



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

**(11) PI 0112821-3 B1**

**(22) Data do Depósito:** 27/07/2001

**(45) Data de Concessão:** 01/03/2016  
**(RPI 2356)**



---

**(54) Título:** FORMULAÇÃO APERFEIÇOADA DE ADITIVO PARA COMBUSTÍVEL E PROCESSO DE USO

**(51) Int.Cl.:** C10L 1/22

**(30) Prioridade Unionista:** 28/07/2000 US 09/628.020

**(73) Titular(es):** MAGNUM ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES, INC.

**(72) Inventor(es):** ARTHUR R. FOOTE, MICHAEL LAKIN, PETER WACHTEL, ALBERT SCHRAGE

“FORMULAÇÃO APERFEIÇOADA DE ADITIVO PARA  
COMBUSTÍVEL E PROCESSO DE USO”

Campo da Invenção

A presente invenção se refere a uma formulação  
5 aperfeçoada de aditivo para combustível de motores de com-  
bustão interna e a um processo de sua preparação e uso. O  
aditivo para combustível da presente invenção fornece um  
combustível aperfeçoado para motores, particularmente para  
automóveis. A formulação da presente invenção é utilizável  
10 em motores a gasolina ou a diesel, e em automóveis, cami-  
nhões e várias outras aplicações de motores. Em uma modali-  
dade preferida, a invenção é uma formulação de aditivo e um  
processo para preparação e uso da formulação, para reduzir  
emissões, melhorar o desempenho e a saúde e a segurança am-  
15 bientais, e reduzir os riscos de substâncias tóxicas associ-  
adas a combustíveis de motores.

Fundamentos da Invenção

Há algum tempo, várias companhias e pessoas traba-  
lham para melhorar o desempenho e reduzir os efeitos ambien-  
20 tais adversos de motores de combustão interna. Como o uso  
aumentado de automóveis nos Estados Unidos contrabalançou as  
reduções nas emissões de automóveis, legisladores, regulado-  
res, as indústrias do petróleo e de automóveis e vários ou-  
tros grupos buscaram novas maneiras para resolver a poluição  
25 do ar por carros. Como parte desse esforço, esses grupos fo-  
calizaram cada vez mais a modificação de combustíveis e de  
aditivos para combustíveis. Talvez a modificação de combus-  
tível relacionada ao controle da poluição do ar melhor co-

nhecida seja a eliminação do chumbo, usado como composto antidetonante, da gasolina.

As emendas de 1990 à Lei do Ar Limpo contêm um novo programa de combustíveis, incluindo um programa de gasolina reformulado para reduzir emissões de poluentes tóxicos do ar e emissões que causem poluição de ozônio no verão, e um programa de gasolina oxigenada para reduzir as emissões de monóxido de carbono em áreas em que o monóxido de carbono seja um problema no inverno. Agências ambientais, como a Agência Norte-americana de Proteção Ambiental (EPA) e a Junta de Recursos do Ar da Califórnia (CARB), promulgaram vários regulamentos compelindo muitos esforços de modificação de combustíveis. Uma coalizão de fabricantes de automóveis e companhias petrolíferas revisou amplamente a tecnologia para melhorar formulações de combustíveis e produziu o que foi chamado de o estudo "Auto/Óleo". Os dados do estudo Auto/Óleo formaram a base para algumas abordagens regulamentares, como a matriz da CARB de formulações aceitáveis de gasolina.

Com relação ao programa de gasolina oxigenada, os oxigenatos mais comumente usados são o etanol, feito a partir de biomassa (normalmente grão ou milho nos Estados Unidos), e éter metil butílico terciário (MTBE), feito a partir de metanol, que normalmente é feito a partir de gás natural. Oxigenatos como etanol e MTBE aumentam a classificação de octanagem do combustível, uma medida de sua tendência a resistir à detonação no motor. Além disso, MTBE mistura bem com a gasolina e é facilmente transportado através da rede

de distribuição de oleodutos para gasolina existente. Veja a página do Instituto Americano do Petróleo na internet: Edições e Artigos de Pesquisa (<http://www.api.org/newroom.cgi>) "Questions About Ethanol" e "MTBE Questons and Answers"; e

5 "Achieving Clean Air and Water: The Report of the Blue Ribbon Panel on Oxygenates in Gasoline", que são aqui incorporados por referência.

