. Un método de operación de un motor de combustión interna que incluye el paso de proveer como combustible al motor la composición de biocombustible de la reivindicación 23
30. Un método de generación de energía que incluye el paso de quemar como combustible la composición de nitrilo líquido de la reivindicación 28.

ASSIGNMENT AND AGREEMENT

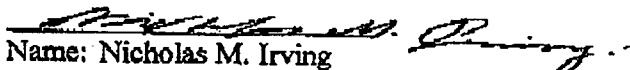
For value received, I, Nicholas M. Irving, of Guatemala, in the Country of Guatemala, hereby sell, assign and transfer to Río Oeste, S.A., having an office at 6th Ave. #11-43 Zone 1, Pan American Bldg. Office 703, Guatemala City 01001, Guatemala, and its successors, assigns and legal representatives (hereinafter referred to as the "Assignee"), the entire right, title and interest, for the United States of America, in and to certain inventions related to the "BIOFUELS CONTAINING NITRILE MOIETIES" described in an application for Letters Patent of the United States, executed by me of even date here with, and all the rights and privileges in said application and under any and all Letters Patent that may be granted in the United States for said inventions; and I also concurrently hereby sell, assign and transfer to Assignee the entire right, title and interest in and to said inventions for all countries foreign to the United States, including all rights of priority arising from the application aforesaid, and all the rights and privileges under any and all forms of protection, including Letters Patent, that may be granted in said countries foreign to the United States for said inventions.

I authorize Assignee to make application for such protection in its own name and maintain such protection in any and all countries foreign to the United States, and to invoke and claim for any application for patent or other form of protection for said inventions, without further authorization from me, any and all benefits, including the right of priority provided by any and all treaties, conventions, or agreements.

I hereby consent that a copy of this assignment shall be deemed a full legal and formal equivalent of any document which may be required in any country in proof of the right of Assignee to apply for patent or other form of protection for said inventions and to claim the aforesaid benefit of the right of priority.

I request that any and all patents for said inventions be issued to Assignee in the United States and in all countries foreign to the United States, or to such nominees as Assignee may designate.

I agree that, when requested, I shall, without charge to Assignee, but at its expense, sign all papers, and do all acts which may be necessary, desirable or convenient in connection with said applications, patents, or other forms of protection.


Name: Nicholas M. Irving
Date: July 10, 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 900176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 88,042
FECHA : NOVIEMBRE 24 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-133884- -00000-0000

Fecha: 2009-11-24 17:03:10 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
PATRICIA OCHOA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	169667960	24/11/2009	915,000.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 88,043
FECHA : NOVIEMBRE 24 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-133884- -00000-0000

Fecha: 2009-11-24 17:03:10 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
PATRICIA OCHOA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	169667960	24/11/2009	915,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
15	50005-01-01 SOLICITUDES	*** REIVINDICACION UNITARIA ADICIONAL	375,000.00
		TOTAL :	\$ 375,000.00

SON: TRESCIENTOS SETENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



Industria y Comercio

REGISTRARÍA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION



PCT



MODELO DE UTILIDAD



DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud:

(22) Fecha de solicitud:

(51) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s)

Rio Oeota S.A

(72) Inventor(es)

IRVING, Nicholas R

(74) Agente:

(30) Prioridad

(31) No. Prioridad

32) Fecha

(33) País

FIGURA CARACTERISTICA

6 x 6 cm

(85) Fecha inicio fase nacional:

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

Fecha de presentación de la solicitud:

No. de solicitud PCT/

(87) Publicación internacional:

Fecha:

No. Publicación : WO

(54) Título:

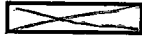
(57) Resumen:

CONTINUA AL RESPALDO

63

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

PATENTE



MODELO DE UTILIDAD



DISEÑO INDUSTRIAL



SOLICITANTE/S. RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES RIO Oeste S.A

DOMICILIO

6th Ave. #11-43 Zona 1, Pan American Bldg. Office 703, Ciudad de Guatemala (Guatemala)

APODERADO

Patricia Ochoa

TITULO

CLASIFICACION

EXPEDIENTE No.

FECHA DE SOLICITUD

ROLLO MICROFILM

CERTIFICADO No.

FECHA DE CONCESION

VIGENCIA DESDE

HASTA

PRORROGA

CAMBIO DE NOMBRE

TRASPASO A

INVENTOR (ES)

OTROS

REQUISITOS MÍNIMOS PARA ADMISIÓN A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☒

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Firma Responsable

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Fecha:



No. 09-133884- -00000-0000

Fecha: 2009-11-24 17:03:10 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5,7y10

Conmutador: 3 82 0840

Fax: 3505220

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá D.C. - Colombia