



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

(21) PI 1103098-4 A2



(22) Data de Depósito: 20/06/2011

(43) Data da Publicação: 03/06/2014

(RPI 2265)

(51) Int.Cl.:

C10L 1/23

C10L 10/12

C10L 1/19

C10L 1/222

C10L 1/223

(54) Título: FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL
COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA MOTORES DO
CICLO DIESEL

(73) Titular(es): Universidade Federal da Paraíba

(72) Inventor(es): JOSÉ MARIA BARBOSA FILHO, PETRONIO
FILGUEIRAS DE ATHAYDE FILHO

(57) Resumo: FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL
COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA MOTORES DO CICLODIESEL
como objetivo de preparar formulações de álcool, preferencialmente o
etanol, como um melhorador de cetano, preferencialmente uma
mistura de isômeros de dinitratos de isorbida, em mistura com um
agente lubrificante, preferencialmente o óleo de mamona, e um agente
anticorrosivo, preferencialmente um aminoéter que em volumes e
quantidades ideais, formando uma composição líquida para permitir o
uso do álcool como um combustível para motores do ciclo diesel

FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA MOTORES DO CICLODIESEL.

No momento atual o uso do óleo diesel como combustível automotivo tem sido apontado como o maior causador da elevação dos níveis de gases poluentes lançados na atmosfera, aumentando a temperatura média da superfície da terra devido principalmente ao efeito estufa. Para diminuir os efeitos ambientais causados pelo aumento dos níveis de gás carbônico e de enxofre na atmosfera, há um grande interesse para buscar alternativas para a substituição total do óleo diesel. As alternativas propostas estão direcionadas para os materiais de fontes renováveis, tais como os óleos vegetais para a produção de biodiesel, metanol e o etanol.

O etanol brasileiro vem se destacando no cenário energético como um combustível ecologicamente correto e é amplamente utilizado como combustível para motores do ciclo Otto, entretanto não é adequado para os motores Diesel.

O critério que qualifica o combustível líquido como apropriado para motores Diesel é o número de cetano cujo valor é determinado experimentalmente. Um combustível apropriado para motores diesel deve ter o número de cetano 42 no mínimo o que não é o caso do etanol que número de cetano menor que 10.

Conseqüentemente o desenvolvimento de processos e formulações para tornar o etanol adequado como combustível para motores Diesel tem a necessidade de adição de aditivos e/ou mistura de combustíveis. Os aditivos destinados para este fim são denominados de “melhoradores de cetano” Esses aditivos possuem a capacidade de melhorar a ignição dos combustíveis, melhorando a partida e o funcionamento do motor e ainda promovendo a diminuição de emissão de gases poluentes.

O estado da arte, descrita na BR Patente PI 0108703-9 nos mostra misturas de

diesel, ésteres de hidroximonocarboxílico e álcool como combustível para motores Diesel.

A Patente PI830489-6 descreve a composição de combustível líquido adaptado para uso em um motor Diesel, em que o combustível é selecionado de hidrocarboneto líquido, álcool e suas misturas e um nitrato orgânico.

5 A Patente PI0902860-9 descreve uma composição líquida composta de biodiesel, álcool aditivo corretor de acidez e melhorador de cetano, compreendendo formulações para a utilização de combustíveis nos motores Diesel.

10 A Patente PI0805973-0, igualmente, descreve uma formulação de combustíveis de álcool e aditivos para uso em motores Diesel. As formulações líquidas tem como base o etanol aditivado com o nitrato de solketal, um óleo vegetal e anticorrosivos.

15 A Patente PI08035232-9 cita o uso de compostos oxigenados derivados de dianidroexitóis, principalmente isosorbida e derivados em composições combustíveis para o uso em motor diesel. A composição preferida é aquela contendo dimetil isosorbida adicionada ou não de um dinitrato de isosorbida. Os dianidroexotóis formam
composições com diesel, biodiesel, etanol e água.

A presente Patente de Invenção apresenta como diferença em relação ao estado da arte o fato de tratar-se de uma composição líquida de combustível utilizando álcool de cadeia curta aditivado com uma mistura de isômeros de dinitratos de isosorbida, um agente lubrificante e um corretor de acidez.

