



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0803522-9 B1

(22) Data do Depósito: 17/09/2008

(45) Data de Concessão: 08/08/2017



(54) Título: COMPOSIÇÕES DE COMBUSTÍVEL DO CICLO DIESEL CONTENDO
DIANIDROHEXITÓIS E DERIVADOS

(51) Int.Cl.: C10L 1/185; C10L 1/23

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A - PETROBRAS

(72) Inventor(es): RAFAEL MENEGASSI DE ALMEIDA; CARLOS RENÉ KLOTZ RABELLO

COMPOSIÇÕES DE COMBUSTÍVEL DO CICLO DIESEL CONTENDO DIANIDROHEXITÓIS E DERIVADOS

CAMPO DA INVENÇÃO

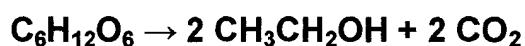
A presente invenção pertence ao campo das composições combustíveis para motores do ciclo diesel (ignição por compressão). Mais especificamente, a invenção trata de composições combustíveis para uso em motor do ciclo diesel à base de compostos oxigenados derivados de dianidrohexitóis, principalmente a isosorbida e derivados. Os dianidrohexitóis são produtos da desidratação dupla de hexitóis (álcoois de açúcares de 6 carbonos) e podem ser obtidos de fontes renováveis como a celulose e a sacarose. Os dianidrohexitóis e derivados podem ser utilizados como aditivo melhorador de cetano, como substitutos de hidrocarbonetos e em combinação com outros oxigenados.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Anteriormente ao desenvolvimento da exploração do petróleo a custo baixo, fontes renováveis de energia eram utilizadas. De fato, durante o desenvolvimento do motor de ignição por compressão (patentes **US 542.846** e **US 608.845**) por Rudolph Diesel óleos vegetais foram utilizados, conforme o artigo por Shay, E.G. "Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities." Biomass and Bioenergy (1993) vol. 4 (4) pp. 227-242.

A preocupação quanto à emissão de gases de efeito estufa na queima de combustíveis fósseis torna mais relevante a utilização de fontes sustentáveis. Biocombustíveis derivados de biomassa vegetal, como o etanol, são correntemente a única fonte sustentável de combustível líquido.

O biocombustível mais utilizado é o etanol, produto da fermentação de soluções diluídas de sacarose ou glucose, segundo a reação (para a glucose):



Entretanto, de cada 6 carbonos presentes na molécula de glucose,

apenas 4 vão resultar em combustível. Também há necessidade de energia para a destilação do etanol: mesmo em condições otimizadas, queima da maior parte do bagaço da cana são necessários, vide Ensinas, A.V. et al. Analysis of process steam demand reduction and electricity generation in sugar and ethanol production from sugarcane. Energy Conversion and Management (2007) vol. 48 (11) pp. 2978-2987.

Glucose pode ser obtida também pela hidrólise ácida ou enzimática da celulose, conforme o artigo por Huber, G.W. et al.. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. Chemical Reviews (2006) vol. 106 (9) pp. 4044-4098.

A celulose é o polímero orgânico mais comum, principal constituinte da biomassa. Com uma produção anual de cerca de 1.5×10^{12} toneladas é considerada uma matéria prima praticamente inexaurível, vide Klemm, D. et al., Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. Angewandte Chemie International Edition (2005) vol. 44 (22) pp. 3358-3393.

Além da produção de etanol por hidrólise da celulose também são conhecidas outras rotas para conversão de biomassa a combustíveis. Podem ser citados a pirólise rápida para produção de bio-óleos e a produção de gás de síntese a utilização deste para produção de combustíveis. Os processos de gaseificação têm a desvantagem da baixa eficiência térmica do processo (no máximo 16% a 50% da energia recuperada como combustível após síntese), conforme citado acima no artigo por Huber, G.W. et al, 2006.

Já os bio-óleos de pirólise rápida são de difícil utilização como combustível, necessitando posterior refino, ainda conforme o mesmo artigo por Huber, G.W. et al., 2006.

O etanol, usado com sucesso em motores do ciclo Otto (gasolina), não pode ser utilizado diretamente em motores do ciclo diesel, devido ao baixo número de cetano. Entretanto misturas de diesel (hidrocarbonetos) e

etanol podem ser utilizados com sucesso desde que se utilizem aditivos para sua solubilização (surfactantes e co-solventes), vide a este respeito os artigos por Ribeiro, Núbia M. et al. The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. *Energy Fuels* (2007) 5 vol. 21 (4) pp. 2433 e Hansen, A.C. et al. Ethanol-diesel fuel blends - A review. *Bioresource Technology* (2005) vol. 96 (3) pp. 277-285. Na prática, a utilização de etanol é limitada a 20 vol%.

Derivados de óleos vegetais podem ser utilizados em motores do ciclo diesel, principalmente o biodiesel, ésteres etílicos e metílicos de 10 ácidos graxos, conforme Ma, F. et al., Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology* (1999) vol. 70 (1) pp. 1-15. Entretanto, a disponibilidade de óleos vegetais é pequena quando comparada à disponibilidade da celulose.

A queima de combustíveis contendo oxigenados como o etanol, 15 biodiesel e outros em motores do ciclo diesel têm a vantagem de diminuir a emissão de fuligem, vide os artigos por Curran, H.J. et al. Detailed Chemical Kinetic Modeling of Diesel Combustion with Oxygenated Fuels. Conference: 28th International Symposium on Combustion (2000); Westbrook, C.K. et al. The effect of oxygenate molecular structure on soot 20 production in direct-injection diesel engines. SANDIA REPORT SAND 2003-8207 (2003); e Pepiot-Desjardins, Perrine et al. Structural group analysis for soot reduction tendency of oxygenated fuels. *Combustion and Flame* (2008) vol. 154 (1-2) pp. 191-205.

Outro parâmetro importante em combustíveis usados em motores do 25 ciclo Diesel é a capacidade de ignição após compressão, expresso pelo número de cetano, obtido em motor, teste ASTM D613 ou em equipamento como o IQT - Ignition Quality Test, ASTM D6890, vide Murphy, M. et al. Compendium of Experimental Cetane Number Data. National Renewable Energy Laboratory (2004).

30 A patente **US 2.575.543** cita o uso de dietiléter (**DEE**), que pode ser

obtido de fonte renovável (etanol) em motores do ciclo Diesel, como combustível de partida. Poderiam ser utilizadas misturas de 15% a 50% de volume de DEE no combustível. A desvantagem do DEE é seu baixo ponto de ebulição (34,6°C) e densidade (0,7134 g/cm³), apesar do alto número de cetano (140 - 160, reportados na literatura, vide a citação acima por Murphy, M. et al. (2004).

A patente **US 4.425.136** cita a utilização direta de carboidratos em fornalhas, na forma de soluções de água, etanol e sacarose ou outro açúcar solúvel. A água e o etanol são necessários respectivamente para a solubilização do açúcar e para partida do motor (volátil). Açúcares de 5 a 12 carbonos são exemplificados, incluindo a glucose. A desvantagem é que os açúcares tendem a caramelizar e formar depósito nos motores, mesmo nas temperaturas mais elevadas de combustão requeridas na invenção (500°C). A patente ainda ensina que a invenção poderia ser utilizada em misturas com óleo diesel se modificações de motor forem efetuadas.

A patente **US 4.891.049** ensina a utilização de carbonatos como aditivo de combustível de motor do ciclo Diesel. São reivindicados combustíveis com até 50% em massa do carbonato, como o dimetil carbonato (**DMC**). Apesar de poder ser obtido de fontes regeneráveis, o número de cetano do DMC é baixo, sendo preferível a utilização como gasolina, vide Pacheco, M.A. et al. Review of Dimethyl Carbonate (**DMC**) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. Energy & Fuels (1997).

A patente **US 5.308.365** ensina a utilização de diéteres ou triéteres de glicerol como aditivo de motores de ciclo Diesel em quantidades de até 30 vol% no combustível. Observou-se diminuição no teor de fuligem. O glicerol pode ser considerado material renovável, sendo subproduto da transesterificação de ácidos graxos com álcoois (produção de biodiesel). Entretanto, comparado à disponibilidade de outros materiais como a

celulose, é pequeno o potencial de utilização dos éteres de glicerol como constituinte principal do combustível.

A patente **US 6.015.440** ensina a utilização dos éteres de glicerol em conjunto com o biodiesel (ésteres de ácido graxo), resultando
5 diminuição do ponto de névoa do biodiesel.

A patente **US 5.820.640** descreve a utilização de emulsões, misturas de óleo de pirólise rápida (bio-óleo), até 50% em peso, com óleo diesel. O uso de emulsificante é necessário para solvência do bio-óleo ao diesel. Apesar do potencial de produção de grandes quantidades de bio-óleo por
10 pirólise rápida, existem problemas como corrosão, conteúdo de cinzas e sedimentos no material. A utilização da mistura em motor diesel não foi avaliada na patente.

A patente **US 5.858.030** é requerida a utilização de dimetoxi-alcanos como o dimetoxietano (**DMET**) como aditivos de óleo diesel. O 1,2
15 dimetoxietano tem número de cetano de 105, e pode ser produzido de forma renovável (acoplamento oxidativo do dimetil éter, que pode ser produzido a partir do gás de síntese) mas tem baixo ponto de fulgor (0°C).

A patente **US 6.578.870** ensina a utilização de oxigenado como o **DMET** para obter um aumento desejado no número de cetano e um
20 segundo oxigenado de maior ponto de fulgor para obter ponto de fulgor da mistura desejado. Apesar do alto valor de cetano do **DMET**, o ponto de fulgor é baixo.

