



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 194**

51 Int. Cl.:
C10L 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01928420 .7**

86 Fecha de presentación : **10.04.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1307529**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2003**

54 Título: **Uso de mezclas de combustible Fischer-Tropsch/materiales craqueados para lograr emisiones bajas.**

30 Prioridad: **02.05.2000 US 563214**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

72 Inventor/es: **Berlowitz, Paul, Joseph;**
Wittenbrink, Robert, Jay y
Cook, Bruce, Randall

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de mezclas de combustible Fischer-Tropsch/materiales craqueados para lograr emisiones bajas.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se relaciona con el uso de mezclas de un combustible Fischer-Tropsch y materiales craqueados en motores diesel para producir emisiones bajas.

10 **Antecedentes**

Una preocupación por los combustibles diesel futuros es la posibilidad de utilizar materiales de emisiones altas, de poco valor, producidos actualmente en refinerías como combustibles diesel de mayor calidad sin reprocesamiento extensivo y costoso. Esos materiales típicamente poseen alta densidad, pueden tener elevados puntos finales de ebullición y T95, (la temperatura a la cual la mayoría de todos los materiales han ebullicido, dejando solamente un 5% remanente en el recipiente de destilación) altos contenidos de compuestos aromáticos y poliaromáticos y altos contenidos de azufre. Esos factores han demostrado tener un efecto negativo en las emisiones. Por ejemplo, ver el estudio del Consejo de Investigaciones Coordinadas (CRC) acerca de los diesel pesados en los Estados Unidos reportado en los documentos 932735, 950250 y 950251 de la SAE, y el estudio del Programa Europeo sobre Emisiones, Combustibles y Tecnologías del Motor (EPEFE) acerca de los combustibles diesel ligeros y pesados reportado en los documentos 961069, 961074 y 961075 de la SAE.

Particularmente, incrementos en el contenido de compuestos aromáticos de los combustibles han sido citados como que tienen un impacto negativo en las emisiones, ver el documento D 975-98b de la ASTM. Como resultado, el Consejo de los Recursos del Aire de California (CARB) exigió un contenido de compuestos aromáticos máximo para los combustibles diesel comerciales de 10% en volumen (9.5% en peso), ver el documento 930728 de la SAE. Sin embargo, el CARB permite que sean producidos y vendidos algunos combustibles diesel con alto contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos si puede ser establecido que el combustible diesel con mayor contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos posee propiedades de emisiones de combustión al menos equivalentes a las de un combustible aromático estándar de 10% en volumen como máximo. Ver el Epígrafe (g) de la Sección 2282, Título B, Código de Regulaciones de California.

En contraste, las mediciones de las emisiones en los combustibles diesel Fischer-Tropsch, los cuales virtualmente no tienen azufre, ni contenidos de compuestos aromáticos ni poliaromáticos, demuestran características de emisión favorables. El documento WO97/14769 describe combustibles derivados del proceso Fischer-Tropsch que tienen alta lubricidad, estabilidad oxidativa y número de cetano que puede ser utilizado para mejorar la capacidad de lubricidad de los combustibles diesel bajos en azufre. Un informe del Instituto de Investigaciones del Suroeste (SwRI) titulado "El Estatus del Combustible Diesel Fischer-Tropsch en un Ensayo del Rendimiento y las Emisiones del Combustible" de Jimell Edwin y Thomas W. Ryan, III, NREL (Laboratorio Nacional de Energía Renovable) Subcontrato YZ-2-113215, Octubre de 1993, detalla la ventaja de los combustibles Fischer-Tropsch para disminuir las emisiones cuando son utilizados limpios, es decir, uso de combustibles diesel Fischer-Tropsch puros.

Por tanto, sigue existiendo una necesidad de desarrollar una mezcla de combustibles económica superior útil como un combustible diesel que disminuya las emisiones después de la combustión. En particular, las emisiones de materias en partículas sólidas (PM) y óxidos de nitrógeno (NOx) son especialmente importantes debido a la regulación ambiental propuesta y actual. En este sentido, la posibilidad de incorporar materiales craqueados a los combustibles diesel manteniendo los estándares de emisiones proporcionará una ventaja económica distintiva.

En virtud de la presente invención, los combustibles diesel Fischer-Tropsch son mezclados con materiales craqueados de menor calidad para producir una composición utilizada como un combustible diesel que satisface los estándares actuales de emisiones diesel. Además, la mezcla utilizada de acuerdo con la presente invención puede incorporar mayores concentraciones tanto de compuestos poliaromáticos como de compuestos aromáticos manteniendo o excediendo las especificaciones de emisiones después de la combustión en un motor diesel.

Las citas a los distintos documentos de la SAE referenciados aquí son:

P.J. Zemroch, P. Schimmering, G. Sado, C.T. Gray y Hans-Martin Burghardt, "Programa Europeo sobre Emisiones, Combustibles y Tecnologías del Motor - Diseño Estadístico y Técnicas de Análisis", documento 961069 de la SAE.

