

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902073639A1

Publication Date

20140131

Applicant

ENI S.P.A.

Title

COMPOSIZIONI UTILI COME CARBURANTI COMPRENDENTI DERIVATI
DELLA GLICERINA

COMPOSIZIONI UTILI COME CARBURANTI COMPRENDENTI DERIVATI DELLA GLICERINA

*** **

La presente invenzione riguarda una composizione comprendente una miscela
5 idrocarburica e uno o più derivati idrofobici della glicerina. La suddetta
composizione può essere vantaggiosamente utilizzata come carburante per
motori diesel e a benzina. La presente invenzione riguarda altresì l'uso di detti
derivati idrofobici della glicerina come componente per carburanti.

E' noto che le emissioni prodotte dalla combustione di carburanti di origine
10 fossile contenenti anidride carbonica (CO_2), monossido di carbonio (CO), ossidi
di azoto (NO_x), ossidi di zolfo (SO_x), idrocarburi incombusti (HC), composti
organici volatili e particolato (PM), sono causa di problemi ambientali quali, ad
esempio, la produzione di ozono, l'effetto serra (nel caso degli ossidi di azoto e
di carbonio), le piogge acide (nel caso degli ossidi di zolfo e di azoto).

15 Negli ultimi anni, l'aumento del costo del petrolio greggio ed una maturata
coscienza verso i problemi ambientali sopra esposti, hanno rafforzato l'esigenza
di individuare fonti energetiche alternative, biodegradabili e rinnovabili.

Di conseguenza, la progressiva sostituzione di carburanti derivanti da fonti
energetiche fossili quali, ad esempio, carbone, petrolio, gas naturale, con
20 carburanti derivanti da fonti energetiche alternative, quali, ad esempio, oli
vegetali, grassi animali, biomasse, alghe, sta diventando, a livello mondiale, di
interesse sempre maggiore e sforzi sono quindi stati fatti nell'arte allo scopo di
ottenere nuovi carburanti da fonti energetiche rinnovabili.

Un composto ossigenato, ottenibile anche da fonti rinnovabili, comunemente
25 addizionato ai carburanti è l'etanolo, che però presenta il difetto di essere
miscibile con l'acqua, igroscopico, e immiscibile con il gasolio in un ampio
intervallo di temperatura: si può avere quindi separazione di fase e le miscele
ottenute sono instabili come descritto, ad esempio, da Lapuerta e altri
nell'articolo "Stability of diesel-bioethanol blends for use in diesel engines",
30 pubblicato in "Fuel" (2007), Vol. 86, pg. 1351-1357. Un altro alcol, ottenibile
anche da fonti rinnovabili, utilizzabile come componente da aggiungere ai

carburanti è il butanolo, che presenta una miscibilità con il gasolio migliore rispetto a quella del etanolo: tuttavia, essa non risulta ancora soddisfacente. Infatti, a bassa temperatura, le miscele butanolo-gasolio risultano non omogenee. Un ulteriore problema legato all'utilizzo di detti alcoli è il basso numero di cetano della miscela alcool-gasolio che causa un elevato ritardo di accensione nei motori diesel a compressione interna.

E' anche noto l'utilizzo di biodiesel e di oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)] tal quali, o in miscela con gasolio, così come di miscele di gasolio comprendenti alcoli di origine biologica. Il biodiesel generalmente comprende una miscela di esteri alchilici di acidi grassi, in particolare una miscela di esteri metilici di acidi grassi ["fatty acid methyl esters" (FAME)] e può essere prodotto a partire da materie prime di origine naturale contenenti trigliceridi (generalmente triesteri della glicerina con acidi grassi a catena alchilica lunga). Dette materie prime tal quali, oppure i trigliceridi ottenuti dopo aver sottoposto dette materie prime a separazione, vengono sottoposte/i ad un processo di transesterificazione in presenza di un alcool, in particolare di metanolo, e di un catalizzatore, così da ottenere detti esteri alchilici di acidi grassi, in particolare detti esteri metilici di acidi grassi ["fatty acid methyl esters" (FAME)].