As patentes **US 5.906.664** e **US 6.270.541** ensinam a utilização de dimetil éter (**DME**) como combustível em motores de ciclo Diesel.
25 Composições de metanol, água e **DME** são reivindicadas onde o produto tem uma fase e boas características de ignição. O **DME** pode ser produzido de modo renovável (biomassa, gás de síntese), mas tem a desvantagem do baixo ponto de fulgor (-41°C).

As patentes **US 6.872.231** e **US 7.300.476** ensinam a utilização de
30 oxigenados pesados como aditivos para diesel, sem a desvantagem do

baixo ponto de fulgor. Entretanto são obtidos a partir da oxidação de hidrocarbonetos fósseis.

As patentes **US 7.828.071** e **US 7.374.587** ensinam o uso de amido tornado hidrofóbico como combustível, incluindo motores diesel. O amido, apesar de renovável, é obtido em menor profusão que a celulose, e se presta a outros usos como alimentação humana. Também não é completamente dissolvido no diesel, o que pode dificultar a combustão.

A patente **US 7.014.668** ensina o uso de combustível para motores, incluindo os do ciclo diesel, de mistura de oxigenados, de 5% até 100% em volume, e opcionalmente hidrocarbonetos. O combustível da invenção tem pelo menos dois oxigenados distintos, com um total de 4 grupos funcionais na mistura compreendendo os grupos álcool, éter, éster, éter nitrato, aldeído, cetona, acetal, peróxido e epóxido. Mais preferencialmente, o combustível teria pelo menos um composto de cada grupo descrito anteriormente.

A patente **US 4.992.605** trata da hidroconversão de óleos vegetais em catalisadores de hidrotratamento, produzindo parafinas de alto cetano, correspondentes aos ácidos graxos dos triglicerídeos originais. O pedido publicado norte-americano **US 2006/0186020** ensina a hidroconversão de triglicerídeos em reatores de HDT de diesel, misturado na proporção de até 75% em massa da carga, gerando as parafinas de alto cetano já misturadas à corrente de diesel especificada para uso combustível.

A patente **US 7.279.018** trata da hidrogenação dos mesmos triglicerídeos, com isomerização adicional a fim de diminuir o ponto de névoa do produto. O produto da hidrogenação e isomerização é então misturado ao diesel e opcionalmente a outro oxigenado. A desvantagem destes processos é a de que os óleos vegetais e gorduras animais (triglicerídeos) não são matérias primas tão disponíveis quanto a celulose.

O pedido publicado norte-americano **US 2006/0096158** ensina o uso de éster cíclico ou lactona para compor gasolina ou diesel. O uso como

gasolina é preferível, uma vez que lactonas simples, sem cadeias longas ligadas ao ciclo, têm elevada octanagem. Uma lactona como a γ -Valerolactona podem ser obtidas do ácido levulínico, que pode ser obtido do hidroximetilfurfural, que pode ser obtido da celulose.

5 Outras patentes ensinam a obtenção de produtos não-oxigenados a partir de fontes renováveis como os terpenóides ou isoprenóides (derivados biossintéticos do isopreno).

A patente **US 7.029.506** trata do uso do terpeno β -caroteno e similares (carotenóides, precursores de caroteno) como aditivo de diesel,
10 em pequenas quantidades. Os compostos podem ser extraídos de plantas como a ervilhaca e de determinadas algas. A quantidade de caroteno obtida da biomassa é pequena.

O pedido publicado norte-americano **US 2008/0083158** ensina a modificação genética de microorganismos para produção do isoprenóide
15 farnesano e derivados, e uso desses compostos como aditivo ou componente do diesel. O farnesano é produzido por cultivo celular, consumindo açúcares. Os açúcares são consumidos pelo crescimento da biomassa, gerando o isoprenóide em pequena quantidade.

A multiplicidade de patentes para obtenção de combustíveis
20 renováveis para motor do ciclo diesel mostra que a arte ainda necessita de novos produtos, de melhor qualidade de ignição e obtidos a partir da biomassa com maior rendimento. Em geral, os produtos são pouco compatíveis com o diesel e de baixa capacidade de ignição (ex.: etanol), ou obtidos de fontes que não a celulósica (ex.: biodiesel), ou são obtidos
25 por uma série grande de operações onde há perda de rendimento (ex.: produtos de gás de síntese, este obtido da gaseificação da biomassa).

As patentes apresentadas anteriormente discutem o uso de compostos oxigenados renováveis como componentes principais de combustíveis de motores do ciclo Diesel. Outra possibilidade de aplicação
30 de compostos renováveis é o uso destes como promotores de ignição.

Usualmente compostos nitrados são utilizados como melhoradores de cetano, principalmente o 2-etilhexil nitrato. Tais compostos são usualmente derivados de álcoois submetidos a soluções sulfonítricas ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$) ou outros métodos de nitração conhecidos na arte.

5 A patente **US 2.066.506** trata do uso de nitratos de derivados de álcoois polihídricos, como o 1,2-propilenoglicol dinitrato.

A patente **US 2.378.466** ensina o uso de dinitrato de um poli 1,2-alquilenoglicol como melhorador de cetano.

10 A patente **US 2.280.217** ensina que alquil nitratos leves, como o etilnitrato (produto da nitração do etanol) pode levar a problemas de ponto de fulgor, sendo preferíveis nitratos pesados, com grupos alquil de mais de 5, preferencialmente mais de 6 carbonos.

15 As patentes **US 4.405.335** e **US 4.406.665** tratam respectivamente do uso do tetrahidrofurandiolo dinitrato e do tetrahidrofuranol nitrato como melhoradores de cetano.

A patente **US 4.659.335** ensina o uso de ésteres de ácido nítrico de monosacarídeos e/ou polissacarídeos, preferencialmente a nitrocelulose, mais um poliéter como melhoradores de cetano.

20 A patente **US 4.705.534** trata do uso de diversos polinitratos (ésteres de polinitratos), mais aminas selecionadas (como estabilizadores), para aumento de cetano em diesel e álcool combustíveis. Como polinitratos são citados o etilenoglicol dinitrato, trietileno glicol dinitrato, nitroglicerina, celulose tri, di e mononitrato e misturas, entre outros. Nitrocelulose tem solubilidade limitada em hidrocarbonetos e alta
25 viscosidade.

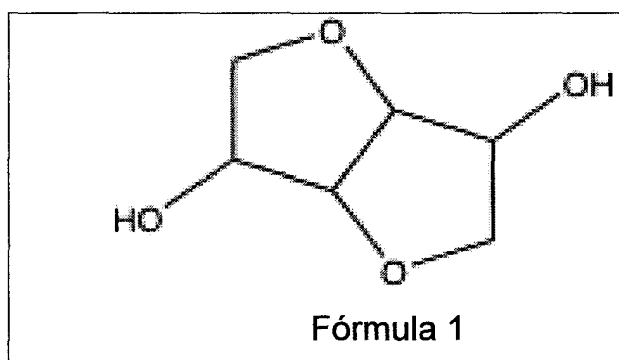
A patente **US 5.096.462** trata do uso do ácido nítrico para dissolução da celulose da biomassa, sendo a corrente então submetida à reação com óxido de etileno (o que alquila alguns grupos $-\text{OH}$ da celulose, reação conhecida como etoxilação) e posteriormente a adição de agente
30 desidratante como o H_2SO_4 , mais o HNO_3 terminando por nitrar o produto.

O produto nitrado é então incorporado a álcool como o metanol ou etanol para usar em motores do ciclo diesel. O uso como aditivo de cetano em mistura com hidrocarbonetos não é reivindicado.

A patente **US 5.454.842** trata do uso como melhorador de cetano dos produtos da nitração de álcoois de ácidos graxos. Os teores reivindicados para utilização no diesel são de 0.01% a 2% em massa.

Outra possibilidade de obtenção de derivados úteis diretamente da celulose e/ou sacarose envolve o uso de dianidrohexitóis. Os dianidrohexitóis podem ser produzidos na etapa inicial de hidrólise, hidrogenação das hexoses (glucose no caso da celulose ou amido, e glucose mais frutose no caso da sacarose) a hexitóis (glucitol ou sorbitol no caso da D-glucose, e sorbitol mais manitol no caso da frutose) e posterior desidratação dupla, resultando nos dianidrohexitóis (isosorbida ou 1,4:3,6-Dianidro-D-glucitol no caso do sorbitol e isomanida ou 1,4:3,6-Dianidro-D-manitol a partir do manitol), de fórmula $C_6H_{10}O_4$.

Os dianidrohexitóis têm a estrutura geral (que descreve os isômeros isosorbida, isomanida e isoidida) conforme a Fórmula-1 abaixo:



A obtenção dos dianidrohexitóis por conversão de biomassa celulósica pode ser vantajosa em relação à obtenção de etanol, uma vez que todos os carbonos presentes na celulose (e sacarose) são convertidos no produto final, e esquemas de separação que não envolvam destilação podem ser empregados com significativa eficiência energética. Um processo seletivo de obtenção de isosorbida a partir da celulose usando sais fundidos hidratados é conhecido, vide o artigo por Almeida, R.M. et

al., Lignocellulosics Conversion in a Molten Salt Hydrate Medium into Platform Chemical/Fuel - Conference Catalysis for Ultra Clean Fuels - Dalian, China, 21-24 Julho 2008.

Os dianidrohexitóis como a isosorbida têm sido utilizados como plastificante de PVC e monômero renovável. Derivados como mononitrato e dinitrato de isosorbida são utilizados para o tratamento de infarto do miocárdio vide o artigo por Flèche, G.; Huchette, M., Isosorbide - preparation, properties and chemistry. *Starch / Stärke*, vol. 38, n 1, (1986), S 26 - 30.

