



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 322 449**

51 Int. Cl.:
C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03078610 .7**

96 Fecha de presentación : **14.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1422285**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2004**

54 Título: **Utilización de un producto oxigenado como sustituto del gasóleo en motores diesel.**

30 Prioridad: **22.11.2002 IT MI02A2481**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.06.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.06.2009

73 Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale Enrico Mattei, 1
00144 Roma, IT
Saipem S.p.A.

72 Inventor/es: **SanFilippo, Domenico;**
Patrini, Renata y
Marchionna, Mario

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 322 449 T3

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).

ES 2 322 449 T3

DESCRIPCIÓN

Utilización de un producto oxigenado como sustituto del gasóleo en motores diesel.

5 La presente invención se refiere a la utilización de un producto oxigenado líquido en un motor diesel, en particular un producto constituido por uno o más compuestos seleccionados a partir de algunos poliformales de dialquilo que afectan a la reducción de las emisiones de los motores diesel.

10 Los gases emitidos por los motores diesel contienen sustancias tóxicas, tales como materias en partículas (PM), óxidos de nitrógeno (NO_x), hidrocarburos y aldehídos así como monóxido de carbono (CO).

Estas sustancias son responsables de la contaminación del aire y causan diversos problemas para la salud.

15 Varias soluciones han sido propuestas para reducir las emisiones de los motores diesel, por ejemplo, el empleo de convertidores catalíticos; sin embargo, existen todavía problemas, puesto que la eficiencia de estos convertidores no es suficiente.

20 Otra solución consiste en la utilización de componentes a añadirse al gasóleo en varios porcentajes (que suelen ser inferiores al 20%); entre estos componentes, los productos oxigenados han demostrado presentar un efecto importante, principalmente vinculado al porcentaje de oxígeno (M. Marchionna, R. Patrini, F. Giavazzi, M. Sposini, P. Garibaldi, XVI Congreso Mundial del Petróleo, Calgary, vol. 3, Inst. Ptr. UK Publ., (2000)).

25 El porcentaje de oxígeno y la correlación con la reducción de materias en partículas se resalta, en particular, en los informes publicados por Miyamoto (informe SAE 980506 e informe SAE 2001-01-1819), Sirman (SAE 2000-01-2048), Vertin (SAE 1999-01-1508), Cheng (SAE 1999-01-3606).

Asimismo, es conocido, de la técnica anterior, que se obtiene una mayor reducción de las partículas cuando el compuesto oxigenado no presenta enlaces de carbono-carbono, tales como metanol y éter de dimetilo (DME).

30 El metanol tiene propiedades deficientes para los motores (número de cetano 5) y por lo tanto, no se puede utilizar como tal.

35 El DME tiene excelentes propiedades para los motores (número de cetano 76) pero su empleo como componente no es posible debido a su bajo punto de ebullición. El empleo del DME trae consigo una modificación sustancial del motor y del sistema de almacenamiento del combustible a bordo, puesto que el éter de dimetilo es gaseoso a la temperatura ambiente.

40 La utilización de DME puro, o de mezclas de DME con metanol (documento US-6.340.003) o la mezcla de DME/metanol/agua (documento WO 00/05275), es conocida de la técnica anterior, puesto que la presencia de DME garantiza el funcionamiento del motor, pero todos los problemas actuales del DME puro, anteriormente descritos, sin embargo, se relacionan también con estas mezclas.

45 En el documento SAE 2000-01-1819, Miyamoto describe la utilización de di-metoxi-metano (DMM) al 100%, que obtiene la reducción total del hollín; sin embargo, la volatilidad extrema del DMM causa, de nuevo, problemas relacionados con el almacenamiento y la manipulación del producto.

Todas estas soluciones suelen ser de utilidad para reducir las emisiones, pero traen consigo modificaciones importantes en el sistema del motor o crean problemas considerables con respecto al almacenamiento y la distribución de combustible alternativo.

50 Otra posible solución se da a conocer en el documento EP0014992, que enseña la utilización de RO (CH₂CH₂O)_mR como sustituto para el gasóleo en los motores diesel.

55 Un objetivo de la presente invención, por lo tanto, se relaciona con la formulación de un combustible diesel alternativo mejorado que resuelve, de forma definitiva, los problemas anteriormente especificados, al mismo tiempo que mantiene los efectos beneficiosos de la reducción de las emisiones.

60 Se ha descubierto a continuación que la utilización de un producto constituido por uno o más poliformales de dialquilo, como combustible al 100% en los motores diesel, reduce, en gran medida, la emisión de partículas, debido al alto contenido en oxígeno y la ausencia de enlaces de carbono-carbono en dichos componentes permitiendo, de este modo, una solución definitiva a los problemas antes enunciados.

65 El empleo de este producto no implica modificaciones importantes en el sistema de almacenamiento del combustible, con respecto al sistema actualmente en uso.

El producto oxigenado líquido, cuya utilización como sustituto del gasóleo en los motores diesel es el objetivo de esta invención, consiste en uno o más compuestos seleccionados de entre los poliformales de dialquilo representados por la fórmula

ES 2 322 449 T3



en la que

- 5 R es una cadena de alquilo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,
 m es un número entero igual o mayor que 2 y, preferentemente, menor que o igual a 6,
 10 n es un número entero entre 1 y 10, preferentemente igual a 1 o 2.

Dicho producto tiene un número de cetano superior a 50.