Tuttavia, l'utilizzo di detti esteri metilici degli acidi grassi (FAME) tal quali, o in miscela con gasolio, presenta alcuni problemi relativamente alla stabilità all'ossidazione ed inoltre durante la sintesi del FAME si ha la formazione, come sottoprodotto, della glicerina (circa il 10% in peso) il cui utilizzo è un aspetto importante per la valorizzazione del processo di produzione del biodiesel.

E' anche noto l'utilizzo di "hydrotreated vegetable oils" (HVO), chiamati anche "green diesel", che vengono prodotti per idrogenazione/deossigenazione di un materiale derivante da fonti rinnovabili quali, ad esempio, olio di soia, olio di colza, olio di mais, olio di girasole, comprendente trigliceridi ed acidi grassi liberi, in presenza di idrogeno e di un catalizzatore come descritto, ad esempio, da Holmgren J. e altri nell'articolo "New developments in renewable fuels offer more choices", pubblicato in "Hydrocarbon Processing", Settembre 2007, pg. 67-

71. In detto articolo vengono evidenziate le migliori caratteristiche di detti “hydrotreated vegetable oils” (HVO), rispetto agli esteri metilici degli acidi grassi (FAME), in particolare, in termini di migliore stabilità all’ossidazione e di migliori proprietà a freddo. Inoltre, detti “hydrotreated vegetable oils” (HVO) non presentano il problema delle maggiori emissioni di ossidi di azoto (NO_x). Tuttavia, a causa della mancanza di atomi di ossigeno in detti “hydrotreated vegetable oils” (HVO), il loro utilizzo in motori diesel in miscela con gasolio in quantità inferiore al 5% in volume rispetto al volume totale di detta miscela, non apporta sensibili benefici per quanto riguarda le emissioni di particolato (PM).

10 E’ quindi sentita la necessità di trovare nuove composizioni utili come carburanti in cui vi sia una componente derivante da fonti energetiche rinnovabili. Ed è altresì sentita la necessità di sfruttare la glicerina, il cui mercato è attualmente saturo, come materiale di partenza per ottenere composti di origine biologica che possano fornire elevate prestazioni come componenti di carburanti.

15 Attualmente uno dei possibili impieghi della glicerina è quello di farla reagire mediante una reazione di eterificazione con olefine a dare i corrispondenti eteri, utili come componenti ossigenati per benzina e diesel. L’olefina utilizzata principalmente ed oggetto di numerosi brevetti è l’isobutene. La reazione con l’isobutene porta alla formazione di eteri ter-butilici della glicerina, di cui il più

20 interessante è il di-ter-butil etere. In detti eteri però la componente biologica è nettamente minoritaria essendo costituiti da due, o meglio tre, molecola di isobutene per molecola di glicerina: conseguentemente il loro contributo al raggiungimento della quota di origine biologica non è sufficientemente elevato.

In US2007/0283619 viene descritto un processo per la produzione di biocarburanti mediante la trasformazione di trigliceridi in almeno due famiglie di biocarburanti

25 contenenti monoesteri di acidi grassi ed eteri o acetali, solubili, della glicerina. Detti eteri e acetali dell’arte nota presentano però elevata affinità all’acqua e bassa miscibilità con la fase idrocarburica: questa è una grave limitazione per l’utilizzo come componente di carburanti in quanto quantità non trascurabili di acqua si

30 possono sciogliere nella miscela di carburanti che contiene detti acetali, con gravi danni al motore dell’autoveicolo a causa di fenomeni di corrosione. Inoltre la

presenza nelle benzine di sostanze miscibili con acqua porta alla formazione di formaldeide, sostanza cancerogena, nelle emissioni (B. Strus et al., Fuel 87 (2008), 957-963, ELSEVIER) .

La Richiedente ha ora trovato che l'aggiunta di particolari derivati idrofobici
 5 dalla glicerina permette di ottenere una composizione che può essere vantaggiosamente utilizzata come carburante, in particolare come carburante per motori sia diesel che benzina.

Sono quindi un oggetto della presente invenzione composizioni utili come carburanti, o come componenti di carburanti, contenenti :

- 10 - almeno una miscela idrocarburica
- almeno un composto di formula (I)



dove

- 15 R è un alchile $\text{C}_1\text{-C}_8$, lineare o ramificato

X è scelto tra H e $\text{OCH(CH}_2\text{OR)}$ e Y è CH_2OR

oppure

X e Y insieme corrispondono al sostituito $=\text{CH-OR}$.