M. Signer, P. Heinze, R. Mercogliano y J.J. Stein, "Programa Europeo sobre Emisiones, Combustibles y Tecnologías del Motor - Estudio sobre Diesel Pesados", documento 961074 de la SAE.

D.J. Rickeard, R. Bonetto y M. Signer, "Programa Europeo sobre Emisiones, Combustibles y Tecnologías del Motor - Comparación de Diesel Ligeros y Pesados", documento 961075 de la SAE.

K.B. Spreen, T.L. Ullman y R.L. Mason, "Efectos del número de cetano, Compuestos Aromáticos y Oxigenados en las Emisiones de un Motor Diesel Pesado de 1994 con Catalizador Agotado", documento 950250 de la SAE.

K.B. Spreen, T.L. Ullman y R.L. Mason, "Efectos del Número de cetano en las Emisiones de un Prototipo de Motor Diesel Pesado de 1998", documento 950251 de la SAE.

Thomas Ryan III y Jimell Erwin, "Efecto de la Composición del Combustible Diesel en la Ignición y las Emisiones", documento 932735 de la SAE.

M. Hublin, P.G. Gadd, D.E. Hall, K.P. Schindler, "Programa Europeo sobre Emisiones, Combustibles y Tecnologías del Motor - Estudio sobre el Diesel Ligero", documento 961073 de la SAE.

Manuch Nikanjam, "Desarrollo del Primer Combustible Diesel Alternativo de California Certificado por CARB", documento 930728 de la SAE.

Resumen de la invención

En una realización de esta invención, un combustible derivado Fischer-Tropsch de alta calidad es mezclado con materiales craqueados para crear un combustible mezclado "mancuerna" utilizado en motores diesel para lograr una calidad de emisión aceptable. Una mezcla "mancuerna" de los dos combustibles utilizados de acuerdo con esta invención, cumple todas las especificaciones reguladas para los combustibles diesel, por ejemplo, la ASTM D 975 y CARB, con excepción de un contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos potencialmente mayor que el normal al estar formado por dos componentes, ninguno de los cuales cumple todas las especificaciones requeridas por ejemplo, de densidad, azufre, compuestos aromáticos, etc. Por ejemplo, en una representación de esta invención es utilizada una mezcla de combustible diesel que comprende un destilado derivado Fischer-Tropsch que no cumple las especificaciones de densidad especificadas en ASTM D 4052, mezclado con un material craqueado que no cumple la especificación para el azufre, el nitrógeno, los compuestos aromáticos, los poliaromáticos o las mezclas de los mismos, especificadas por ASTM D 975 y/o CARB. En este sentido, el nivel de compuestos aromáticos y poliaromáticos en la mezcla final es de alrededor de 10-35% en peso y de alrededor de 1-20% en peso, respectivamente. Los niveles de compuestos aromáticos y poliaromáticos en la mezcla dentro de este rango pueden ser mucho mayores que los de los combustibles certificados típico Europeo y del Consejo de los Recursos del Aire de California (CARB) bien conocidos en el arte. Por tanto, la capacidad de la mezcla de conservar los estándares de emisiones a esos altos niveles de compuestos aromáticos y poliaromáticos es inesperada.

Aunque es conocido en el arte que los combustibles Fischer-Tropsch pueden "mejorar" los combustibles convencionales como está previsto a partir de la mezcla lineal simple de los parámetros del combustible, es decir, como se especifica en el "Informe Final de Mejora y Caracterización de la Cera Fischer-Tropsch" de P.P. Shah, G.C. Sturtevant, J.H. Gregor y M.J. Hurnbach, Departamento de Energía de los Estados Unidos, Subcontrato DE-AC22-85PC80017, del 6 de junio de 1988, no ha sido reportado el beneficio inesperado usando materiales craqueados de baja calidad en combinación con combustibles Fischer-Tropsch de alta calidad. Por lo tanto, en una realización de la presente invención es utilizada una mezcla de combustible diesel que contiene más de 9.5% en peso de compuestos aromáticos que tiene propiedades de emisiones de combustión al menos equivalentes a las del combustible diesel aromático estándar de 10% en volumen máximo especificado en el Epígrafe (g) de la Sección 2282, Título 13, Código de Regulaciones de California. Como referencia en este documento, la conversión del % en volumen de compuestos aromáticos a % en peso de compuestos aromáticos está en correspondencia con la fórmula aceptada por el CARB:

$$\begin{aligned} \text{\% en volumen de aromáticos} &= 0.916\% \text{ en peso de aromáticos} + 1.33 \\ &(\text{de ASTM D 1319}) \qquad \qquad \qquad (\text{de ASTM D 5186}) \end{aligned}$$