A gasolina reformulada foi misturada para reduzir tanto a poluição do ar pela exaustão, quanto evaporativa, e

10 para reduzir a reatividade fotoquímica das emissões que são produzidas. A gasolina reformulada é certificada pelo Administrador da EPA e tem de incluir pelo menos dois por cento (2%) de oxigenato em peso (o chamado "mandato de oxigênio"). Etanol e MTBE são ambos usados na preparação de gasolina re-

15 formulada.

Tanto o etanol (assim como outros combustíveis à base de álcool), quanto o MTBE têm desvantagens significativas. Formulações de combustíveis à base de etanol foram incapazes de proporcionar a combinação desejada de maior de-

20 sempenho, emissões reduzidas e segurança ambiental. Não têm um desempenho substancialmente melhor que gasolina pura e aumentam os custos do combustível.

A adição de etanol ou de MTBE à gasolina dilui o teor de energia do combustível. O etanol tem um teor de

25 energia mais baixo que o MTBE, que, por sua vez, tem um teor de energia mais baixo que a gasolina pura. O etanol tem apenas cerca de 67% do teor de energia do mesmo volume de gasolina e tem apenas cerca de 81% do teor de energia de um vo-

lume equivalente de MTBE. Assim, é necessário mais combustível para percorrer a mesma distância, resultando em custos de combustível mais elevados e menor economia de combustível. Além disso, a volatilidade da gasolina que é adicionada  
5 a uma mistura de etanol/gasolina tem de ser reduzida ainda mais para compensar a volatilidade aumentada do álcool na mistura.

O etanol não se mostrou eficaz em termos de custo e está sujeito a um suprimento restrito. Por causa das limitações de suprimento, problemas de distribuição e sua dependência de condições agrícolas, o etanol é caro. O Instituto Americano do Petróleo relata que, em 1999, o etanol tinha cerca de duas vezes o custo de uma quantidade equivalente em energia de gasolina. A política agrícola também afeta o suprimento e o preço do etanol.  
15

O etanol também tem uma afinidade muito maior pela água do que por produtos de petróleo. Não pode ser transportado em oleodutos para petróleo, que invariavelmente contêm quantidades residuais de água. Ao invés, o etanol é tipicamente transportado por caminhões, ou fabricado onde a gasolina é preparada. O etanol também é corrosivo. Além disso, a concentrações mais elevadas, o motor tem de ser modificado para usar uma mistura de etanol.  
20

O etanol também tem outras desvantagens. O etanol tem uma elevada pressão de vapor com relação à gasolina pura. Sua elevada pressão de vapor aumenta a evaporação do combustível a temperaturas acima de 54,4°C (130°F), o que gera aumentos nas emissões de compostos orgânicos voláteis  
25

(VOC). A EPA concluiu que as emissões de VOC aumentariam significativamente com misturas de etanol. Veja Reformulated Gasoline, Regra Final, 59 Reg. Fed. 7716, 7719 (1994).

Finalmente, embora muitas pesquisas tenham focado  
5 nos efeitos do etanol na saúde como uma bebida, pouca pesquisa se voltou para o uso do etanol como um aditivo para combustível. Nem o etanol foi completamente avaliado do ponto de vista de seu destino ambiental e potencial de exposição.