- Preferibilmente R è scelto tra CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} . Più
 20 preferibilmente R può essere scelto tra etile, n-propile, iso-propile, n-butile, isobutile, sec-butile, ter-butile, 3-metil-1-butile e 2-metil-1-butile. E' un aspetto particolarmente preferito che R sia etile o n-butile.

La composizione della presente invenzione può quindi contenere uno o più dei seguenti derivati della glicerina, dove R ha i significati sopra descritti :

- 25 $\text{RO-CH=CH-CH}_2\text{-OR} \quad (\text{Ia})$
- $\text{RO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OR} \quad (\text{Ib})$
- $(\text{RO-CH}_2)_2\text{CH-O-CH(CH}_2\text{-OR)}_2 \quad (\text{Ic})$

- I derivati della glicerina di formula (I) forniscono elevate prestazioni come componenti di carburanti superando i problemi degli eteri della glicerina noti
 30 riguardanti la loro elevata affinità con l'acqua e bassa affinità con la restante componente idrocarburica del carburante. I composti di formula (I) possiedono

elevate caratteristiche come numero di ottano (o di cetano), elevato potere calorifico, completa miscibilità con la fase idrocarburica e bassissima affinità con la fase acquosa, non sono quindi igroscopici e riducono pertanto i problemi legati alla miscibilità e alla corrosione delle parti del motore dovuta alla presenza di tracce di acqua. I composti di formula (I), singolarmente o in miscela tra loro, possono quindi essere vantaggiosamente impiegati come componenti per carburante, in particolare gasolio, specialmente ad uso autotrazione, e come additivi per benzina, e la loro aggiunta a gasolio o benzina permette, tra l'altro, di diminuire in maniera significativa le emissioni di particolato. La composizione che li contiene risulta meno sensibile alla presenza di acqua e conseguentemente diminuiscono fortemente i fenomeni di corrosione nei motori. L'aggiunta dei composti di formula (I) non ha inoltre alcuna influenza negativa sulle caratteristiche del gasolio di partenza quali, ad esempio, le proprietà a freddo, il punto di intorbidimento ["cloud point" (CP)] e il punto di intasamento del filtro ["cold filter plugging point" (CFPP)], né influisce negativamente sulle caratteristiche di demulsività e sulle proprietà lubrificanti ("lubricity") della composizione, né influisce in modo negativo sulla stabilità all'ossidazione del gasolio di partenza.

In particolare i composti di formula (Ic) sono nuovi e sono un particolare aspetto della presente invenzione.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detti composti di formula (I) possono essere presenti in detta composizione in quantità compresa tra lo 0.5 % in volume ed il 15 % in volume, preferibilmente compresa tra il 1% in volume ed il 10 % in volume, rispetto al volume totale di detta composizione, dove dette quantità, quando sono presenti almeno due composti di formula (I), sono riferite alla somma dei loro volumi.

Allo scopo della presente invenzione può essere utilizzata qualsiasi miscela idrocarburica utilizzabile come carburante. In particolare la miscela idrocarburica può essere scelta tra gasolio, benzina, biodiesel, green diesel, e loro miscele.

In particolare, detto gasolio può essere scelto sia tra i gasoli che rientrano nelle specifiche del gasolio per autotrazione secondo la norma EN 590:2009, sia tra i

gasoli che non rientrano in dette specifiche. Generalmente, il gasolio è una miscela contenente idrocarburi quali, ad esempio, paraffine, idrocarburi aromatici e nafteni, aventi, tipicamente, da 9 a 30 atomi di carbonio. Generalmente, la temperatura di distillazione del gasolio è compresa tra 160°C e 450°C. In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto gasolio può avere una densità, a 15°C, determinata secondo la norma EN ISO 12185:1996/C1:2001, compresa tra 780 kg/m³ e 845 kg/m³, preferibilmente compresa tra 800 kg/m³ e 840 kg/m³. In accordo con una ulteriore forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto gasolio può avere un punto di infiammabilità, determinato secondo la norma EN ISO 2719:2002, maggiore o uguale a 55°C, preferibilmente maggiore o uguale a 65°C. Secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto gasolio può avere un numero di cetano, determinato secondo la norma EN ISO 5165:1998, o la norma ASTM D6890:2008, maggiore o uguale a 47, preferibilmente maggiore o uguale a 51.