A maior parte dos processos de desidratação de hexitóis não são seletivos. O processo de desidratação do sorbitol (glucitol) em meio ácido leva à formação inicial de 1,4 e 2,5 anidro-D-glucitol - ambos os compostos são conhecidos como sorbitana. Sequencialmente o 1,4 anidro-D-glucitol pode ser desidratado ao 1,4-3,6 dianidro-D-glucitol (isosorbida). O 2,5 anidro-D-glucitol, por sua vez não sofre a segunda desidratação.

A mistura contendo preferencialmente os produtos da primeira desidratação do sorbitol é chamada de sorbitana e é facilmente esterificada com ácidos graxos.

A patente **US 4.297.290** descreve um processo de obtenção de ésteres de sorbitana. Os ésteres de sorbitana, usados como surfactantes, são disponíveis comercialmente de diversos fabricantes Ullmann's *Encyclopaedia of Industrial Chemistry 2002, Wiley- Surfactants / Nonionic Surfactants*. DOI: 10.1002/14356007.a25-747.

Ésteres de sorbitana são utilizados em formulações de emulsões com diesel, conforme ensina a patente **US 4.477.258**. Teores de 97% a 90% em volume de diesel são misturados a uma solução aquosa de etanol e/ou metanol de pelo menos 5% do total, e de 3% a 10% em volume de mistura emulsionante contendo monooleato de sorbitana e um surfactante não-iônico etoxilado.

A patente **US 4.604.102** cita a utilização de pacote de aditivo para

motores do ciclo Diesel contendo (i) um acelerador de combustão (nitrato orgânico) e (ii) ésteres de sorbitana, diminuindo o coqueamento nos bicos de injeção de combustível. Preferencialmente a quantidade da mistura (i) e (ii) no combustível é de 0,01% a 1% em massa.

5 A patente **US 6.156.081** ensina a formulação de outro pacote de aditivo para inibição de corrosão e facilitar a combustão, contendo um agente surfactante – é reivindicado um éster de sorbitana, um óleo lubrificante, e um hidrocarboneto saturado contendo de 14 a 17 carbonos. A razão reivindicada do diesel para o pacote de aditivos é de 1:200 a
10 1:2000.

A patente **US 6.527.816** ensina a utilização de derivados da isosorbida como detergente para diminuição dos depósitos em gasolina. Os compostos são obtidos a partir da reação da isosorbida com compostos que tem grupo epóxido. Teores citados nos exemplos são de
15 400 mg do composto/L de gasolina.

As patentes **US 6.648.929** e **US 6.858.046** (continuação) ensinam composições de combustível emulsionadas com água contendo ésteres de sorbitana como um dos componentes do pacote de aditivos reivindicado.

A patente **US 7.182.797** ensina a utilização de um pacote de aditivos
20 para diesel contendo oleato de sorbitana, um polioxietileno álcool, um alquilenol glicol e uma amina.

Um alquil éter da isosorbida, a dimetil isosorbida, é utilizada como componente de produtos de cuidado pessoal e formulação de fármacos, vide o artigo por Malhotra, S.V. et al. Applications of Corn-Based
25 Chemistry. The Bridge (2007) vol. 37 (4).

Processos para produção de dimetil isosorbida são conhecidos na arte atual, como a publicação PCT **WO 2007/096511**, onde a isosorbida é tratada com cloreto de metila na presença de um agente alcalino.

A patente **US 4.585.649** ensina formulações de dentifrícios
30 (podendo ser creme dental, desinfetante bucal, goma de mascar, palitos

de dente e fio dental) contendo monoéteres e diéteres de dianidrohexitóis. Os monoéteres e diéteres de isosorbida se mostraram efetivos na redução de multiplicação de bactérias causadoras de placa.

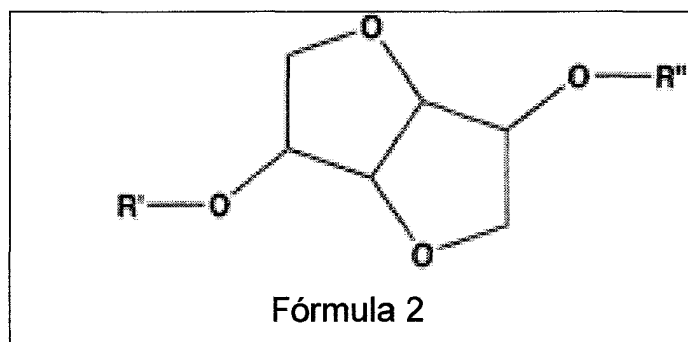
O estado da arte mostra a multiplicidade de soluções apresentadas para a obtenção de combustíveis renováveis para motores do ciclo Diesel. Entretanto ainda se procura combustível derivado da celulose que não o etanol, que tenha solubilidade no diesel, capacidade de combustão (elevado cetano), que seja obtido em grande rendimento e possa ser usado em quantidade significativa no diesel.

Assim, a técnica ainda necessita de composições para uso em motores do ciclo Diesel à base de compostos derivados de dianidrohexitóis e que apresentam as características desejadas de alta densidade, ponto de fulgor, teor de oxigênio, ponto de ebulição e capacidade de combustão que facultem o seu uso. Ainda, como caso particular, se requer o uso de dinitratos de dianidrohexitóis como acelerador de combustão.

Oxigenados derivados de fonte renovável, que possam ser utilizados como componente do combustível de motor de ciclo Diesel, em qualquer quantidade, sendo tais compostos descritos e reivindicados no presente pedido.

20 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a invenção trata da formulação de combustível para motor do ciclo Diesel compreendendo pelo menos um dianidrohexitol ou derivado, de Fórmula-2 abaixo:



Onde R' e R'' são selecionados entre -H, hidrocarbila e -NO₂.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A **Figura 1** é um gráfico que ilustra a utilização da isosorbida dinitrato (**ISDN**) como melhorador de ignição do diesel, segundo os **EXEMPLOS 1 e 2**.

5 A **Figura 2** é um gráfico que ilustra a utilização de misturas de isosorbida, etanol e água e opcionalmente em mistura com a dimetil isosorbida (**DMI**) como combustível de motor do ciclo Diesel, e o efeito da **ISDN** na ignição dessas misturas, segundo os **EXEMPLOS 3 e 4**.

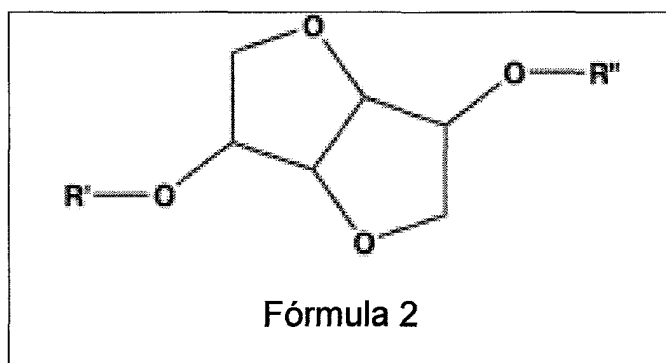
10 A **Figura 3** é um gráfico que ilustra o efeito, na ignição do combustível, da adição de dimetil isosorbida (**DMI**) tanto na mistura de isosorbida, etanol e água, quanto na mistura com diesel, segundo os **EXEMPLOS 5 e 6**.

A **Figura 4** é um gráfico que ilustra o efeito da adição da isosorbida dinitrato na ignição da dimetil isosorbida (**DMI**), segundo o **EXEMPLO 8**.

15 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção consiste usar dianidrohexitóis e seus derivados como combustíveis de motor do ciclo Diesel. Mais especificamente, os dianidrohexitóis e derivados podem estar presentes em uma pequena quantidade no combustível, como 0,05 %massa, ou compreenderem a
20 totalidade do combustível.

Os dianidrohexitóis ou derivados da presente invenção têm a fórmula-2 abaixo:



Onde, R' e R'' são selecionados entre $-H$ (dianidrohexitol), hidrocarbilas, como os mono ou dialquil dianidrohexitóis e o $-NO_2$, formando o mono ou

dinitrato de dianidrohexitóis.

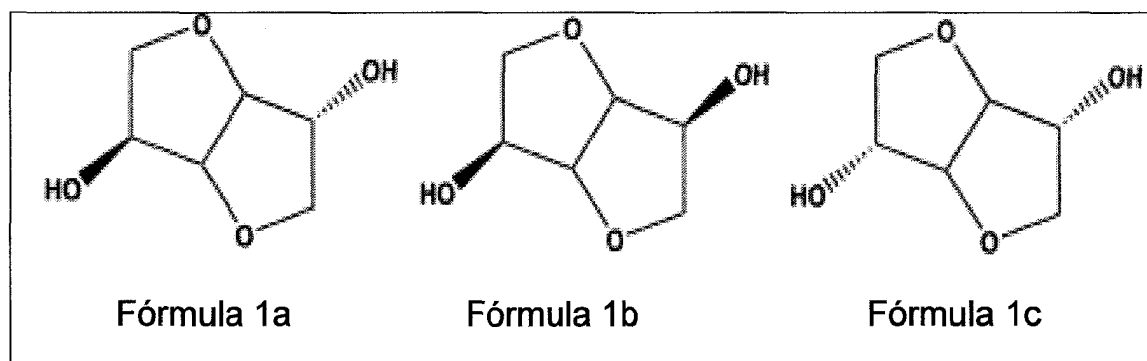
Dianidrohexitóis podem ser obtidos de carboidratos como os polissacarídeos celulose, amido, o dissacarídeo sacarose, e os monossacarídeos galactose, entre outros. Preferencialmente são obtidos do amido, celulose ou sacarose. Mais preferencialmente, da celulose e/ou sacarose.