10 O MTBE também tem sua cota de desvantagens. O MTBE foi primeiro adicionado à gasolina para aumentar a classificação de octanagem. Em linha com as emendas da Lei do Ar Limpo de 1990, o MTBE foi adicionado em quantidades ainda maiores como um oxigenato para reduzir a poluição do ar. In-  
15 felizmente, o MTBE está agora se mostrando como um contaminante de águas subterrâneas nos Estados Unidos como resultado de liberações (isto é, vazamento de tanques subterrâneos de armazenamento de gasolina, derramamentos acidentais, vazamentos no transporte, acidentes de automóveis resultando  
20 em liberações de combustível, e outros).

O MTBE é particularmente problemático como um contaminante de águas subterrâneas porque é solúvel em água. É altamente móvel, não se prende a partículas do solo e não se degrada prontamente. O MTBE é usado como intensificador da  
25 octanagem há cerca de vinte anos. Os riscos ambientais e para a saúde apresentados pelo MTBE são, portanto, paralelos aos da gasolina. Algumas fontes estimam que 65% de todos os vazamentos em sítios de tanques subterrâneos de armazenamen-

to de combustível envolvem liberações de MTBE. Estima-se que o MTBE possa estar contaminando até 9.000 suprimentos de água comunitários em 31 estados. Um estudo da Universidade da Califórnia mostrou que o MTBE afetou pelo menos 10.000  
5 sítios de águas subterrâneas apenas no Estado da Califórnia. A total extensão do problema pode não ser conhecida senão nos próximos dez anos. Veja "MTBE, to What Extent Will Past Releases Contaminate Community Water Supply Wells?" ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, em 2 - 9 (1º de maio  
10 de 2000), que é aqui incorporado por referência.

A EPA também determinou que o MTBE é carcinogênico, pelo menos quando inalado. Outras características ambientais desagradáveis são seu cheiro e sabor ruins, mesmo a concentrações muito baixas (partes por bilhão). Por causa  
15 dessas desvantagens, o governo norte-americano está considerando banir o MTBE como aditivo para gasolina. Em setembro de 1999, a EPA recomendou que o uso de MTBE fosse limitado ou descontinuado. Vários estados estão planejando interromper ou reduzir o uso do MTBE. A Califórnia planeja descontinuar  
20 nuá-lo até 2002, e o Maine já tem a permissão da EPA para abandonar o uso de MTBE se puder encontrar outras maneiras de atender aos padrões de qualidade do ar. A EPA também aprovou a requisição de Nova Jérsei de parar o uso de MTBE na gasolina durante o inverno.

25 O perigo ambiental do MTBE pode ser ainda maior do que o de um volume equivalente de gasolina pura. Os constituintes da gasolina considerados mais perigosos são os hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno, etilbenzeno e

xileno (coletivamente, "BTEX"). Os hidrocarbonetos aromáticos BTEX têm os menores limites de contaminação aceitáveis da água potável. Tanto o etanol, quanto o MTBE aumentam os riscos ambientais apresentados pelos compostos BTEX, além de sua própria toxicidade. O etanol e o MTBE agem como co-solventes de compostos BTEX na gasolina. Como resultado, os vapores de BTEX de uma fonte de contaminação de gasolina contendo etanol e/ou MTBE vão mais longe e mais rápido do que de um que não contenha qualquer oxigenato.

Os compostos aromáticos BTEX têm uma solubilidade relativamente mais baixa na água do que o MTBE. Compostos BTEX tendem a biodegradar-se in situ quando vazam no solo e águas subterrâneas. Isso proporciona pelo menos alguma atenuação natural. Com relação aos compostos BTEX, entretanto, o MTBE se biodegrada a uma taxa significativamente mais baixa, de pelo menos uma ordem de magnitude, ou dez vezes mais lentamente. Algumas fontes estimam que o tempo requerido para que o MTBE se degrade a menos de alguns por cento do nível contaminante original seja de cerca de dez anos.