El combustible mezclado utilizado de acuerdo con la presente invención es producido mediante la mezcla de un destilado de hidrocarburo que ebulle en el rango del combustible diesel, 121-371°C (250-700°F), derivado de un proceso Fischer-Tropsch que contiene usualmente

parafinas	al menos más del 90% en peso, preferiblemente al menos más del 95% en peso, más preferiblemente al menos más del 99% en peso
azufre	≤ 50 ppm (peso), preferiblemente no detectable por fluorescencia de rayos x por ejemplo, como se describe en ASTM D 2622
nitrógeno	≤ 50 ppm (peso), preferiblemente no detectable mediante detección por quimioluminiscencia, por ejemplo, como se describe en ASTM D 4629
aromáticos	< 1% en peso, preferiblemente < 0.5% en peso, más preferiblemente < 0.1% en peso

y teniendo usualmente un número de cetano > 65, preferiblemente > 70, más preferiblemente > 75

con un material craqueado que ebulle en el rango de un combustible diesel, 121-427°C (250-800°F) donde el combustible mezclado contiene 10-35% en peso de compuestos aromáticos y 1-20% en peso de compuestos poliaromáticos, preferiblemente 20-35% en peso de compuestos aromáticos y 10-20% en peso de compuestos poliaromáticos. Aún más preferiblemente la fracción de destilado Fischer-Tropsch comprende una fracción de 160-371°C (320-700°F)

ES 2 266 194 T3

y el material craqueado comprende una fracción de destilado de 232-371°C (450-700°F). En la mezcla, el combustible derivado Fischer-Tropsch preferiblemente comprende al menos 5-90% en volumen del combustible diesel mezclado, más preferiblemente al menos 20-80% en volumen, incluso más preferiblemente al menos 40-80% en volumen, aún más preferiblemente al menos 50-70% en volumen.

Otra realización de la invención comprende un proceso para producir baja emisión cuando se opera un motor diesel que comprende la combustión de un combustible mezclado con oxígeno o un gas que contiene oxígeno, por ejemplo, aire, el combustible mezclado comprendiendo;

- (a) un destilado de hidrocarburo que ebulle en el rango de 121-371°C (250-700°F) derivado de un proceso Fischer-Tropsch y que contiene al menos 90% en peso de parafinas

≤ 50 ppm (peso) de azufre, nitrógeno

< 1% en peso de compuestos aromáticos, y

- (b) un material craqueado que ebulle en el rango de 121-427°C (250-800°F) y que contiene

≥ 30% en peso de compuestos aromáticos

≥ 20% en peso de compuestos poliaromáticos

donde el combustible mezclado contiene 10-35% en peso de compuestos aromáticos y 1-20% en peso de compuestos poliaromáticos.

Descripción de los dibujos

La Figura 1 es una representación esquemática de un proceso de acuerdo con una realización de esta invención.

Descripción detallada

El proceso Fischer-Tropsch es bien conocido por aquellos experimentados en el arte, ver por ejemplo, las Patentes U.S. Nos. 5,348,982 y 5,545,674 incorporadas aquí como referencia. Típicamente el proceso Fischer-Tropsch incluye la reacción de una alimentación de gas de síntesis que comprende hidrógeno y monóxido de carbono alimentado a un reactor de síntesis de hidrocarburo en presencia de un catalizador Fischer-Tropsch, generalmente un metal no noble, soportado o no soportado del Grupo VIII para producir un producto parafínico ceroso. Esos procesos incluyen un lecho fijo, un lecho líquido y la síntesis de hidrocarburo lechoso. Preferiblemente, el catalizador es un catalizador sin desplazamiento. Independientemente del catalizador o de las condiciones empleadas, la elevada proporción de parafinas normales en el producto debe ser convertida en productos más útiles, tales como combustibles para el transporte. La conversión es lograda en primer lugar mediante tratamientos de hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado incluyendo uno o más de hidrotratamiento, hidroisomerización, desparafinado e hidrocrqueo.

En virtud del proceso Fischer-Tropsch, el destilado derivado Fischer-Tropsch esencialmente no tiene azufre ni nitrógeno. Esos compuestos atómicos son venenosos para los catalizadores Fischer-Tropsch y son eliminados del gas de síntesis que es la alimentación para el proceso Fischer-Tropsch. Además, el proceso no crea compuestos aromáticos, o como es operado usualmente, virtualmente no son producidos compuestos aromáticos. Algunas olefinas y compuestos oxigenados son producidos debido a que una de las vías propuestas para la producción de parafinas es a través de un intermediario olefínico. Preferiblemente, la concentración de olefina en el destilado derivado Fischer-Tropsch es de menos de 10% en volumen, preferiblemente menos de 5% en volumen, incluso más preferiblemente menos de 1.0% en volumen (ASTM D 2710). No obstante, la concentración de olefina y del compuesto oxigenado es relativamente baja, y esencialmente nula después del tratamiento por uno cualquiera de los pasos de tratamiento de hidrógeno antes mencionados.

Los destilados derivados Fischer-Tropsch que pueden ser utilizados en las mezclas de esta invención incluyen destilados recuperados del reactor Fischer-Tropsch, hidrotratados o no, o sea, tratamientos de hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado incluyendo pero no limitado a uno o más de hidrotratamiento, hidroisomerización, desparafinado e hidrocrqueo, así como destilados recuperados del fraccionamiento del producto de cera del reactor Fischer-Tropsch, hidrotratados o no.