Gasoli ben utilizzabili nelle composizioni della presente invenzione possono quindi essere tutti quelli noti e possono anche derivare dalla miscelazione di tagli diesel di diversa origine e composizione. Preferibilmente il contenuto di zolfo di questi tagli diesel è compreso tra 2000 e 50 mg/kg, e ancor più preferibilmente tra 50 e 3 mg/kg.

Tipici tagli diesel possono essere i distillati medi, preferibilmente aventi un punto di ebollizione compreso tra 180 e 380 °C. Esempi di questi tagli possono essere gasoli da distillazione primaria, gasoli da distillazione sotto vuoto, e da cracking termico o catalitico, come ad esempio il taglio gasolio desolforato proveniente da cracking catalitico a letto fluido (light cycle oil (LCO)), i carburanti da un processo Fischer-Tropsch o di origine sintetica. Sono ben utilizzabili anche tagli ottenuti da questi dopo trattamento di idrogenazione.

Nel caso in cui la miscela idrocarburica sia una benzina risultano ben utilizzabili le benzine caratterizzate da una T95 (ASTM D86) non superiore a 250 °C, preferibilmente non superiore a 240 °C, dove con T95 si intende la temperatura a cui distilla il 95 % in volume di benzina. Preferibilmente vengono utilizzate

benzine con T95 inferiore a 250 °C, in particolare inferiore a 240 °C , aventi una densità compresa tra 855 e 910 kg/m³. Benzine ben utilizzabili sono quelle derivanti da processi catalitici, preferibilmente derivanti da processi di cracking catalitico a letto fluido (FCC), da processi di reforming, e loro miscele. In particolare sono quindi utilizzate benzine HCN, ossia benzine pesanti (punto di ebollizione iniziale 150 °C) da FCC tal quali o desolforate, e benzine denominate Heavy reformat, ossia benzine pesanti (punto di ebollizione iniziale 150 °C) da reforming, o loro miscele.

Preferibilmente il contenuto di zolfo di questi tagli benzina è compreso tra 2000 e 50 mg/kg, e ancor più preferibilmente tra 50 e 1 mg/kg.

Nel caso in cui la composizione contenga un biodiesel detto biodiesel, come precedentemente detto, comprenderà una miscela di esteri alchilici di acidi grassi, in particolare una miscela di esteri metilici di acidi grassi [“fatty acid methyl esters” (FAME)] e può essere prodotto a partire da materie prime di origine naturale contenenti trigliceridi (generalmente triesteri della glicerina con acidi grassi a catena alchilica lunga) quali, ad esempio, oli vegetali grezzi ottenuti mediante spremitura dei semi di piante oleaginose quali, ad esempio, colza, palma, soia, girasole, senape, nonché da altre fonti di trigliceridi quali, ad esempio, alghe, grassi animali, o oli vegetali usati o di scarto. Dette materie prime tal quali, oppure i trigliceridi ottenuti dopo aver sottoposto dette materie prime a separazione, vengono sottoposte/i ad un processo di transesterificazione in presenza di un alcool, in particolare di metanolo, e di un catalizzatore, così da ottenere detti esteri alchilici di acidi grassi, in particolare detti esteri metilici di acidi grassi [“fatty acid methyl esters” (FAME)]. Maggiori dettagli relativamente alla produzione di biodiesel sono ad esempio descritti in Hanna et al., nella review “ Biodiesel production : a review” , pubblicata in “Bioresource Technology” (1999), vol. 70, pg.1-15. Preferibilmente detto biodiesel può essere scelto tra quelli che rientrano nelle specifiche del biodiesel per autotrazione secondo le norme EN 14214:2008.

La composizione può contenere “hydrotreated vegetable oils”, chiamati “green diesel”, : essi vengono prodotti per idrogenazione/deossigenazione di un

materiale derivante da fonti rinnovabili quali, ad esempio, olio di soia, olio di colza, olio di mais, olio di girasole, comprendente trigliceridi ed acidi grassi liberi, in presenza di idrogeno e di un catalizzatore come descritto, ad esempio, da Holmgren J. e altri nell'articolo "New developments in renewable fuels offer
5 more choices", pubblicato in "Hydrocarbon Processing", Settembre 2007, pg. 67-71.