A celulose e o amido são polímeros do monossacarídeo D-glucose (por brevidade são considerados apenas os monossacarídeos dextrógiros, que ocorrem naturalmente, donde por glucose entenda-se no texto D-glucose e hexitóis como D-hexitóis). A sacarose é um dissacarídeo composto por uma frutose e uma glucose. A celulose, o amido e a sacarose podem ser hidrolisados aos monossacarídeos correspondentes.

Tanto a glucose quanto a frutose podem ser hidrogenados ao álcool de açúcar ou hexitol correspondente. O hexitol produto da hidrogenação da glucose é o sorbitol, enquanto a hidrogenação da frutose resulta em mistura de sorbitol e manitol. O iditol é produto da hidrogenação da hexose galactose.

Os hexitóis sorbitol, manitol ou iditol podem ser por sua vez desidratados a anidrohexitóis e novamente desidratados a dianidrohexitóis.

Os dianidrohexitóis, estereoisômeros isosorbida, isomanida e isoidida são, respectivamente, Fórmulas 1a, 1b e 1c:



Um dos métodos preferidos de obtenção de dianidrohexitóis é o descrito em Almeida, R.M. et al., 2008, citado acima. O método consiste

da dissolução de celulose e/ou sacarose em solução de sal fundido hidratado e ácido como o $ZnCl_2$ e HCl , onde se obtêm os produtos de hidrólise (monossacarídeos), que são então após remoção do ácido as hexoses hidrogenadas a hexitóis no meio de sal fundido, e a temperatura
5 mais elevada ocorre a desidratação dupla das moléculas dos hexitóis a dianidrohexitóis, que são então recuperados.

O método empregado na obtenção dos dianidrohexitóis não é e não deve ser entendido como fator limitante da invenção, esta sendo dirigida para composições combustíveis do ciclo Diesel contendo os
10 dianidrohexitóis e derivados. Outros métodos de produção de dianidrohexitóis podem ser empregados.

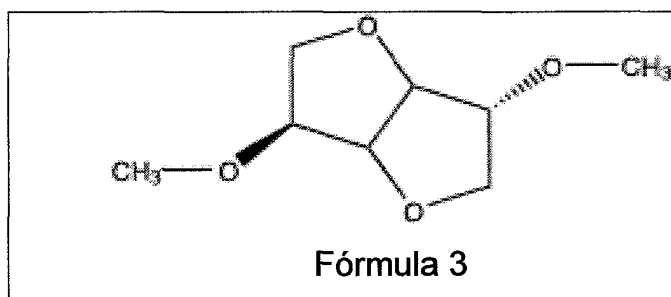
Além dos próprios dianidrohexitóis, hidrocarbil éteres e nitratos podem ser utilizados como combustíveis de motor do ciclo Diesel.

Os hidrocarbil éteres podem ter como grupos substituintes R' e R''
15 alquilas ou cicloalquilas ou fenilas. Ainda, apenas um dos grupos R' ou R'' podem ser substituídos, sendo um dos grupos o H. O tamanho da cadeia alquila pode ser igual a 1 (metila), 2 (etila) ou maior do que 2. Na prática, limitações ao tamanho da cadeia serão restritas às propriedades desejadas do combustível - tamanho de cadeia muito longo resultaria em
20 elevada temperatura de ebulição e alto ponto de névoa. Ainda, os grupos R' e R'' podem ser ambos alquilas, de tamanho igual ou diferente.

Na prática, o tamanho dos grupos hidrocarbil substituintes não deve ser considerado limitante da invenção, onde a novidade consiste no uso de hidrocarbil éteres como composições combustíveis de motores do ciclo
25 Diesel.

Além dos hidrocarbil éteres de dianidrohexitóis, a invenção também considera composições combustíveis para motor do ciclo Diesel que compreendem os éteres nítricos de dianidrohexitóis, a exemplo dos dinitratos de dianidrohexitóis, como a isosorbida dinitrato (**ISDN**). Além dos
30 dinitratos ainda podem ser utilizados os mononitratos de dianidrohexitóis,

ou misturas de mononitratos e dinitratos. O composto preferido na presente invenção para a composição combustível de motor do ciclo Diesel é o dimetil éter de isosorbida, ou dimetil isosorbida (**DMI**), conforme a Fórmula-3 abaixo:



5 A dimetil isosorbida tem fórmula $C_8H_{14}O_4$, ponto de ebulição de 234°C a 242°C, teor de oxigênio de 36,74% e massa específica de 1,16 a 20/4°C. O ponto de fulgor é de 118°C e o ponto de congelamento menor do que -57°C.

Outro componente que pode ser utilizado em composições combustíveis de motor do ciclo diesel é a própria isosorbida. A isosorbida tem fórmula $C_6H_{10}O_4$, teor de oxigênio de 43,79% e massa específica de 1,377 a 20/4°C e ponto de ebulição elevado, acima de 270°C. Entretanto a temperatura de fusão é de 72°C - o que torna necessária a adição de água ou outro solvente para obter mistura solúvel nas condições ambientais, ou ter sistema de injeção de combustível aquecido. O ponto de névoa de uma mistura em massa de 80% de isosorbida, 10% de água e 10% de etanol é de -15°C. Além da água e etanol, outro derivado de dianidrohexitol, como a dimetil isosorbida, pode ser solvente da isosorbida.

Apesar da alta temperatura de ebulição da isosorbida, o teor de oxigênio na molécula é bastante elevado. Assim, a formação de precursores de fuligem na queima é desfavorecida. Ainda, a molécula é estável a temperaturas elevadas, ao contrário de outros oxigenados derivados diretamente da celulose, como a glucose, que tende a degradar quando submetida a temperaturas superiores a 185°C. No uso de monossacarídeos diretamente como combustível (vide patente US

4.425.136), além de sistemas de injeção especiais, o motor deve ser mantido a temperatura de pelo menos 500°C para evitar a caramelização e formação de depósitos. Temperaturas maiores do que as tipicamente encontradas nos sistemas de injeção e motores do ciclo Diesel não são
5 necessárias na presente invenção.

Os derivados hidrocarbíl de dianidrohexitóis são as moléculas preferidas da presente invenção para uso como componente principal de composições combustíveis de motor do ciclo Diesel. Por componente principal, entende-se que o teor em massa do derivado é de pelo menos
10 10% massa, preferencialmente 25% massa, mais preferencialmente maior do que 50% massa.

Os nitratos (éteres nítricos) de dianidrohexitóis são usados preferencialmente em pequenas quantidades, não mais do que 10% massa, caracterizando o seu uso como aditivo e não como componente
15 principal. O dianidrohexitol dinitrato reivindicado preferencialmente na invenção é o dinitrato de isosorbida. Preferencialmente, quando nitratos de dianidrohexitóis são empregados, a concentração é de 0,01% a 5% massa, preferencialmente de 0,05% a 2% massa.

Os nitratos de dianidrohexitóis podem ser empregados como únicos
20 componentes derivados de celulose na mistura, ou serem empregados em conjunto com outros dianidrohexitóis e derivados. Uma reivindicação particular é o emprego de isosorbida dinitrato em mistura com diesel (hidrocarbonetos). Os Exemplos ilustram a presente invenção, de que nitratos de dianidrohexitóis podem ser utilizados como melhoradores de
25 ignição, aumentando o cetano (medido por IQT, **ASTM D6890**) do combustível.

Descobriu-se ser o uso de compostos como a isosorbida dinitrato vantajoso e a mesma ser solúvel em hidrocarbonetos típicos, os melhoradores de cetano convencionais, nitratos de monoálcoois, como o 2
30 etil hexil nitrato. Entretanto, surpreendentemente, tais melhoradores de

cetano convencionais não podem ser empregados em maior quantidade em misturas de caráter mais polar, como a solução de isosorbida, etanol e água, sendo os nitratos de dianidrohexitóis da presente invenção completamente solúveis. Assim, é reivindicação da presente invenção o

5 uso de combustíveis de motor do ciclo diesel contendo os nitratos de dianidrohexitóis em combinação com dianidrohexitóis e/ou hidrocarbíl éteres de dianidrohexitóis.

Uma reivindicação preferida da presente invenção é o uso do aditivo isosorbida dinitrato combinado à dimetil isosorbida como composição

10 combustível para uso em motores do ciclo diesel. Descobriu-se que, inesperadamente, o ganho de cetano para determinada massa de isosorbida dinitrato é significativamente maior na ignição da dimetil isosorbida do que na ignição do diesel de hidrocarbonetos do estado da arte atual.

Diversos métodos são conhecidos no estado da arte para obtenção de derivados de dianidrohexitóis, e são listados meramente para indicar a

15 viabilidade de produção dos derivados de dianidrohexitóis requeridos na presente invenção como componentes de combustíveis de motores do ciclo diesel. Basicamente, esses métodos consistem da proteção dos dois

20 grupos hidroxila (álcool) presentes nos dianidrohexitóis.

Diversos métodos são conhecidos para metilação de álcoois, incluindo dióis, e podem ser utilizados para produzir um dimetil dianidrohexitol como a dimetil isosorbida. Vide o artigo por Selva, M. e A. Perosa, Green chemistry metrics: A comparative evaluation of dimethyl

25 carbonate, methyl iodide, dimethyl sulfate and methanol as methylating agents. Green Chemistry (2008) vol. 10 (4) pp. 457-464 2/32 citam o uso de dimetil carbonato, metil iodeto, dimetil sulfato e metanol como agentes de metilação.

O uso do dimetil carbonato, por suas características de fácil síntese

30 e de capacidade de metilação, conforme Tundo, P. et al. The Chemistry

of Dimethyl Carbonate. Acc. Chem.Res. (2002) vol. 35 (9) pp. 706-716
pode ser um método preferível para a obtenção da dimetil isosorbida.
Como, além do produto metila o subproduto da metilação é um metanol,
esse pode ser total, parcialmente ou não ser removido do produto, como a
5 dimetil isosorbida. Assim, a mistura dimetil isosorbida e o metanol podem
ser utilizados como componente do diesel.