Outras iniciativas envolveram esforços para formular uma gasolina - reformulada - de queima mais limpa (RFG). Por exemplo, a Union Oil Company da Califórnia (UNOCAL) obteve inúmeras patentes norte-americanas que cobrem várias formulações de RFG. Jessup et al., patente norte-americana nº 5.288.393, para Combustível de Gasolina (22 de fevereiro de 1994); Jessup et al., patente norte-americana nº 5.593.567, para Combustível de Gasolina (14 de janeiro de 1997); Jessup et al., patente norte-americana nº 5.653.866,

para Combustível de Gasolina (5 de agosto de 1997); Jessup et al., patente norte-americana nº 5.837.126, para Combustível de Gasolina (17 de novembro de 1998); Jessup et al., patente norte-americana nº 6.030.521, para Combustível de Gasolina (29 de fevereiro de 2000). As patentes da UNOCAL especificam vários pontos finais na mistura de gasolina e alegam reduzir as emissões de contaminantes selecionados: monóxido de carbono (CO), óxidos nítricos (NOx), hidrocarbonetos não queimados (HC) e outras emissões.

10           A UNOCAL já impôs uma de suas patentes de RFG. Union Oil Company of California v. Atlantic Richfield, et al., 34 F.Supp.2d 1208 (C.D. Cal. 1998); e Union Oil Company of California v. Atlantic Richfield, et al., 34 F.Supp.2d 1222 (C.D. Cal. 1998). A decisão da corte distrital estabeleceu uma taxa de royalties substancial (5 ¼ centavos por galão (3,78 litros)) para a formulação de RFG patenteada pela UNOCAL. Isso aumentou substancialmente os custos de combustíveis para motores nos mercados afetados. Embora a decisão judicial tenha sido confirmada na apelação, Union Oil  
15           Company of California v. Atlantic Richfield, et al., 208 F.3d 989, 54 USPQ2d 1227 (Fed. Cir. 2000), e a Suprema Corte tenha negado sua revisão.

          Historicamente, as margens no refino e comercialização de combustíveis para motores tendem a ser estreitas,  
25           tipicamente de menos de um centavo por galão (3,78 litros). Alexi Barrionuevo, "Stumped at the Pump? Look Deep into the Refinery", WALL STREET JOURNAL, B1 (26 de maio de 2000), que é aqui incorporado por referência. A RFG impõe custos adici-

onais aos refinadores. Essas formulações aumentam os custos do produto acabado, com relação à gasolina pura. Memorando de Lawrance Kumins, Especialista em Política Energética, Recursos, Ciência e Divisão da Indústria, Biblioteca do Congresso, aos Membros do Congresso, "Midwest Gasoline Price Increases" (16 de junho de 2000), que é aqui incorporado por referência. A taxa de royalties da UNOCAL de 5 ¾ centavos por galão (3,78 litros) impõe uma carga de custos adicionais substancial à RFG.

10               Esses vários problemas prejudicaram a eficácia ou efetividade em termos de custos de cada uma dessas várias alternativas. Os álcoois não resolveram as necessidades de desempenho e emissão de combustíveis aperfeiçoados para motores. O MTBE apresenta problemas ambientais (solo e águas subterrâneas) e de saúde pública inaceitáveis. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE), 65 Fed.Reg. 16093 (2000) (a ser codificado em 40 C.F.R. pt. 755) (proposto em 24 de março de 2000). A gasolina reformulada é controvertida e cara. Portanto, ainda resta uma necessidade substancial e não atendida de uma formulação de gasolina aperfeiçoada que aumente (ou pelo menos não prejudique) o desempenho, reduzindo, ao mesmo tempo, emissões e os riscos ambientais e de saúde pública dos combustíveis para motores. A presente invenção satisfaz essas necessidades.

25               A presente invenção emprega uma combinação única de nitroparafinas e óleo de éster para aumentar o desempenho e reduzir as emissões de motores de combustão interna e, em particular, automóveis. Nitroparafinas foram usadas em for-

mulações de combustíveis anteriores, para diferentes aplicações em motores, sem atingir os resultados da presente invenção. Por exemplo, nitroparafinas são usadas há muito tempo como combustíveis e/ou aditivos para combustíveis em motores de modelos, motores de turbinas e outros motores especializados. Nitrometano e nitroetano foram usados por praticantes de hobbies. Nitroparafinas também foram amplamente usadas em corridas curtas, e outras aplicações de corridas, devido ao seu teor de energia extremamente elevado.