Una descripción más detallada de los combustibles Fischer-Tropsch preferidos utilizados es dada a continuación. Gas de síntesis, hidrógeno y monóxido de carbono en una proporción adecuada son alimentados al reactor Fischer-Tropsch, preferiblemente un reactor de lodos y el producto es recuperado como fracciones de 371°C+ (700°F+) y 371°C- (700°F-) respectivamente. La fracción más ligera pasa a través de un separador caliente y las fracciones de 260-371°C (500-700°F) y 260°C- (500°F-) son recuperadas. El material de 260°C- (500°F-) pasa a través de un separador frío desde el que son recuperados gases C₄. Una fracción C₅-260°C (C₅-500°F) es recuperada y es combinada con la fracción 260-371°C (500-700°F). Al menos una porción y preferiblemente la mayoría, más preferiblemente esencialmente toda esta fracción C₅-371°C (C₅-700°F) es mezclada con el producto hidroisomerizado.

ES 2 266 194 T3

La fracción más pesada, por ejemplo, de 371°C+ (700°F+) es enviada a la unidad de hidroisomerización que está ejecutando el 50% de conversión por paso y el 100% de reciclaje del material de 371°C+ (700°F+) para la entrada de la unidad de hidroisomerización. Las condiciones típicas amplias y preferidas para la unidad del proceso de hidroisomerización son mostradas en la tabla que aparece a continuación:

Condición	Rango Amplio	Rango Preferido
Temperatura, °C (°F)	149-426 (300-800)	288-399 (550-750)
Presión total, kPag (psig)	0-253, 250 (0-2500)	30,390-121560 (300-1200)
Tasa de tratamiento hidrógeno m ³ /m ³ (SCF/B)	89-890 (500-5000)	356-712 (2000-4000)
Tasa de consumo de hidrógeno m ³ /m ³ (SCF/B)	8.9-89 (50-5000)	17.8-53.4 (100-300)

Aunque muchos catalizadores de hidroisomerización o hidrocrackeo selectivo pueden ser satisfactorios para este paso, algunos catalizadores tienen mejor rendimiento que otros y son preferidos. Por ejemplo, los catalizadores que contienen un metal noble soportado del Grupo VIII, por ejemplo, platino o paladio, son útiles por ser catalizadores que contienen uno o más metales base del Grupo VIII, por ejemplo, níquel, cobalto, en cantidades de alrededor de 0.5-20% en peso los cuales también pueden incluir o no un metal del Grupo VI, por ejemplo, molibdeno, en cantidades de alrededor de 1-20% en peso. Los Grupos de metal referidos en este documento son aquellos encontrados en la Tabla Periódica de Elementos de Sargent-Welch, copyright 1968. El soporte de los metales puede ser cualquier zeolita u óxido refractario o mezclas de los mismos. Los soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, fosfatos de sílice-alúmina, titanio, zirconio, vanadio y otros óxidos de los Grupos III, IV, VA o VI, así como tamices Y, tales como tamices Y ultraestables. Los soportes preferidos incluyen alúmina y sílice-alúmina donde la concentración de sílice de todo el soporte es de menos de alrededor de 50% en peso, preferiblemente menos de alrededor de 35% en peso.

Un catalizador preferido tiene un área de superficie en el rango de alrededor de 180-400 m²/gm, preferiblemente 230-350 m²/gm, y un volumen de poro de 0.3 a 1.0 ml/gm, preferiblemente 0.35 a 0.75 ml/g, una densidad por unidad de volumen de alrededor de 0.5-1.0 g/ml, y una resistencia lateral a la trituración de alrededor 0.8 a 3.5 kg/mm.

Los catalizadores preferidos comprenden un metal no noble del Grupo VIII, por ejemplo, hierro, níquel, conjuntamente con un metal del Grupo IB, por ejemplo, cobre, soportado sobre un soporte ácido. El soporte es preferiblemente una sílice-alúmina amorfa donde la sílice está presente en cantidades de menos de alrededor de 30% en peso, preferiblemente 5-30% en peso, más preferiblemente 1-20% en peso. También, el soporte puede contener pequeñas cantidades, por ejemplo, 20-30% en peso de un aglutinante, por ejemplo alúmina, sílice, óxidos de metal del Grupo IVA y varios tipos de arcillas, magnesia, etc., preferiblemente alúmina. El catalizador es preparado mediante coimpregnación de los metales de soluciones en el soporte, secado a 100-150°C, y calcinación en aire a 200-500°C.

El metal del Grupo VIII está presente en cantidades de alrededor de 15% en peso o menos, preferiblemente 1-12% en peso, mientras el metal del Grupo IB está presente usualmente en cantidades menores, por ejemplo, una proporción de 1:2 a alrededor de 1:20 con respecto al metal del Grupo VIII. A continuación es mostrado un catalizador típico:

Ni, % en peso	2.5-3.5
Cu, % en peso	0.25-0.35
Al ₂ O ₃ - SiO ₂	65-75
Al ₂ O ₃ (aglutinante)	25-35
Área de superficie, m ² /g	290-325
Volumen de poro total (Hg), ml/g	0.35-0.45
Densidad aparente compactada, g/ml	0.58-0.68

La conversión de 371°C+ (700°F+) a 371°C- (700°F-) en la unidad de hidroisomerización está en el rango de alrededor de 20-80%, preferiblemente 20-50%, más preferiblemente alrededor de 30-50%. Durante la hidroisomerización esencialmente todas las olefinas y materiales que contienen oxígeno son hidrogenados.