Diversos métodos são conhecidos na arte para a alquilação de
álcoois com olefinas, gerando alquil éteres dos álcoois originais, e que
podem ser empregados para produzir alquil e dialquil dianidrohexitóis,
10 como a dietil isosorbida. O eteno para produzir a dietil isosorbida pode ser
proveniente do petróleo ou de fonte renovável, como a desidratação do
etanol. A nafta de FCC é outra fonte possível de olefinas que podem ser
utilizadas para alquilação dos dianidrohexitóis, principalmente olefinas
terciárias como o isobuteno. Catalisadores de alquilação típicos são
15 resinas ácidas, zeólitas, ácido fosfórico, ácido metanosulfônico, ácido
toluenosulfônico, ácido tungstico, ácido nióbico, ácido sulfúrico, entre
outros.

Diversos métodos são conhecidos na arte para arilação de álcoois
com aromáticos, e podem ser utilizados para gerar aril ou diaril éteres de
20 dianidrohexitóis, como a difenil isosorbida.

Para obtenção dos nitratos de dianidrohexitóis, o método
comumente empregado é a nitração com solução sulfonítrica, usando
 HNO_3 como reagente e H_2SO_4 como agente desidratante. Outros métodos
são conhecidos no estado da arte, como o uso de pentóxido de nitrogênio.

25 Os métodos empregados na obtenção dos derivados de
dianidrohexitóis não são e não devem ser entendidos como fatores
limitadores da invenção, dirigida para composições combustíveis
compreendendo os dianidrohexitóis e derivados. Outros métodos de
obtenção de derivados de dianidrohexitóis a partir dos dianidrohexitóis
30 podem ser empregados, obtendo-se os mesmos compostos úteis na

invenção. Os métodos aqui descritos são citados meramente a título de ilustração.

Dependendo do procedimento de obtenção dos dianidrohexitóis, pode haver anidrohexitóis não reagidos na composição do produto e estarem presentes no diesel, mas tem maior peso molecular e mais hidroxilas livres, o que dificulta a sua utilização para componentes de motor de ciclo diesel. A maior quantidade de hidroxilas livres dos anidrohexitóis também seriam desfavoráveis para obtenção de derivados hidrocarbíl, uma vez que aumentariam o consumo dos agentes de proteção (eterificação, metilação, alquilação) das hidroxilas livres.

Ésteres de sorbitana contendo ésteres de isosorbida também podem estar presentes no diesel. É conhecido no estado da arte a utilização desses compostos como agentes surfactantes inclusive em misturas de diesel e etanol e metanol.

Outros agentes surfactantes conhecidos no estado da arte podem estar presentes em conjunto com os derivados utilizados na composição combustível de motor de ciclo diesel da presente invenção. Além dos ésteres de sorbitana são conhecidos no estado da arte emulsionantes aniônicos, como os ácidos carboxílicos, os catiônicos, como os sais de amina, não-iônicos, anfotéricos, bases nitrogenadas, etc. O próprio biodiesel preferencialmente o de mamona pode ser utilizado como agente surfactante, co-solvente.

A patente **US 3.490.237** cita vários agentes surfactantes que podem ser utilizados em conjunto com o combustível de motores de ciclo diesel contendo derivados de dianidrohexitóis da presente invenção.

Além da utilização dos derivados de dianidrohexitóis puros, como a dimetil isosorbida, a presente invenção refere-se à mistura de diesel proveniente de hidrocarbonetos e os derivados de dianidrohexitóis.

A solubilidade de derivados de dianidrohexitóis como a dimetil isosorbida pode ser menor do que 50% massa em correntes de diesel

(hidrocarboneto) típicas. Assim, pode ser interessante a utilização de quantidade de co-solvente ou agente surfactante, como o biodiesel, constituindo preferencialmente menos de 20% e mais preferencialmente menos de 10% massa do diesel final. Esse problema é diminuído quando da utilização de cadeias alquila maiores do que a metila (C_1), e a adição de co-solvente pode não ser necessária.

Esse problema pode ser evitado com formulações de mistura de diesel e derivados de dianidrohexitóis menores do que 50% no caso da dimetil isosorbida, ou menores do que a composição onde ocorre a formação de duas fases no caso de outros derivados de dianidrohexitóis.

Isso, entretanto, depende do procedimento de alimentação da carga ao motor. No caso de disponibilização de corrente de dianidrohexitóis e derivados sem hidrocarbonetos para alimentação ao tanque de combustível, pode ocorrer a insolubilização indesejada, caso já existisse no tanque de combustível quantidade prévia de hidrocarbonetos. Assim, quatro casos são reivindicados na presente invenção para evitar o problema da distribuição dos dianidrohexitóis e derivados como combustíveis de motor do ciclo Diesel:

I) os dianidrohexitóis e/ou derivado de dianidrohexitóis contêm pacote de aditivos (co-solvente como o biodiesel e/ou outro agente surfactante);

II) o diesel já contém surfactante ou co-solvente, como o biodiesel;

III) os dianidrohexitóis e/ou derivado de dianidrohexitóis já são distribuídos com o diesel, de modo que a mistura com mais diesel sempre resulta em quantidade de dianidrohexitóis e/ou derivados menor do que a quantidade de saturação a partir da qual ocorre separação de fases;

IV) os dianidrohexitóis e/ou derivados de dianidrohexitóis são distribuídos com o diesel e mais agente surfactante ou co-solvente.

Os co-solventes e/ou agentes surfactantes empregados podem ser os conhecidos na arte, e ser até derivados de anidro e dianidrohexitóis,

como os ésteres de sorbitana. Biodiesel, ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos obtidos de óleos vegetais por transesterificação podem ser utilizados como co-solventes. Biodiesel preferido é o de mamona, por conter hidroxila na cadeia do ácido graxo (ácido ricinoléico).

- 5 Outra diferença da presente invenção em comparação com o combustível renovável de celulose utilizado no estado da arte, o etanol, é que caso, a separação de fases ocorra e estejam sendo utilizados alquil dianidrohexitóis como a dimetil isosorbida, a fase mais polar (**DMI**) já tem cetano suficiente para utilização do produto como diesel. Assim, o impacto
- 10 seria menor do que com etanol (motor deixaria de funcionar por baixa capacidade de ignição do etanol).

Assim, pode ser possível um outro caso de distribuição além do descrito acima: distribuição de derivados de dianidrohexitóis como componente único do combustível dos dianidrohexitóis.

- 15 Outro caso possível de utilização é a mistura de dianidrohexitóis e derivados de dianidrohexitóis, e opcionalmente etanol e água.

Esta mistura pode conter ainda biodiesel e diesel hidrocarboneto, caso em que o etanol e a água estarão em proporções menores em relação aos outros componentes da mistura. Vide a este respeito à

20 composição do Exemplo 7.

Os derivados hidrocarbíl dos dianidrohexitóis são capazes de solubilizar quantidade de água. No caso da dimetil isosorbida são capazes de formar soluções com água em qualquer quantidade. Assim, água pode ser adicionada para aumentar a economia do combustível e baixar a

25 temperatura do motor de ciclo Diesel, cujo efeito sabidamente resulta na diminuição da emissão de NOx da combustão.

Outro ganho importante dos derivados da celulose como os derivados de dianidrohexitóis é o aumento do teor de oxigênio nos combustíveis de motor do ciclo Diesel da presente invenção. Sabe-se que

30 a presença de oxigênio no combustível, acima de determinado patamar,

inibe a formação de fuligem. Oxigenados de fonte renovável, empregados em motores do ciclo diesel, como o etanol, usualmente têm baixa massa específica, e conseqüentemente baixa densidade energética. A massa específica de 20/4°C da dimetil isosorbida é de 1,16, contra 0,7915 do etanol anidro, e o seu conteúdo energético é de 28 MJ/L, contra apenas 22 MJ/L do etanol, apesar de o teor de oxigênio da DMI (36,74 %massa) ser maior que o do etanol (34,73 %massa). Além disso, o cetano (IQT) da DMI é 51,77, enquanto o do etanol é de apenas 8.

Mesmo a isosorbida tem maior conteúdo energético: massa específica 20/4°C de 1,377, teor de oxigênio de 43,79% massa e conteúdo energético de 27,6 MJ/L.

Assim, o ganho da presente invenção é significativo: uso como combustível de ciclo diesel de oxigenados derivados da celulose com maior densidade, maior teor de oxigênio, maior densidade energética do que o etanol, maior afinidade por hidrocarbonetos, além de maior número de cetano.

O modo de preparação das composições combustíveis da invenção é por simples mistura dos componentes dianidrohexitóis e derivados com diesel de hidrocarboneto, biodiesel, etanol ou água, sob agitação ou não. No caso de haver separação de fases, podem ser adicionados surfactantes e/ou co-solventes como descrito anteriormente no presente relatório.

A invenção será ilustrada pelos seguintes Exemplos, que não devem ser considerados limitativos.

25

EXEMPLO 1

O Exemplo 1 é um Exemplo de controle.

O efeito do melhorador de cetano mais comumente empregado, o 2 etil,hexil nitrato (2EHN), foi avaliado com diesel hidrotratado típico.

O diesel apresentou densidade 20/4°C de 0,8798, teor de enxofre de 154 ppm e a análise de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria

de massas (**GC/MS**), composição de 16,5% massa de parafinas, 40,6% massa de naftênicos, 27,6% massa de monoaromáticos, 12,2% massa de diaromáticos e 2% massa de triaromáticos.

Diversos teores de **2EHN** foram adicionados a diesel hidrotratado e o atraso na ignição, expresso como cetano estimado ou **IQT**, foi determinado pelo método **IQT** (Ignition Quality Tester), ASTM D6890.