20 Foi verificado que o etanol, metanol ou misturas desses alcoóis, pode ser utilizado como combustível para motores do ciclo diesel quando se adicionam os isômeros de dinitratos de isosorbida que promovem a combustão total do combustível desde a partida de funcionamento do motor. O dinitrato de isosorbida usado como uma substância para o tratamento da angina peitoral é o isômero dinitrato (3R,3aS,6S,6aS)-

exaidrofuro[3,2-*b*]furan-3,6-diil e na presente Patente de Invenção uma mistura de isômeros de dinitratos de isosorbida é o corretor do número de cetano do álcool combustível. Os isômeros de dinitratos de isosorbida misturados ao álcool em percentuais de 1,0 a 7,0 %, sem a adição de outros compostos é capaz de corrigir o
5 número de cetano do álcool dando ao combustível a propriedade de ignição similar ao do óleo diesel. O etanol é um combustível de baixa lubricidade e de relativa acidez, levando em consideração esses aspectos, outros compostos podem ser usados para corrigir essas características. Para melhorar a lubricidade pode ser empregado o óleo de mamona e a morfolina pode ser empregada para evitar a corrosão dos componentes do
10 motor.

A presente invenção provê o uso de uma formulação de bicomcombustível constituído de álcool (metanol, etanol ou misturas), dinitratos de isosorbida, um lubrificante e um agente anti-corrosivo.

A formulação poderá ter a adição de outras substâncias que pode ser de qualquer
15 material apropriado, tais como um ou misturas de dois ou mais álcoois contendo de 1 a 12 átomos de carbonos (tais como metanol, etanol, propanol, octanol, etc.), um éter-álcool ou misturas de éteres-álcoois (tais como: álcool tetraidrofurfurílico, 2,5-diidroximetiltetraidrofurfurila, 2,5-dimetiltetraidrofurfurila e solketal), ou de ésteres dos ácidos oléico e ricinoléico oleato de metila, oleato de etila ricinoleato de etila e
20 ricinoleato de metila, ou de outros nitratos orgânicos (tais como mononitrato e dinitrato de glicóis, dinitrato de 2,5-dimetilfurfurila e 2,2-dimetil-4-nitroximetil-1,3-dioxolano, nitrato de tetraidrofurfurila, nitratos derivados de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos superiores ou obtidos diretamente por modificação de biodiesel tais como o 12,10-dinitrato-9-etóxiestearato de etila, Trans-9-etoxi,10-nitratoestearato de etila,

12,10,9-trinitratoestearato de etila, Trans-9,10-dinitratoestearato de etila, Trans-10-nitrato,9-etoxiestearato de etila, 12,10-dinitrato-9-etóxiestearato de metila, Trans-9-etoxi,10-nitratoestearato de metila, 12,10,9-trinitratoestearato de metila, Trans- 9,10-dinitratoestearato de metila, Trans- 10-nitrato,9-etoxiestearato de metila).

5 O processo de obtenção dos dinitratos isosorbida é feito de modo convencional a partir da nitração do isosorbida em baixas temperaturas. Vale salientar que o isosorbida pode ser obtido do sorbitol que o produto resultante da hidrogenação catalítica da glicose que por sua vez é oriundo de açúcares ou da despolimerização da celulose.

10 Estando 24,48 g de anidrido acético a -5 °C é adicionado 15,43 mL de ácido nítrico 98%. A esta mistura é adicionado 30,0 g isosorbida a 10 °C, durante 20 minutos. Água gelada, 100 mL é adicionada a mistura e a fase orgânica separada. A solução restante é neutralizada com bicarbonato de sódio e uma nova fase orgânica é obtida e separada. O produto líquido viscoso obtido caracterizado pelas técnicas de

15 espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono (RMN ^1H e ^{13}C) como sendo uma mistura de isômeros de dinitrato de isosorbida.

 É conveniente preparar a mistura completa de aditivos para ser adicionada ao álcool quando necessário para que possa ser usado nos motores Diesel. Assim o álcool

20 poder usado para outros fins que não necessite do aditivo.

Nos exemplos a seguir é descrita uma formulação de aditivos testados em motores diesel em laboratório que se incluem no escopo da presente invenção, sem entretanto limitar a sua abrangência.

Nesse exemplo é dada a formulação típica em que o álcool é associado a um corretor do número de cetano, um lubrificante e um anticorrosivo. Os aditivos podem ser usados diretamente com o álcool hidratado ou anidro de modo a ter um combustível que pode ser usado diretamente em motores do ciclo diesel.