El producto de la hidroisomerización recuperado y la corriente C₅-371°C (C₅-700°F) son mezclados. La corriente mezclada es fraccionada en una torre, desde la cual 371°C+ (700°F+) es, opcionalmente, reciclada, C₅- es recuperado y un destilado limpio que ebulle en el rango de 121-371°C (250-700°F) es recuperado.

ES 2 266 194 T3

Los compuestos oxigenados están contenidos esencialmente, por ejemplo, $\geq 95\%$ de los compuestos oxigenados, en la fracción más ligera, por ejemplo, la fracción de 371°C- (700°F-). Además, la concentración de olefina de la fracción más ligera es suficientemente baja como para que la recuperación de la olefina no sea necesaria; y es evitado el tratamiento posterior de la fracción para las olefinas.

El proceso Fischer-Tropsch preferido es uno que utiliza un catalizador sin desplazamiento (es decir, no tiene capacidad de desplazamiento del gas de agua), tal como cobalto o rutenio o mezclas de los mismos, preferiblemente cobalto, y preferiblemente un cobalto promovido, el promotor siendo zirconio o renio, preferiblemente renio. Tales catalizadores son bien conocidos y un catalizador preferido es descrito en la Patente U.S. No. 4,568,663 así como en la Patente Europea 0 266 898. La proporción hidrógeno:CO en el proceso es al menos alrededor de 1.7, preferiblemente al menos alrededor de 1.75, más preferiblemente 1.75 a 2.5.

A modo de comparación, fueron preparados dos combustibles Fischer-Tropsch “limpios”; Combustible A y Combustible B. El Combustible A es un destilado que ebulle en el rango de 121-371°C (250-700°F). El Combustible B comprende solamente el hidroisomerado, que ebulle en el rango de 160-371°C (320-700°F) recuperado inmediatamente después de pasar por la unidad de hidroisomerización y antes de ser mezclado. Las características de los Combustibles A y B son detalladas en la Tabla 1 a continuación.

Los siguientes procedimientos de prueba fueron aplicados para determinar las características de cada uno de los combustibles utilizados en las siguientes comparaciones y ejemplos. Los niveles de cetano son representativos del número de cetano y fueron calculados utilizando el método D-613 de la ASTM para el Número de Cetano del Combustible Diesel. Los niveles de azufre fueron analizados mediante espectrometría de fluorescencia por rayos x como se describe en ASTM D-2622. La densidad fue determinada utilizando el método de prueba D-4052 de la ASTM. Los niveles de compuestos aromáticos y poliaromáticos fueron determinados utilizando IP-391. El nitrógeno puede ser medido mediante combustión oxidativa de jeringa/entrada con detección por quimioluminiscencia como se describe en ASTM D4629 y el porcentaje en peso de las parafinas puede ser medido como se describe en ASTM D5292. Las concentraciones enumeradas como “0” corresponden a concentraciones por debajo de los límites detectables de las técnicas analíticas detalladas anteriormente. En las reivindicaciones que aparecen más adelante, a menos que sea especificado otro método de prueba, serán aplicables los métodos de prueba anteriores en la determinación del cetano, el azufre y los compuestos aromáticos y poliaromáticos respectivamente.

TABLA 1

Combustibles Fischer-Tropsch “limpios”

Propiedad	Combustible A	Combustible B
Rango de ebullición	121-371°C (250-700°F)	160-371°C (320-700°F)
Número de cetano	79.1	74
Comp. Aromáticos	0	0
Comp. Poliaromáticos	0	0
Azufre	0	0
Densidad	0.7754	0.7830

Los diesel Fischer-Tropsch “limpios” y las mezclas de esta invención fueron comparados con combustibles diesel típicos conocidos en el arte (combustibles base) y los resultados producidos basados en los datos de la prueba de emisión. Los siguientes resultados demuestran que la mezcla de la invención de los solicitantes puede lograr niveles de emisiones equivalentes o superiores a los combustibles base conteniendo mayores niveles de compuestos aromáticos y poliaromáticos.

Las propiedades de los combustibles base convencionales, derivados del petróleo utilizados para la comparación, en este caso un combustible diesel norteamericano bajo en azufre No. 2-D “promedio”; ASTM D975-98b (Combustible D), un combustible diesel certificado por CARB (Combustible E) y un combustible diesel bajo en azufre Europeo típico; LSADO (Combustible F) son mostradas en la Tabla 2. Las características del combustible fueron determinadas utilizando los métodos estándar de la ASTM para cada propiedad del combustible.