Le composizioni della presente invenzione vengono preparate mediante mescolamento dei singoli componenti. Eventuali altri additivi presenti nella composizione finale possono essere introdotti sia nella composizione finale stessa
10 che nella miscela idrocarburica prima del loro mescolamento.

I composti di formula (I) vengono preparati a partire dalla glicerina mediante un processo in più stadi il primo dei quali corrisponde alla trasformazione della glicerina in 1,3-dialcossi-2-propanolo di formula (Ix):



15

Detto stadio di eterificazione può essere realizzato secondo uno qualsiasi dei metodi noti per la preparazione di eteri. Ad esempio è possibile porre a reagire la glicerina in presenza dell'alcol e di un catalizzatore acido. Catalizzatori acidi ben utilizzabili sono ad esempio resine scambiatrici acide, zeoliti acide, silico
20 allumine, acido fosforico supportato. Solventi ben utilizzabili sono preferibilmente gli alcoli stessi con cui si vuole formare il corrispondente etere.

Preferibilmente la reazione viene condotta ad una temperatura compresa tra 50 e 200°C, e ad una pressione compresa tra 1 e 20 atmosfere. La velocità spaziale è preferibilmente compresa tra 0.1 e 20 ore⁻¹. Il rapporto molare alcol/glicerina è
25 preferibilmente compreso tra 2 e 10.

Alcoli ROH ben utilizzabili per preparare gli alcossidi dello stadio (1) sono alcoli in cui R è un alchile lineare o ramificato contenente da 1 a 8 atomi di carbonio, preferibilmente da 2 a 5 atomi di carbonio. Alcoli ben utilizzabili sono quindi etanolo, isopropanolo, n-propanolo, n-butanolo, iso-butanolo, sec-
30 butanolo, ter-butanolo, 3-metil-1-butanolo, 2-metil-1-butanolo. Etanolo o n-butanolo sono preferiti.

Preferibilmente verranno utilizzati gli alcoli che siano ottenibili anche per via biologica, ossia, ad esempio, ottenibili per fermentazione di biomasse o di derivati di biomasse, ovvero per fermentazione di biomasse derivanti da coltivazioni agricole ricche di carboidrati e di zuccheri, oppure per fermentazione di biomasse lignocellulosiche, oppure per fermentazione di biomasse algali. La biomassa ligninocellulosica può derivare da coltivazioni agricole ricche di carboidrati e zuccheri quali, ad esempio, mais, sorgo, orzo, bietola, canna da zucchero, o loro miscele. Ad esempio la biomassa lignocellulosica può essere scelta tra:

- 10 - i prodotti di colture espressamente coltivate per uso energetico (quali, ad esempio, miscanto, panico, verga, canna comune), compresi scarti, residui e rifiuti di dette colture o della loro lavorazione;
- i prodotti delle coltivazioni agricole, della forestazione e della silvicoltura, compresi legno, piante, residui e scarti delle lavorazioni agricole, della forestazione e della silvicoltura;
- 15 - gli scarti dei prodotti agro-alimentari destinati all'alimentazione umana o alla zootecnia;
- i residui, non trattati chimicamente, dell'industria della carta;
- i rifiuti provenienti dalla raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani (quali, ad esempio, rifiuti urbani di origine vegetale, carta, ecc.);
- 20 o loro miscele.

L'alcol utilizzato può ad esempio derivare anche dalla fermentazione di almeno una biomassa algale coltivata per scopi energetici, o per fermentazione di residui o derivati dalla coltura di detta biomassa.