A Tabela 1 apresenta os valores de **IQT** do diesel e misturas com diesel e **2EHN**.

TABELA 1	
teor 2EHN, %massa	cetano IQT
0	39,77
0,05	41,68
0,1	45,59
0,5	47,37

O resultado aponta o aumento típico de 2 pontos de cetano para 500 ppm de **2EHN**.

EXEMPLO 2

Este Exemplo ilustra a preparação e uso de dinitrato de isosorbida (**ISDN**) como aditivo promotor de combustão em composições de diesel.

Preparou-se solução sulfonítrica contendo 100 mL de H_2SO_4 a 98% e 70 mL de HNO_3 a 68%. A mistura foi mantida agitada em banho resfriado a 0°C, sendo adicionados também 160 g de triclorometano. Uma solução de isosorbida, 25 g dissolvidas em 6,5 g de água foi adicionada gota a gota para que a temperatura da mistura não passasse de 8°C. Após 30 minutos a mistura foi adicionada a 300 g de gelo. A fase orgânica foi separada, lavada com solução de bicarbonato de sódio para remoção do ácido dissolvido e o solvente removido em rotavapor. Cerca de 32 g de produto foram recuperados. A amostra foi resfriada resultando em cristalização. Foi efetuada análise elementar do material, sendo obtido C=30,77% H=3,41% O=53,97% N=11,77%. A fórmula da isosorbida

dinitrato (**ISDN**) é $C_6H_8O_8N_2$, o que equivale a 30,52% de C, 3,41% de H, 54,20% de O e 11,86% de N. A comparação mostra que o ISDN foi obtido com razoável grau de pureza.

Diversos teores de ISDN foram adicionados ao diesel hidrotratado do Exemplo-1. A ISDN solubilizou no diesel em todas as proporções empregadas.

O atraso na ignição das misturas diesel e ISDN é apresentado na Tabela 2.

TABELA 2	
teor ISDN, %massa	cetano IQT
0	39,77
0,1	42,54
0,5	46,72
1,0	47,45

Os resultados do uso de **2EHN** e a ISDN como promotores de combustão são apresentados na Figura 1. Em teores elevados (0,5%) o ganho de cetano é similar. O resultado mostra que a isosorbida nitrada pode ser utilizada como promotor de combustão.

EXEMPLO 3

O Exemplo mostra a utilização da isosorbida como combustível em motor do ciclo Diesel.

Obteve-se a dissolução da isosorbida em água e etanol. A proporção foi de 80% massa isosorbida, 10% massa etanol, 10% massa de água. Isosorbida dinitrato foi adicionada à mistura isosorbida, etanol e água. Os resultados da análise IQT para as misturas com ISDN são apresentados na Tabela 3.

O promotor de combustão **2EHN** também foi utilizado, nos teores de 0,1% massa, 0,5% massa e 2% massa. No teor de 0,5% massa e 2% massa houve separação de fases (turvação na mistura e formação

posterior de fase apolar no topo, compatível com o volume de **2EHN** adicionado). A análise de IQT da mistura isosorbida, etanol e água com 0,5% massa de **2EHN** foi de 10,32.

TABELA 3	
teor ISDN, %massa	cetano IQT
0	9,69
0,1	10,67
0,5	10,89
1,0	11,42
2,0	12,13
5,0	16,75

O Exemplo 3 mostra que o melhorador de combustão **2EHN** usualmente empregado na arte não é apropriado para mistura combustível de caráter mais polar.

EXEMPLO 4

Este Exemplo mostra o uso de dimetilisosorbida (**DMI**) como melhorador de combustão em combustível de caráter polar.

O produto da metilação da isosorbida, a dimetil isosorbida (**DMI**), foi adicionado à mistura do Exemplo 3, na proporção de 50% em massa. Assim, a mistura resultante apresentou 50% de **DMI**, 40% de isosorbida, 5% de água e 5% de etanol. A essa mistura ainda foram adicionados diferentes teores de ISDN. Os resultados de IQT são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4	
teor ISDN, %massa	cetano IQT
0	22,72
0,5	23,59
2,0	26,13

A dimetil isosorbida (**DMI**) tem massa específica de 1,16 a 20/4°C, ponto de fulgor de 118°C, ponto de ebulição de 234°C a 242°C e ponto de

congelamento menor que -57°C .

A Figura 2 mostra os resultados dos Exemplos 3 e 4. O valor de cetano por IQT da mistura isosorbida, etanol e água é baixo e pouco aumenta com a adição da ISDN. A adição de DMI à mistura melhorou o
5 cetano inicial e inclusive a resposta à ISDN.

EXEMPLO 5

O dimetil éter de isosorbida (DMI) foi misturada em diversas proporções à mistura de isosorbida, etanol e água do Exemplo 3. Os resultados de IQT dessa mistura e do DMI puro, sem adição de ISDN, são
10 apresentados na Tabela 5.

<u>TABELA 5</u>	
teor DMI, %massa	cetano IQT
0	9,69
25	13,91
50	22,72
75	35,55
100	51,73

O Exemplo mostra que o cetano do DMI é suficiente para uso como combustível, e que misturas de isosorbida, etanol, água e DMI podem ser obtidas com cetano maior que 40, mesmo sem promotor de combustão.

Ainda, o DMI tem composição $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, o que equivale a um teor de
15 oxigênio de 34,73% massa. Sabidamente, teores de oxigênio dessa ordem na ignição em motores de ciclo diesel inibem a emissão de fuligem nos gases de combustão.

EXEMPLO 6

O dimetil éter de isosorbida (DMI) foi misturado ao diesel
20 hidrocarboneto nas proporções de 25%, 50% e 75% massa de DMI. Na condição de 25% massa a isosorbida foi totalmente solúvel, enquanto que

em 50 e 75% houve separação de fases. Foi então adicionado 8 g de éster metílico de óleo de mamona (biodiesel de mamona) para cada 100 g da mistura DMI e diesel, como co-solvente, para completa mistura. A Tabela 6 apresenta os resultados de IQT das misturas.

TABELA 6	
teor DMI, %massa	cetano IQT
0	39,77
25	40,22
50	42,27
75	49,22

5 Entre 25% e 50% massa de DMI ocorreu à formação de duas fases, que pode ser prevenida por adição de co-solvente de teor de oxigênio menor do que a DMI, como o biodiesel, ou agente surfactante.

O Exemplo 6 mostra que é possível obter soluções de diesel e DMI sem separação de fases e sem co-solvente, desde que menores do que 10 50% massa de DMI. Ainda, que o DMI pode ser adicionado ao diesel e efetuada a mistura no próprio tanque de combustível, desde que o diesel tenha quantidade de co-solvente ou o DMI tenha quantidade de co-solvente ou outro agente surfactante.

A Figura 3 mostra o efeito positivo da adição de DMI no aumento de 15 cetano tanto da mistura com isosorbida (Exemplo 5) quanto da mistura com diesel (Exemplo 6).

EXEMPLO 7

O Exemplo apresenta uma composição combustível compreendendo biodiesel de mamona, DMI, diesel, isosorbida, água e etanol, nas 20 proporções apresentadas na Tabela 7. O resultado de IQT para a mistura do Exemplo 7 foi de 38,19.

Observou-se nesta e em outras misturas que as quantidades soma-

das de biodiesel e DMI devem ser maiores que as quantidades somadas de isosorbida, etanol e água (se presente), para garantir uma composição de combustível em apenas uma fase.

TABELA 7	
componente	% massa
diesel	28,7
biodiesel	28,6
DMI	33,1
isosorbida	7,6
etanol	1
água	1

EXEMPLO 8

5 No Exemplo 8 são apresentadas as misturas da DMI com o promotor de ignição ISDN. Na Tabela 8 são apresentados os resultados de IQT das misturas.

TABELA 8	
teor ISDN, %massa	cetano IQT
0	51,73
0,5	62,55
2,0	76,78

A Figura 4 mostra os resultados do aumento de cetano ao misturar o ISDN à DMI. Valores de IQT significativos podem ser obtidos. 10 Surpreendentemente, o ganho do promotor de ignição (aumento de unidades de IQT por %massa adicionada) é significativamente na DMI do que no diesel (hidrocarboneto) e na isosorbida.

EXEMPLO 9

15 No Exemplo 9 são apresentadas estimativas da capacidade de solubilização de outros derivados hidrocarbíl da isosorbida em hidrocarbo-

netos, em comparação à dimetil isosorbida e isosorbida.

A Tabela 9 mostra resultados de estimativa do coeficiente de partição octanol/água. Maior coeficiente de partição significa maior afinidade pela fase orgânica.

- 5 São representadas na Tabela 9 as diversas classes de derivados hidrocarbíl da isosorbida, incluindo mono e dialquil isosorbidas, mono e diaril, e alquil, aril isosorbidas e dicalcoálquil isosorbidas.

TABELA 9	
Grupos das Cadeias Laterais	Log(p) Estimado pelo método de Viswanadhan et al., J. Chem. Inf. Comput. Sci., 29, 163(1989)
(isosorbida)	-1,11
2 x C1 (dimetil)	-0,55
2 x C2 (dietil)	0,13
2 x C3 (dipropil)	1,07
2 x C4 (dibutil)	1,86
2 x C5 (dipentil)	2,65
2 x C6 (dihexil)	3,45
2 x Bz (difenil)	3,01
2 x iC4 (isobutil)	1,11
C1, C2 (metil, etil)	-0,21
C2 (etil)	-0,49
C2, Bz (etil, fenil)	1,57
2 x Ciclo6 (dicrolohexano)	2,62

As estimativas mostram a melhor solubilidade dos derivados da isosorbida em hidrocarbonetos com o aumento das cadeias ligadas a pelo menos um dos grupos OH originais da isosorbida.