ES 2 266 194 T3

TABLA 2

Combustibles base

Propiedad	Combustible D	Combustible E	Combustible F
Rango de ebullición	191-344°C (376-651°F)	210-344°C (410-652°F)	175-359°C (347-678°F)
Número de cetano	45.5	50.2	51.1
Comp. Aromáticos (% en peso)	31.9	8.7	29.2
Comp. Poliaromáticos (% en peso)	*	0.3	9.2
Azufre (% en peso)	0.033	0.0345	0.14
Densidad	0.8447	0.8419	0.8511

* División compuesto poliaromático/aromático no medida en el estudio SwRI

El término “materiales craqueados” como es utilizado aquí, y en las reivindicaciones, se refiere al producto de la fracción destilada de cualquier proceso, térmico o catalítico, el cual produce materiales craqueados que ebulen en o ligeramente por encima del rango del combustible diesel típico, preferiblemente 121-427°C (250-800°F), incluso más preferiblemente 232-371°C (450-700°F). Por ejemplo, craqueo catalítico del fluido, craqueo térmico y reducción de la viscosidad o mezclas de los mismos. Los materiales craqueados son materiales que no pueden ser calificados combustible diesel de la especificación cuando son usados “limpios” (debido a cualquiera de lo siguiente: alto nivel de azufre, densidad y/o nivel de compuesto aromático y bajo cetano) para fabricar un combustible con propiedades capaces de cumplir las actuales especificaciones para el combustible diesel. Sin embargo, los materiales craqueados pueden ser preparados mediante métodos conocidos, o sea, desulfurización de combustible diesel, para reducir el contenido de azufre, si tal reducción de azufre es necesaria o deseada. El Combustible G es un aceite ligero de ciclo catalítico. El Combustible H es un aceite de calentamiento catalítico pesado. Las propiedades de los materiales craqueados usados dentro de la mezcla comparativa de los solicitantes son detalladas a continuación en la Tabla 3. La división compuesto Aromático/Poliaromático fue determinada usando IP-391.

TABLA 3

Materiales craqueados

Propiedad	Combustible G	Combustible H
Rango de ebullición	120-420°C (249-788°F)	183-385°C (361-725°F)
Número de cetano	33.7	alrededor de 27
Comp. Aromáticos (% en peso)	54.4	70.2
Comp. Poliaromáticos (% en peso)	25.4	40.7
Azufre (% en peso)	0.066	0.27
Densidad	0.8922	0.9287

Varias mezclas que simulan un combustible diesel convencional fueron preparadas usando los combustibles Fischer-Tropsch representados en la Tabla 1 y los materiales craqueados representados en la Tabla 3. Las propiedades de las mezclas convencionales simuladas usadas para la comparación son detalladas a continuación y en la Tabla 4. Preferiblemente, el combustible mezclado contiene menos de 500 wppm de azufre, aún más preferiblemente menos de 200 wppm de azufre. Los valores de compuestos aromáticos y poliaromáticos contenidos en las mezclas fueron determinados multiplicando el contenido conocido de compuestos poliaromáticos y aromáticos en cada material craqueado por el contenido porcentual de cada material craqueado dentro de las mezclas específicas.

ES 2 266 194 T3

Combustible (X) 50% Combustible A + 50% Combustible G

Combustible (Y) 57% Combustible B + 43% Combustible H

Combustible (Z) 52% Combustible B + 48% Combustible H

TABLA 4

Mezclas

Propiedad	Combustible X	Combustible Y	Combustible Z
Rango de ebullición	121-371°C (250-700°F)	121-371°C (250-700°F)	174-371°C (345-700°F)
Número de cetano	56.3	51	48.2
Comp. Aromáticos (% en peso)	27.2	32.1	36.9
Comp. Poliaromáticos (% en peso)	12.7	17.5	21.2
Azufre (% en peso)	0.033	0.14	0.15
Densidad	0.8285	0.838	0.8511

Resultados de la prueba en motor

A) Los combustibles fueron evaluados en un “banco de prueba” aprobado por CARB, identificado como un prototipo del Motor Diesel Pesado Serie 60 de 1991 de la Detroit Diesel Corporation. Las características importantes del motor son dadas en la Tabla 5. El motor, instalado en una celda de prueba transitoria, tenía una potencia nominal estimada de 246.10^3 W (330 hp) a 1800 rpm, y fue diseñado para usar un enfriador intermedio aire a aire; sin embargo, para el trabajo de prueba del dinamómetro, fue usado un enfriador intermedio de celda de prueba con un intercambiador de calor agua a aire. No fue requerido un enfriamiento auxiliar del motor.

TABLA 5

Características del Prototipo del Motor Diesel Pesado Serie 60 DDC de 1991

Configuración y Desplazamiento del Motor	6 Cilindros, 11.1 L, 130 mm. de Calibre x 130 mm de Recorrido
Aspiración	Sobrealimentado, Post-enfriado (aire a aire)
Controles de Emisión	Gestión Electrónica de la Inyección de Combustible y la sincronización (DDEC-II)
Potencia estimada	246.10^3 W (330 hp) a 1800 rpm con 48.9 kg/hr (108 lb/hr) de Combustible
Momento de torsión pico	1272 Nm (1270 lbf.ft) a 1200 rpm con 41.8 kg/hr (93 lb./hr) de Combustible
Inyección	Inyectores de Unidad Controlados Electrónicamente, de Inyección Directa.