10           O uso de nitroparafinas em combustíveis para motores de automóveis, entretanto, tem várias desvantagens distintas. Em primeiro lugar, as nitroparafinas são explosivas e apresentam perigos substanciais. Em segundo lugar, as nitroparafinas são significativamente mais caras que a gasolina - tão caras que impedem seu uso em aplicações em automóveis. Em terceiro lugar, as nitroparafinas são em geral usadas em motores especializados que são muito diferentes de motores de automóveis. Em quarto lugar, o elevado teor de energia de nitroparafinas requer a modificação do motor, e cuidados adicionais no transporte, armazenamento e manipulação tanto da nitroparafina, quanto do combustível. Além disso, em algumas aplicações em combustíveis, as nitroparafinas têm tendência a formar um gel. O alto custo e o teor de energia extremamente elevada de nitroparafinas impediram seu uso como combustível para automóveis. Além do mais, a extrema volatilidade e o perigo de explosão do nitrometano afastaram seu uso como combustível para motores de automóveis.

Apesar dessas desvantagens, foram expedidas paten-

tes para formulações de combustíveis contendo nitroparafinas. Uma dessas, Michaels, patente norte-americana n.º 3.900.297, para Combustível Para Motores (19 de agosto de 1975), descreve uma formulação de combustível para motores  
5 compreendendo composições de nitroparafina. Michaels nota que as formulações de nitroparafina têm uma tendência a pré-ignição em motores de combustão interna alternados. Além disso, Michaels nota que as nitroparafinas não são prontamente miscíveis em hidrocarbonetos.

10 Michaels expõe e reivindica uma formulação que se destina a aumentar a solubilidade de nitroparafinas em hidrocarbonetos. Michaels reivindica que as nitroparafinas podem se tornar solúveis em gasolina por inclusão de um óleo lubrificante de éster sintético. Michaels especifica que  
15 qualquer gasolina comercialmente disponível, com um ponto de ebulição entre 60° e 204°C (140° e 400°F), é adequada. Michaels alega que a inclusão de óleo lubrificante de éster nos níveis especificados por Michaels “tornaria perfeitamente miscíveis misturas de nitroalcano/gasolina de outra forma  
20 imiscíveis”. Patente ‘297 de Michaels, col. 2, linhas 27 - 28.

Michaels nota expressamente que uma das vantagens da inclusão de óleo lubrificante de éster em sua invenção é a de proporcionar uma lubrificação do cilindro superior:  
25 “[a] inclusão de lubrificante de éster em composições de combustível para motores de combustão alternados tem a vantagem adicional de proporcionar lubrificante interna dentro do motor, reduzindo, dessa forma, o desgaste do motor e me-

lhorando a eficiência do motor". Patente '297 de Michaels, col. 2, linhas 31 - 35. "Lubrificantes de éster do tipo adequado para uso nas composições de combustível da presente invenção [de Michaels] incluem aqueles que encontraram amplo  
5 uso como "óleo sintético" em modernos motores a jato. Esses incluem os óleos lubrificantes sintéticos comercialmente disponíveis atendendo [sic] as Especificações Militares MIL-L-7808 e MIL-L-9236 do tipo éster. Exemplos específicos de óleos sintéticos comercialmente disponíveis adequados para  
10 uso nas composições da presente invenção incluem o Texaco SATO N° 7730 Óleo Sintético Para Turbinas de Aviação, Monsanto Skylube N° 450 Óleo Para Motores a Jato 20, e [Mobil] II Óleo Para Turbinas." Patente '297 de Michaels, col. 3, linhas 11- 21. Michaels descreve as formulações químicas de  
15 vários óleos de éster, Patente '297 de Michaels, col. 3, linha 11 a col. 6, linha 42, cuja discussão é aqui incorporada por referência. Os óleos lubrificantes de éster da presente invenção incluem, sem limitação, aqueles descritos por Michaels em sua patente '297, assim como quaisquer outros  
20 óleos de éster que possam ser adequados para atingir os objetivos da presente invenção.