- 25 La fermentazione può essere condotta in accordo con metodi noti nell'arte. Ad esempio, detta fermentazione, può essere condotta in presenza di microorganismi naturali, oppure di microorganismi geneticamente modificati allo scopo di migliorare detta fermentazione. Qualsiasi dei metodi noti per ottenere etanolo da biomasse è adatto a fornire etanolo utilizzabile nella presente invenzione. Processi di produzione di etanolo da biomasse sono ad esempio
- 30 descritti in US 5562777; US 2008/0044877; " Ethanol from ligninocellulosic

biomass: technology, economics and process for the production of ethanol” F. Magalhaes, R.M. Vila Cha-Baptista, 4th International Conference on Hands-on Science Development, Diversity and Inclusion in Science Education 2007; “Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects” Y. Lin, S.Tanaka, Appl. Microbiol. Biotechnol. (2006) 69:627-642; “Hydrolysis of ligninocellulosic materials for ethanol production:a review” Y. Sun, J. Cheng, Bioresource Tecnology, volume 83, Issue 1, May 2002, pages 1-11.

E’ un altro aspetto della presente invenzione utilizzare, come agente alchilante, propanolo, preferibilmente iso-propanolo. Secondo un aspetto preferito, in
10 accordo con quanto sopra riportato in generale per i bioalcoli, si utilizza propanolo di origine biologica, preferibilmente ottenuto per fermentazione di biomasse, come descritto ad esempio in US2009/0246842.

E’ un altro aspetto della presente invenzione utilizzare, come agente alchilante, in accordo con quanto sopra riportato in generale per i bioalcoli, butanolo,
15 preferibilmente n-butanolo. Secondo un aspetto preferito si utilizza biobutanolo, ossia butanolo di origine bio, preparato preferibilmente per fermentazione delle biomasse, secondo il processo A.B.E. (acetone/butanolo/etanolo). Il processo A.B.E. usa il batterio Clostridium acetobutylicum ed è stato descritto la prima volta in US 1315585. Da questo processo si ottengono acetone, butanolo ed
20 etanolo che possono essere poi separati mediante distillazioni successive. Variazioni e miglioramenti del processo A.B.E. sono descritti ad esempio in US 5753474, US 5192673, e in Chang-Ho Park , Biothechnol.Bioprocess Eng. 1996, 1, 1-8.

Il 1,3-dialcossi-2-propanolo (Ix) viene quindi sottoposto a disidratazione per
25 ottenere il composto di formula (Ia), 1,3-dialcossi-propene,: la disidratazione viene realizzata in presenza di un opportuno catalizzatore, secondo uno qualsiasi dei metodi noti per la disidratazione di composti contenenti gruppi ossidrilici. Ad esempio il catalizzatore può essere scelto tra silice, silice-allumina, zeoliti, resine scambiatrici acide, argille acide, eteropoliacidi supportati su silice o
30 carbone attivo. Come solventi possono essere ben utilizzati alcani lineari altobollenti, ad esempio esadecano. La reazione di disidratazione può essere

realizzata ad una temperatura compresa tra 150°C e 350°C, a pressione compresa tra 0 e 2 atmosfere.

Maggiori dettagli relativi a procedimenti di disidratazione utilizzabili nel processo di preparazione della presente invenzione sono descritti, ad esempio, in

- 5 K. Mori, Y. Yamada, S. Sato, Appl. Catal. A, 336, 2009, 304-8.

Operando in condizioni di disidratazione più blande di quelle sopra descritte dal 1,3-dialcossi-2-propanolo (Ix) si ottiene il composto di formula (Ic), 2,2'-ossi-bis(1,3-dialcossipropano), : in particolare si opera quindi ad una temperatura compresa tra 100 e 200°C, e ad una pressione compresa tra 3 e 20 atmosfere.

- 10 Catalizzatori e solventi sono gli stessi sopra riportati per la disidratazione di (Ix) a dare il composto (Ia).

Il composto di formula (Ib), 1,3-dialcossi-propano può essere ottenuto dal 1,3-dialcossi-propene (Ia) mediante idrogenazione: detta idrogenazione viene realizzata con idrogeno in presenza di un opportuno catalizzatore, secondo uno qualsiasi dei metodi noti per l'idrogenazione di doppi legami. Ad esempio è possibile porre a reagire il 1,3-dialcossi-propene con idrogeno in presenza di un catalizzatore di idrogenazione; tutti i catalizzatori di idrogenazione noti all'esperto possono essere utilizzati, e ad esempio il catalizzatore può essere scelto tra platino su carbone, platino su allumina, palladio su carbone, metallo