Restricciones máximas

Escape	7.4 cm (2.9 pulg.) Hg en condiciones estimadas
Admisión	50.8 cm (20 pulg.) H ₂ O en condiciones estimadas
Velocidad de marcha en baja	600 rpm.

ES 2 266 194 T3

Las emisiones reguladas fueron medidas durante los ciclos transitorios de arranque en caliente. Las técnicas de muestreo estaban basadas en los procedimientos de prueba de emisiones transitorias especificados por la EPA en CPR 40, Parte 86, Subparte N para fines reguladores de las emisiones. Fueron medidas las emisiones de hidrocarburo (HC), monóxido de carbono (CO), óxido nitroso (NOx) y materia en partícula (PM).

La Tabla 6 a continuación muestra los resultados de la prueba reportando los datos como % de incremento (positivo) o % de decrecimiento (negativo) para cada tipo de emisiones en relación con el combustible diesel base bajo en azufre norteamericano No. 2-D (Combustible D). Los datos revelan emisiones significativamente más bajas con la mezcla de los solicitantes, Combustible X, que las observadas con el Combustible D base. En particular, la mezcla de los solicitantes produjo emisiones con un 38% de decrecimiento en los hidrocarburos, 30% de decrecimiento en el monóxido de carbono, 4.1% de decrecimiento en los óxidos nitrosos y 0.9% de decrecimiento en materias en partícula en comparación con el Combustible D, el combustible diesel norteamericano.

Comparando la mezcla de los solicitantes, Combustible X con el diesel de California, Combustible E, descubrimos que los resultados de las emisiones son muy similares con ligeras ventajas en las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono para el Combustible X y ligeras desventajas en NOx y PM. El Combustible A, el Fischer-Tropsch "limpio" demostró las menores emisiones en comparación con los otros combustibles.

TABLA 6

Combustible	HC	CO	NOx	PM
A: Combustible Fischer-Tropsch	-41	-47	-9.2	-31
E: California	-34	-17	-7.3	-7.7
X: mezcla F-T/material craqueado (A+G)	-38	-30	-4.1	-0.9

Estos datos demuestran que podemos lograr emisiones equivalentes a un Diesel de CARB con 18% más de compuestos aromáticos y 9% más de compuestos poliaromáticos presentes dentro de la mezcla de los solicitantes que los contenidos en el Diesel de CARB. Además, las emisiones de la mezcla de los solicitantes son muy superiores que las de un combustible diesel norteamericano No. 2-D bajo en azufre estándar comparable (Combustible D) debido al hecho que la mezcla tiene niveles similares de compuestos aromáticos y azufre a los contenidos en el diesel norteamericano.

B) Un vehículo Diesel Ligero fue utilizado para comparar el Combustible A, el Combustible Y y el Combustible Z con el combustible base, Combustible F. Las pruebas de las emisiones resultantes fueron realizadas en un auto de pasajeros diesel VW Jetta de Inyección Directa (IDI) utilizando el ciclo de prueba Europeo ECE-EUDC para determinar el nivel máximo de compuestos aromáticos y poliaromáticos que pudiera ser incorporado en un combustible Fischer-Tropsch mediante la adición de los materiales craqueados de la Tabla 3, mientras sigue produciendo emisiones equivalentes a las del Diesel Europeo base, Combustible F.

El ciclo de prueba del Europeo Ligero es realizado en dos partes:

ECE: este ciclo urbano representa condiciones de conducción dentro de la ciudad luego de un arranque en frío con una velocidad máxima de 50 km/h, y

EUDC: el ciclo de conducción extraurbano es típico de un comportamiento de conducción en una carretera suburbana y abierta e incluye velocidades de hasta 120 km/h. Los datos están basados en las emisiones combinadas de los ciclos ECE y EUDC expresadas en g/km. Ver el documento 961073 de la SAE; Programa Europeo sobre Emisiones, Combustibles y Tecnologías del Motor (EPEFE) - Estudio de Diesel Ligero, P. Gadd, K.P. Schindler, D. Hall y el documento 961068 de SAE; Programa Europeo sobre Emisiones, Combustibles y Tecnologías del Motor (EPEFE)- Procedimientos de Prueba de Vehículos y Motores, J.J. Stein, N.G. Elliot, J.P. Pochic.

La Tabla 7 a continuación indica las emisiones comparativas de los Combustibles A, Y y Z en relación con el combustible base, Combustible F. Los resultados numéricos de la prueba reportando los datos representan el % de incremento (positivo) o el % de decrecimiento (negativo) en emisiones absolutas en relación con las emisiones producidas por el combustible base, Combustible F.