EXEMPLO 10

A um volume de 50 mL de dimetil isosorbida (DMI) foram adicionadas quantidades crescentes de água ou soluções de etanol e água. A água e o etanol se mostraram solúveis na DMI em todas as diluições empregadas (de 10% a 90% massa de DMI em água e de 10% a 90% massa de DMI em etanol).

A adição de 1% massa de água no diesel resulta em queda do cetano de 0,5 unidades. Para a dimetil isosorbida, pode-se adicionar até 20% massa de água, ou enquanto o IQT for maior que 40, sem adição de ISDN. Adições de maior quantidade de água tornam necessária a adição de melhorador de ignição, preferencialmente a isosorbida dinitrato.

O etanol tem baixo cetano (8), mas pode ser misturado ao DMI até cerca de 20% massa, ou enquanto o IQT for maior que 40, sem adição de ISDN. Adições de maior quantidade de etanol tornam necessária a adição de melhorador de ignição, preferencialmente a isosorbida dinitrato.

Composições de DMI, água, etanol e ISDN podem ser empregadas como combustível de motor de ciclo Diesel da presente invenção, de modo a manter o IQT acima de 40.

EXEMPLO 11

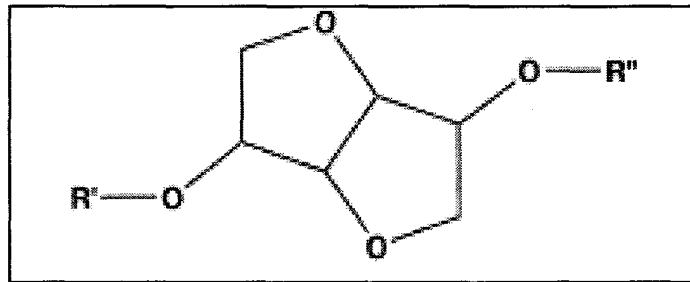
A um volume de 50 mL de dimetil isosorbida (DMI) foram adicionadas quantidades crescentes do biodiesel utilizado no Exemplo 6. A dimetil isosorbida se mostrou solúvel em biodiesel em todas as concentrações empregadas (de 10% a 90% massa de DMI em biodiesel).

O Exemplo 11 mostra que pode ser formulado combustível de motor diesel contendo DMI e biodiesel.

Os Exemplos mostram a viabilidade da invenção - utilizar a isosorbida e derivados em motor do ciclo Diesel - e são meramente ilustrativos, não devendo limitar o escopo da mesma.

REIVINDICAÇÕES

- 1- **COMPOSIÇÕES DE COMBUSTÍVEL PARA MOTORES DO CICLO DIESEL, caracterizadas por** compreenderem pelo menos um composto dianidrohexitol de fórmula geral 2



- 5 e/ou seus derivados hidrocarbíl éteres ou éteres nítricos, onde os substituintes R' e R'' são ambos H, ou um ou ambos dentre R' e R'' é alquila, cicloalquila ou fenila, ou um ou ambos são $-NO_2$.
- 2- Composições de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** os grupos hidrocarbíl serem selecionados dentre mono e dialquil, mono e diaril, e alquil, aril e dicalquil.
- 10 3- Composições de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** quando $R'=R''=H$, o dianidrohexitol é a isosorbida.
- 4- Composições de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** quando $R'=R''=CH_3$, o dianidrohexitol é a dimetil isosorbida (DMI).
- 15 5- Composições de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** compreenderem como componente principal um derivado hidrocarbila com teor em massa do derivado de pelo menos 10% massa.
- 6- Composições de acordo com a reivindicação 5, **caracterizadas por** dito derivado hidrocarbila compreender 25% massa da dita composição combustível.
- 20 7- Composições de acordo com a reivindicação 5, **caracterizadas por** o dito derivado hidrocarbila compreender mais do que 50% massa da dita composição combustível.
- 8- Composições de acordo com a reivindicação 7, **caracterizadas por** dito derivado hidrocarbila compreender a dimetil isosorbida (DMI).
- 25

- 9- Composições de acordo com a reivindicação 8, **caracterizadas por** compreender entre 10% a 90% massa de dimetil isosorbida (DMI) em alquil ésteres de ácidos graxos (biodiesel).
- 5 10- Composições de acordo com as reivindicações 5, 6, 7 e 8, **caracterizadas por** a dimetil isosorbida ser adicionada a um combustível hidrocarboneto selecionado dentre diesel.
- 10 11- Composições de acordo com a reivindicação 10, **caracterizadas por** incluírem adicionalmente um co-solvente ou agente surfactante, como o biodiesel, constituindo menos de 20% ou menos de 10% massa do diesel final.
- 12- Composições de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** quando ambos R' e R'' são -NO₂ o dianidrohexitol é o dinitrato de isosorbida (ISDN).
- 15 13- Composições de acordo com a reivindicação 12, **caracterizadas por** compreender entre 0,01% e 5% em massa do derivado dinitrato de isosorbida.
- 14- Composições de acordo com a reivindicação 13, **caracterizadas por** compreender entre 0,05% e 2% em massa do derivado dinitrato de isosorbida.
- 20 15- Composições de acordo com as reivindicações 12, 13 e 14, **caracterizadas por** o dinitrato de isosorbida ser adicionado a um combustível hidrocarboneto selecionado dentre diesel.
- 25 16- Composições de acordo com as reivindicações 12, 13 e 14, **caracterizadas por** compreender o dinitrato de isosorbida adicionado a dianidrohexitóis e/ou hidrocarbíl éteres de dianidrohexitóis.
- 17- Composições de acordo com a reivindicação 16, **caracterizadas por** compreender o dinitrato de isosorbida adicionado à dimetil isosorbida.
- 30 18- Composições de acordo com a reivindicação 17, **caracterizadas por** o ganho de cetano apresentado para determinada massa de isosorbida dinitrato ser significativamente maior na ignição da dimetil isosorbida

do que na ignição do diesel de hidrocarbonetos do estado da arte.

- 5
19- Composições de acordo com as reivindicações 1 a 18, **caracterizadas por** compreenderem adicionalmente um agente surfactante selecionado dentre ésteres de sorbitana, emulsionantes aniônicos, incluindo os ácidos carboxílicos, emulsionantes catiônicos, incluindo os sais de amina, emulsionantes não iônicos, anfotéricos, bases nitrogenadas e similares.
- 10
20- Composições de acordo com as reivindicações 1 a 18, **caracterizadas por** compreenderem como agente surfactante o biodiesel de mamona.
- 21- Composições de acordo com as reivindicações 1 a 18, **caracterizadas por** compreenderem como co-solvente o biodiesel de mamona.
- 15
22- Composições de acordo com as reivindicações 1 a 18, **caracterizadas por** a distribuição dos combustíveis compreender:
- i) os dianidrohexitóis e/ou derivados de dianidrohexitóis adicionados de pacote de aditivos selecionados dentre co-solvente como o biodiesel e/ou outro agente surfactante; ou
 - ii) o diesel, a ser misturado em tanque com derivados de dianidrohexitóis, foi adicionado de surfactante ou co-solvente, selecionado dentre biodiesel ou agente surfactante;
 - iii) os dianidrohexitóis e/ou derivado de dianidrohexitóis são distribuídos com o diesel, de modo que a mistura com mais diesel sempre resulta em quantidade de dianidrohexitóis e/ou derivados menor do que a quantidade de saturação a partir da qual ocorre separação de fases; ou
 - iv) os dianidrohexitóis e/ou derivados de dianidrohexitóis são distribuídos com o diesel e mais agente surfactante ou co-solvente; de modo que ao dirigir uma corrente de dianidrohexitóis e derivados para alimentação ao tanque de combustível
- 20
- 25
- 30

conforme pelo menos um dos casos i), ii), iii) ou iv) seja evitado o problema da separação de fases distintas dos dianidrohexitóis e derivados utilizados como combustíveis de motor do ciclo Diesel.

- 5 **23-** Composições de acordo com as reivindicações 1 a 18, **caracterizadas por** compreenderem distribuição de derivados de dianidrohexitóis como componente único do combustível dos dianidrohexitóis.
- 10 **24-** Composições de acordo com as reivindicações 1, 2 e 7, **caracterizadas por** o dianidrohexitol ou derivado ser adicionado de água até 20% massa, mantendo o IQT de pelo menos 40, e acima de 20% massa com adição de ISDN.
- 25-** Composições de acordo com a reivindicação 24, **caracterizadas por** adição entre 0,01% e 5% massa de dinitrato de isosorbida (ISDN).
- 15 **26-** Composições de acordo com a reivindicação 25, **caracterizadas por** adição entre 0,05% e 2% massa de dinitrato de isosorbida (ISDN).
- 27-** Composições de acordo com as reivindicações 1, 2 e 7, **caracterizadas por** o dianidrohexitol ou derivado ser adicionado de etanol, mantendo um IQT de pelo menos 40.
- 20 **28-** Composições de acordo com a reivindicação 27, **caracterizadas por** adição entre 0,01% e 5% massa de dinitrato de isosorbida (ISDN).
- 29-** Composições de acordo com a reivindicação 28, **caracterizadas por** adição entre 0,05% e 2% massa de dinitrato de isosorbida (ISDN).
- 25 **30-** Composições de acordo com as reivindicações 1, 2 e 7, **caracterizadas por** o dianidrohexitol ou derivado ser adicionado de água e etanol, mantendo o IQT de pelo menos 40.
- 31-** Composições de acordo com a reivindicação 30, **caracterizadas por** adição entre 0,01% e 5% massa de dinitrato de isosorbida (ISDN).
- 32-** Composições de acordo com a reivindicação 31, **caracterizadas por** adição entre 0,05% e 2% massa de dinitrato de isosorbida (ISDN).
- 30 **33-** Composições de acordo com as reivindicações 24 a 32,

caracterizadas por o dianidrohexitol ser a isosorbida.