20 VIII gruppo supportato.

Come solventi possono essere ben utilizzati idrocarburi alifatici altobollenti, ad esempio esadecano o ottadecano. La reazione di idrogenazione può essere realizzata ad una temperatura compresa tra 25°C e 250 °C, sotto pressione di idrogeno compresa tra 1 e 80 atmosfere,

- 25 La composizione di carburante oggetto della presente invenzione può eventualmente comprendere additivi convenzionali noti nell'arte quali, ad esempio, "flow improvers", "lubricity improvers", "cetane improvers", antischiuma, detergenti, antiossidanti, anticorrosivi, additivi antistatici, coloranti, o loro miscele. Generalmente, se presenti, detti additivi sono presenti in quantità non superiore allo 0,3% in volume rispetto al volume totale di detta
- 30 composizione preso uguale a 100.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi della stessa.

ESEMPIO 1 - Sintesi di 1,3-dietossi-2-propanolo (Ix, con $R = CH_2CH_3$)

- 5 In un reattore a letto fisso scaldato alla temperatura di 180.°C si carica un catalizzatore costituito da una resina acida commerciale (Amberlyst 36) e si alimenta una miscela di glicerina ed etanolo in rapporto molare 1/10, alla temperatura di 180.°C e alla velocità spaziale di 0,5 ore⁻¹. Si ottiene una conversione della glicerina pari al 85.% con una selettività a 1,3-dietossi-2-
10 propanolo del 20%.

Si separa tramite distillazione il dietossipropandiolo così ottenuto dal mono-etossi-propandiolo e dalla glicerina non reagita.

ESEMPIO 2 - Sintesi di 1,3-dietossi-propene (Ia, con $R = CH_2CH_3$)

- In un reattore a letto fisso, riempito di zeolite Y in forma acida con rapporto
15 molare SiO_2/Al_2O_3 pari a 10, precedentemente scaldato a 180°C, si alimenta alla velocità spaziale di 0.5 ore⁻¹ un flusso del 1,3 dietossi-2 propanolo ottenuto nell'esempio 1. Si raccolgono i campioni ad intervalli di tempo regolari e si analizzano tramite gascromatografia. Si ottiene una conversione del 1,3-dietossi-2-propanolo pari al 90%, con una selettività a prodotto desiderato pari al 95%.

20 ESEMPIO 3 - Sintesi di 2,2'-ossi-bis(1,3-dietossipropano) (Ic, con $R = CH_2CH_3$)

- In un'autoclave di acciaio si caricano 50 g di 1,3-dietossi-propene (Ia), preparato secondo quanto descritto nell'esempio precedente e si aggiungono 4 g di resina scambiatrice acida Amberlyst 36. Si chiude l'autoclave e la si scalda a 130°C agitando per 3 ore. Al termine di tale periodo si raffredda l'autoclave fino a
25 temperatura ambiente e , dopo averla aperta, si analizzano i prodotti di reazione. Si determina una conversione dello 80% del 1,3-dietossi-propene inizialmente presente con una selettività a 2,2'-ossi-bis(1,3-dietossipropano) pari allo 85%, con il complemento a 100 costituito da mono-etossi-propandiolo e 1,2,3 tri-etossi-propano.

- 30 Il prodotto desiderato 2,2'-ossi-bis(1,3-dietossipropano) viene facilmente separato dalla miscela di reazione tramite distillazione.

RIVENDICAZIONI

1) Composizione contenente :

- almeno una miscela idrocarburica
- almeno un composto di formula (I)

5



dove

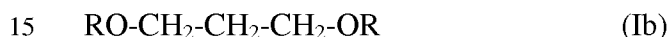
R è un alchile C_1-C_8 , lineare o ramificato

X è scelto tra H e $OCH(CH_2OR)$ e Y è CH_2OR

10 oppure

X e Y insieme corrispondono al sostituito $=CH-OR$.

2) Composizione in accordo con la rivendicazione 1 contenente uno o più dei seguenti composti (I) :



dove R è un alchile C_1-C_8 , lineare o ramificato.

3) Composizione in accordo con la rivendicazione 1 o 2 dove nei composti di formula (I) R è scelto tra CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , C_5H_{11} .