ES 2 266 194 T3

TABLA 7

Combustible	HC	CO	NOx	PM
A: Combustible Fischer-Tropsch	-73%	-4%	-54%	-63%
Y: Mezcla 121-371°C (250-700°F)	-1%	-5%	-4%	-3%
X: Mezcla 174-371°C (345-700°F)	18%	2%	3%	14%

El análisis de los datos revela que el Combustible Y, que contiene 32.1% y 17.5% de compuestos aromáticos y poliaromáticos respectivamente, tuvo emisiones estadísticamente equivalentes en comparación con el Combustible F, que contiene solamente 9.2% de compuestos poliaromáticos, con la excepción de una reducción ligeramente superior de NOx para el Combustible Y. En particular, el Combustible Y demostró un 1% de decrecimiento en el HC, 5% de decrecimiento en el NOx, 4% de decrecimiento en el CO y un 3% de decrecimiento en PM. El Combustible Z, que contiene 36.9% y 21.2% de compuestos aromáticos y poliaromáticos respectivamente, produjo emisiones ligeramente inferiores en comparación con el Combustible F. En este sentido, tanto el Combustible Y como el Combustible Z tuvieron un contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos substancialmente mayor que el del Combustible F (29.2% de contenido de compuestos aromáticos y 9.2% de poliaromáticos) mientras continúa produciendo resultados de emisiones comparables o superiores.

Así, los datos demuestran que los solicitantes pueden incorporar mayores concentraciones de compuestos poliaromáticos en las mezclas “mancuerna” de material craqueado/Fischer-Tropsch manteniendo emisiones equivalentes en comparación con los combustibles base utilizados en el estudio. La cantidad máxima de compuestos poliaromáticos es de alrededor de 20% de la mezcla o alrededor de dos veces el nivel contenido en el combustible base comparable. El contenido total de compuesto aromático también puede ser de alrededor de 10-20% mayor que el del combustible base, o sea, hasta 25-35% de contenido de compuesto aromático en la mezcla. Este incremento en el contenido de compuestos aromáticos y poliaromáticos es logrado manteniendo una coincidencia aproximada en otras propiedades y produciendo un combustible que cumple las especificaciones actuales para el diesel.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un combustible para la combustión en la operación de un motor diesel para producir emisiones bajas **caracterizado** porque el combustible comprende una mezcla de:

(a) un destilado de hidrocarburo que ebulle en el rango de 121-371°C (250-700°F) derivado de un proceso Fischer-Tropsch, y

(b) un material craqueado que ebulle en el rango de 121-427°C (250-800°F) y que contiene

≥ 30% en peso de compuestos aromáticos

≥ 20% en peso de compuestos poliaromáticos

y el combustible mezclado contiene 10-35% en peso de compuestos aromáticos y 1-20% en peso de compuestos poliaromáticos.

2. El uso de la reivindicación 1 donde el destilado derivado Fischer-Tropsch contiene:

al menos 90% en peso de parafinas

≤ 50 wppm (peso) de azufre, nitrógeno

< 1.0% en peso de compuestos aromáticos.

3. El uso de la reivindicación 1 donde el destilado derivado Fischer-Tropsch contiene:

al menos 95% en peso de parafinas

< 0.5% en peso de compuestos aromáticos.

4. El uso de la reivindicación 1 donde el destilado derivado Fischer-Tropsch contiene:

al menos 99% en peso de parafinas

< 0.1% en peso de compuestos aromáticos.

5. El uso de la reivindicación 1 donde el combustible mezclado contiene menos de 500 wppm de azufre.

6. El uso de la reivindicación 1 donde el combustible mezclado contiene menos de 200 wppm de azufre.

7. El uso de la reivindicación 1 donde el destilado Fischer-Tropsch comprende al menos 5% en volumen del combustible diesel mezclado.

8. El uso de la reivindicación 1 donde el destilado Fischer-Tropsch comprende al menos 20% en volumen del combustible diesel mezclado.

9. El uso de la reivindicación 1 donde el destilado Fischer-Tropsch comprende al menos 40% en volumen del combustible diesel mezclado.

10. El uso de la reivindicación 1 donde el proceso Fischer-Tropsch es un proceso Fischer-Tropsch sin desplazamiento.

11. El uso de la reivindicación 10 donde el catalizador Fischer-Tropsch sin desplazamiento comprende cobalto.

12. El uso de la reivindicación 11 donde el catalizador Fischer-Tropsch sin desplazamiento es un catalizador de cobalto soportado.

13. El uso de la reivindicación 1 donde el destilado Fischer-Tropsch ebulle en el rango de 160-371°C (320-700°F).

14. Un proceso para la producción de emisiones bajas al operar un motor diesel que comprende la combustión de un combustible mezclado con oxígeno o un gas que contiene oxígeno donde el combustible mezclado comprende un destilado de hidrocarburo que ebulle en el rango de 121-371°C (250-700°F) derivado de un proceso Fischer-Tropsch, y un material craqueado que ebulle en el rango de 121-427°C (250-800°F) y que contiene ≥ 30% en peso de compuestos aromáticos y ≥ 20% en peso de compuestos poliaromáticos, el combustible mezclado conteniendo además 10-35% en peso de compuestos aromáticos y 1-20% en peso de compuestos poliaromáticos.

FIGURA 1