- 34-** Composições de acordo com as reivindicações 24 a 32, **caracterizadas por** a isosorbida ser adicionada do derivado hidrocarbíl dimetil isosorbida (DMI) em qualquer proporção.
- 5 **35-** Composições de acordo com a reivindicação 1, compreendendo uma proporção principal de dimetil isosorbida (DMI), biodiesel e diesel hidrocarboneto e uma proporção menor de isosorbida, água e etanol, **caracterizadas por** o teor de DMI + biodiesel ser maior do que o teor de água mais etanol.
- 10 **36-** Composições de acordo com a reivindicação 1, **caracterizadas por** inibirem a formação de fuligem em motores do ciclo Diesel ao conterem pelo menos 10% em massa dos ditos dianidrohexitóis e derivados de acordo com as fórmulas 1, 2 e 3.

FIG. 1

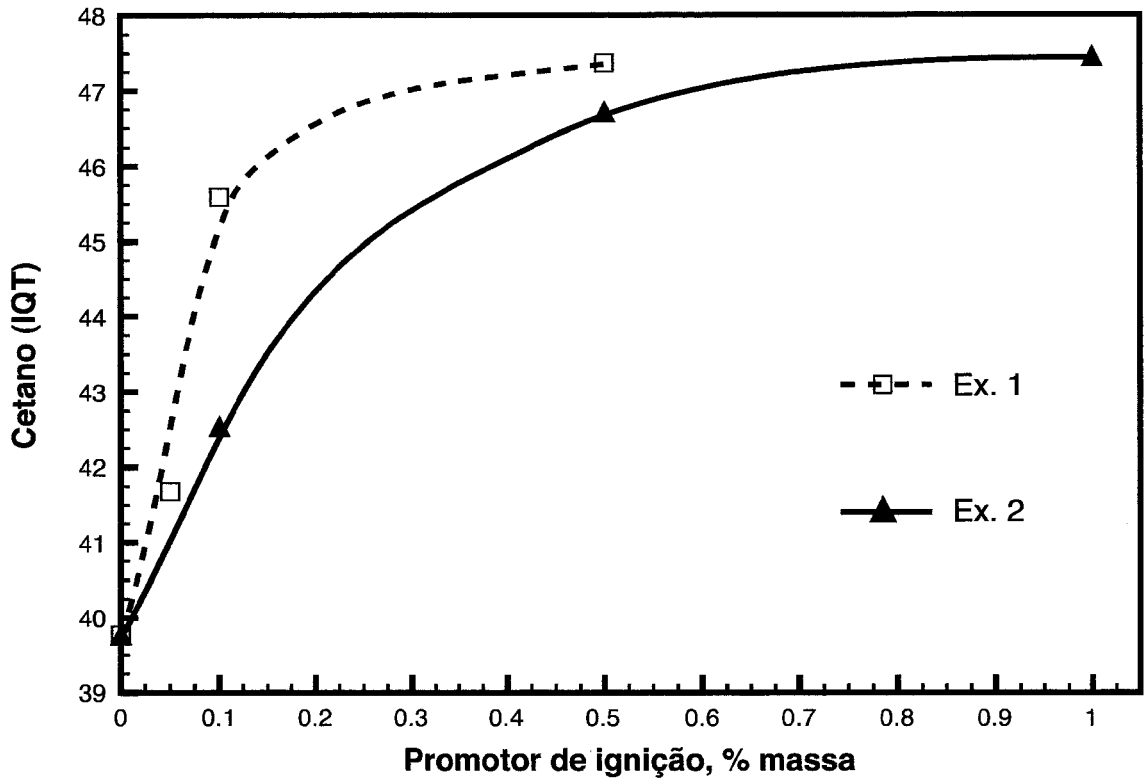


FIG. 2

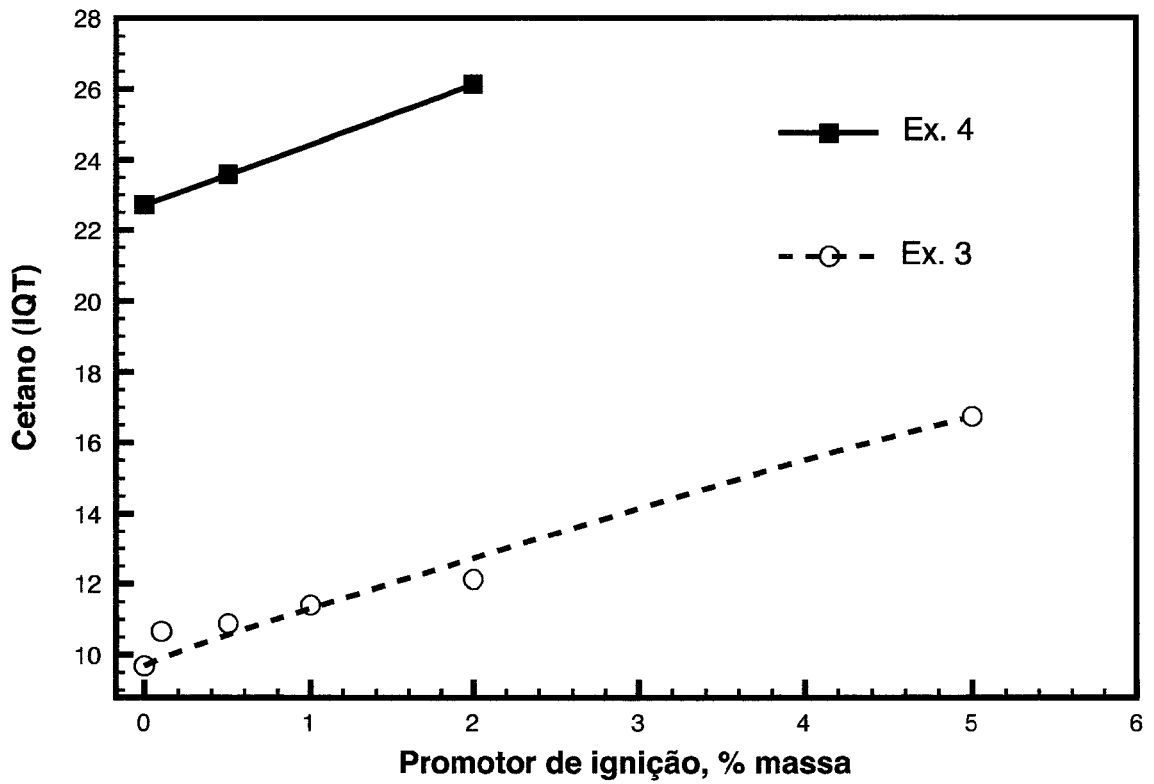


FIG. 3

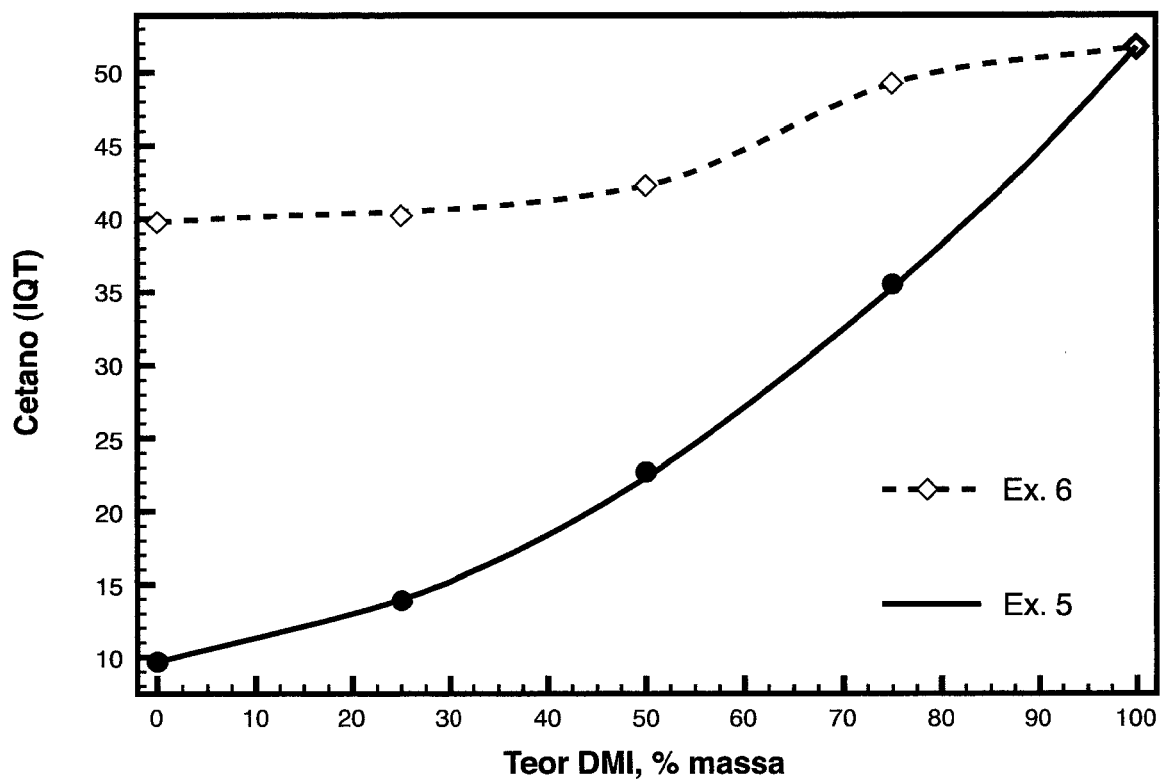


FIG. 4