20 4) Composizione in accordo con la rivendicazione 3 in cui R è scelto tra etile, n-propile, iso-propile, n-butile, isobutile, sec-butile, ter-butile, 3-metil-1-butile e 2-metil-1-butile.

5) Composizione in accordo con la rivendicazione 4 in cui R è etile o n-butile.

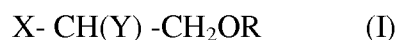
25 6) Composizione in accordo con la rivendicazione 1 in cui il composto di formula (I) o i composti di formula (I) sono presenti in quantità compresa tra lo 0.5 % in volume ed il 15 % in volume, rispetto al volume totale della composizione.

30 7) Composizione in accordo con la rivendicazione 6 in cui il composto di formula (I) o i composti di formula (I) sono presenti in quantità compresa tra il 1% in volume ed il 10 % in volume, rispetto al volume totale di detta composizione.

8) Composizione in accordo con la rivendicazione 1 in cui la miscela idrocarburica è scelta tra gasolio, benzina, biodiesel, green diesel, e loro miscele.

9) Uso della composizione in accordo con la rivendicazione 1 come carburante o componente di carburante

5 10) Uso come componente di carburante di composti di formula (I)



dove

R è un alchile $\text{C}_1\text{-C}_8$, lineare o ramificato

X è scelto tra H e $\text{OCH(CH}_2\text{OR)}$ e Y è CH_2OR

10 oppure

X e Y insieme corrispondono al sostituito $=\text{CH-OR}$.

11) Uso in accordo con la rivendicazione 9 o 10 in cui il carburante contiene una miscela idrocarburica scelta tra gasolio, benzina, biodiesel, green diesel e loro miscele.

15 12) Composto di formula (Ic):



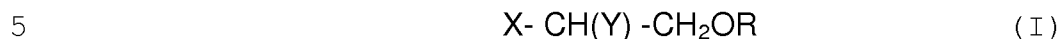
dove R è un alchile $\text{C}_1\text{-C}_8$, lineare o ramificato.

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

CLAIMS

1) A composition containing:

- at least one hydrocarbon mixture
- at least one compound having formula (I)



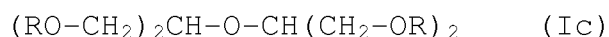
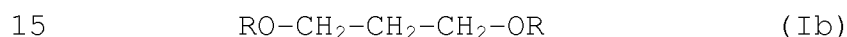
wherein

R is a linear or branched C₁-C₈ alkyl

X is selected from H and OCH(CH₂OR) and Y is
CH₂OR or

10 X and Y together correspond to the substituent
=CH-OR.

2) The composition according to claim 1, containing
one or more of the following compounds (I):



wherein R is a linear or branched C₁-C₈ alkyl.

3) The composition according to claim 1 or 2, wherein,
in the compounds having formula (I), R is selected
20 from CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₅H₁₁.

4) The composition according to claim 3, wherein R is
selected from ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl,
isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, 3-methyl-1-butyl
and 2-methyl-1-butyl.

25 5) The composition according to claim 4, wherein R is
ethyl or n-butyl.

6) The composition according to claim 1, wherein the
compound(s) having formula (I) are present in a
quantity ranging from 0.5% by volume to 15% by vol-
30 ume, with respect to the total volume of the compo-

sition.

7) The composition according to claim 6, wherein the compound(s) having formula (I) are present in a quantity ranging from 1% by volume to 10% by volume, with respect to the total volume of the composition.

8) The composition according to claim 1, wherein the hydrocarbon mixture is selected from gas oil, gasoline, biodiesel, green diesel and mixtures thereof.

9) Use of the composition according to claim 1 as fuel or fuel component.

10) Use as fuel component of compounds having formula (I)



wherein

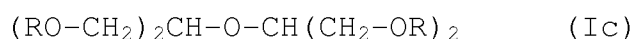
R is a linear or branched C₁-C₈ alkyl

X is selected from H and OCH(CH₂OR) and Y is CH₂OR or

X and Y together correspond to the substituent =CH-OR.

11) Use according to claim 9 or 10, wherein the fuel contains a hydrocarbon mixture selected from gas oil, gasoline, biodiesel, green diesel and mixtures thereof.

12) Compound having formula (Ic):



wherein R is a linear or branched C₁-C₈ alkyl.