- 5 O teste de ignição do álcool aditivado foi realizado em laboratório utilizando um motor estacionário do ciclo diesel com 10 hp, 3600 rpm.

Formulação da composição de aditivo para o álcool

	Componentes	Quantidades em volume (mL)
	Dinitrato de	3,5
10	Isosorbide	
	Óleo de	0,99
	mamona	
	Morfolina	0,03
	Total do volume	4,52
15	(mL)	

Exemplo de composição líquida de álcool e aditivos para 1000 mL

Composição	Componentes,	em	Total
------------	--------------	----	-------

- 20 O Exemplo mostra a viabilidade da Patente de invenção em utilizar o álcool em motor do ciclo Diesel, sendo meramente ilustrativo não devendo limitar o escopo da mesma.

REIVINDICAÇÕES

- 1) FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA MOTORES DO CICLODIESEL utilizando um monoálcool de baixo número de cetano compreendendo no mínimo 90% do volume da composição líquida combustível na presença
5 de um nitrato orgânico como agente ativo, de um lubrificante e de um anti-corrosivo **CARACTERIZADO PELO FATO** do número de cetano do álcool de cadeia curta, como o álcool etílico ou álcool metílico ou misturas destes alcoóis ser corrigido por um agente ativo que pode ser o dinitrato de isosorbida, uma mistura de isômeros de dinitratos de isosorbida ou uma mistura com nitratos orgânicos como mononitrato e
10 dinitrato de glicóis, dinitrato de 2,5-dimetileno tetraídrofurfurila e 2,2-dimetil-4-nitroximetil-1,3-dioxolano, nitrato de tetraídrofurfurila, nitratos derivados de ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos superiores ou obtidos diretamente por modificação de biodiesel tais como o 12,10-dinitrato-9-etóxiestearato de etila, Trans-9-etoxi-10-nitratoestearato de etila, 12,10,9-trinitratoestearato de etila, Trans-9,10-
15 dinitratoestearato de etila, Trans-10-nitrato, 9-etoxiestearato de etila, 12,10-dinitrato-9-etóxiestearato de metila, Trans-9-etoxi, 10-nitratoestearato de metila, 12,10,9-trinitratoestearato de metila, Trans-9,10-dinitratoestearato de metila, Trans-10-nitrato, 9-etoxiestearato de metila, Nitrato de Solketal.
- 2) FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO
20 APROPRIADO PARA MOTORES DO CICLODIESEL de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO PELO FATO** do agente lubrificante ser preferencialmente constituído pelo óleo de mamona ou ácido ricinoléico ou um éster do ácido ricinoléico.
- 3) FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA MOTORES DO CICLODIESEL de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**

PELO FATO do agente anticorrosivo ser preferencialmente constituído pela morfina ou aminoéter da classe dos óxidos de dietilamina ou com misturas de amins aromáticas, amins alifáticas ou alcaminas.

4) FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA
5 MOTORES DO CICLODIESEL de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**
PELO FATO de ser usado entre 0,5 a 7,0 % de volume de isômeros de dinitratos de isosorbida na mistura combustível.

5) FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO
APROPRIADO PARA MOTORES DO CICLODIESEL de acordo com a reivindicação 1,
10 **CARACTERIZADO PELO FATO** do agente lubrificante ser adicionado na proporção
entre 0,1 a 2,0 % em volume na mistura combustível.

6) FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA
MOTORES DO CICLODIESEL de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**
PELO FATO do agente anticorrosivo ser adicionado na proporção de 0,01 a 1,0% em
15 volume na mistura combustível.

7) FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA
MOTORES DO CICLODIESEL de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**
PELO FATO das quantidades dos aditivos que compõe a composição líquida variem de 1,0
a 9,0% em volume na mistura do álcool combustível.

RESUMO

FORMULAÇÃO LÍQUIDA DE ÁLCOOL COMBUSTÍVEL ADITIVADO PARA MOTORES DO CICLODIESEL como objetivo de preparar formulações de álcool, preferencialmente o etanol, como um melhorador de cetano, preferencialmente uma
5 mistura de isômeros de dinitratos de isorbida, em mistura com um agente lubrificante, preferencialmente o óleo de mamona, e um agente anticorrosivo, preferencialmente um aminoéter que em volumes e quantidades ideais, formando uma composição líquida para permitir o uso do álcool como um combustível para motores do ciclo diesel.