15 En la tabla A siguiente, se indican los números de cetano de la mezcla y los porcentajes del contenido en oxígeno en relación con la serie de metilos de este grupo de productos.

20 Estos productos son de gran interés puesto que, además de presentar un elevado número de cetanos y alto contenido en oxígeno (en la serie de metilos de un 42 al 49% y en las serie de etilos, de un 30 al 43%), lo que favorece la reducción casi total de las emisiones de partículas, además de ello se derivan del gas natural, que es una materia prima de bajo coste y fácil disponibilidad.

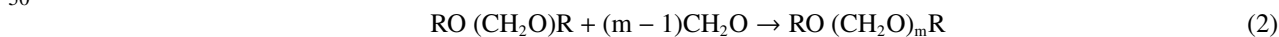
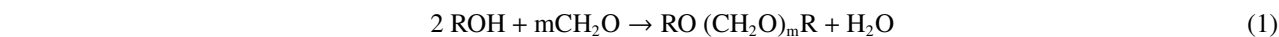
TABLA A

Compuesto	Punto de ebullición (°C)	Número de cetano	% de contenido en oxígeno
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	105	63	45,2
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	156	78	47,0
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	202	90	48,1
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3$	242	100	48,9
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_3$	280	104	49,5

40 La utilización de estas mezclas elimina casi completamente la emisión de partículas y de hidrocarburos.

Además, esta reducción importante en la emisión de partículas permite la optimización de la combustión del motor obteniendo, además, una reducción sustancial en óxidos de nitrógeno.

45 Con respecto a la preparación de los poliformales de dialquilo $\text{RO}(\text{CH}_2\text{O})_m\text{R}$, los procedimientos de síntesis son los siguientes:



Ambas reacciones tienen lugar con catálisis de ácidos.

55 Los éteres de poli-oxi-metileno-dimetilo se pueden preparar a partir del metanol y del paraformaldehído a altas temperaturas (Helv. Chim. Acta 8, 64 (1925), Año 474, 213, (1929)); en el documento de la patente de Dupont US nº 2.449.469, los poliformales se preparan a partir del paraformaldehído y a partir del formal de dialquilo, con el ácido sulfúrico actuando como catalizador (concentraciones de ácidos de aproximadamente 0,1 a 2% en peso).

60 El mismo solicitante de la invención ha reivindicado, a través del documento EP 1070755, un procedimiento de preparación de dichos poliformales de dialquilo que, operando con concentraciones, incluso muy bajas, de ácidos sulfónicos, opcionalmente sustituidos con halógenos, como concentradores, permiten conseguir altos rendimientos en la obtención de poliformales, a partir del formaldehído y de alcoholes y/o formales de dialquilo; dicho procedimiento permite, además, una recuperación simple y funcional del catalizador a partir del producto de la reacción y su reciclado en el medio de la reacción.

65 Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar mejor la presente invención que no debe considerarse, en manera alguna, a título limitativo de la misma.

ES 2 322 449 T3

Ejemplo 1

Un combustible diesel, que presenta la composición indicada en la tabla B, fue probado en un motor, que se deriva de un FIAT 1910 JTD de cuatro cilindros, provisto de un convertidor catalítico.

TABLA B

Compuesto	% en peso
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	45
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	28
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	15
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3$	8
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_3$	4

La prueba del motor fue realizada bajo condiciones estáticas a (157,05 radianes/seg.) (1.500 rev./min.).

Se midieron las siguientes emisiones: hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y materias en partículas.

Se obtuvieron los valores de emisiones siguientes, después de la optimización de la relación de recirculación de los gases de escape:

NO_x : 1,2 g/kwh

Materias en partículas: 0,001 g/kwh

Hidrocarburos: 0,3 g/kwh,

Estas emisiones son muy reducidas y permanecen por debajo de los más estrictos límites indicados en los reglamentos para los años siguientes, por ejemplo, el límite de Euro V.

Ejemplo 2

El ensayo número 2 fue realizado utilizando los mismos procedimientos descritos en el Ejemplo 1, pero en una mezcla que presenta las características indicadas en la tabla C.

TABLA C

Compuesto	% en peso
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$	0,5
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_3$	47,5
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_3$	30,0
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_5\text{CH}_3$	18,0
$\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O})_6\text{CH}_3$	4,0

ES 2 322 449 T3

Se obtuvieron los valores de emisiones siguientes, después de la optimización de la relación de recirculación de los gases de escape:

NO_x: 1,3 g/kwh

5

Materias en partículas: 0,002 g/kwh

Hidrocarburos: 0,25 g/kwh *.

10

De nuevo, estas emisiones son muy reducidas y permanecen por debajo de los más estrictos límites indicados en los reglamentos para los años siguientes, por ejemplo, el límite de Euro V.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

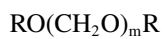
60

65

ES 2 322 449 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Utilización de un producto oxigenado líquido, que presenta un número de cetano superior a 50, constituido por uno o más compuestos seleccionados de entre los poliformales de dialquilo representados por la fórmula



10 en la que

R es una cadena de alquilos $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

m es un número entero igual o superior a 2,

15 n es un número entero comprendido entre 1 y 10,

como el sustituto de combustible al 100% del gasóleo en los motores diesel.

20 2. Utilización del producto oxigenado líquido según la reivindicación 1, en la que m en la fórmula anterior es igual o superior a 2 y menor o igual a 6 y n es igual a 1 ó 2.

25

30

35

40

45

50

55

60

65