Michaels nota expressamente que: "[ó]leos de éster comercialmente disponíveis da descrição acima normalmente contêm aditivos para melhorar seu desempenho como lubrifi-  
25 cantes, esses aditivos ordinariamente não afetando de maneira adversa o desempenho desses óleos em minhas [de Michaels] composições de combustíveis. Em geral, por razões de pronta disponibilidade, o uso de óleo de éster na forma de óleos

para turbinas de éster sintético comercialmente disponíveis é preferido." Patente '297 de Michaels, col. 4, linhas 44 - 50. Michaels não apenas inclui os aditivos normalmente encontrados comercialmente nesses óleos de éster, ele expressamente os prefere.

Entre os aditivos tipicamente incluídos em óleos de éster comercialmente disponíveis estão os retardadores de chama. Esses retardadores de chama inibem a combustão do óleo, sem prejudicar a miscibilidade das nitroparafinas, permitindo que o óleo de éster lubrifique o cilindro superior.

Michaels especifica que: "[o] óleo de éster empregado na quantidade mínima requerida para fornecer composições [sic] de combustível líquido homogênea. O uso de menos do que essa quantidade resulta em composições não homogêneas, com concomitante separação física dos componentes líquidos em camadas, e o uso de quantidades excessivas de óleo de éster é um desperdício e pode resultar em excesso de deposição de carbono no motor, sujeira nas velas e, em geral, operação insatisfatória do motor. Nenhuma regra geral pode ser estabelecida fixando quantidades precisas de óleo de éster requeridas para se atingir a homogeneidade das composições, pois essa quantidade depende de variáveis como o tipo de gasolina, nitroalcano e óleo de éster, assim como das proporções em que a gasolina e o nitroalcano são incorporados na composição. ... Como guia genérico, o uso de óleo de éster em proporções de 1 a 4 partes de óleo de éster para 8 partes de nitroalcano comumente proporcionam uma mistura ho-

mogênea". Patente '297 de Michaels, col. 5, linha 47 a col. 6, linha 2.

A única exposição de Michaels da fabricação do aditivo ou combustível se refere a como determinar a quantidade apropriada de óleo de éster para fornecer uma mistura homogênea: "as quantidades requeridas de óleo de éster são prontamente determinadas por experimentação simples de natureza rotineira, por exemplo, primeiro adicionando-se o nitroalcano à gasolina na quantidade desejada, então, adicionando-se o óleo de éster em pequenas partes, seguido por mistura completa após cada adição, até se obter uma mistura homogênea." Patente '297 de Michaels, col. 5, linhas 61 - 66. Em contraste, tanto o processo da presente invenção, quanto o produto obtido pelo presente processo são diferentes dos de Michaels.

Michaels reivindica que sua invenção melhora a eficiência da combustão: "[a]s vantagens do uso do combustível da presente invenção são encontradas em menor consumo de combustível devido ao alto BTU de energia desenvolvido, resultando em saída de potência mais alta e queima mais limpa, pois as misturas adicionadas (de nitroalcanos e suas misturas) melhoram a eficiência de combustão", patente '297 de Michaels, col. 6, linhas 29 - 34, em conjunto com motores com velas de ignição. Michaels especula que "[a]s mesmas vantagens podem ocorrer quando esse combustível é usado em outros motores de combustão interna ou motores a jato". Patente '297 de Michaels, col. 6, linhas 34 - 36. Todavia, Michaels não apresenta dados que sustentem essa conjectura.

Nem Michaels identifica qualquer aumento de potência ou redução de emissões, além do alto teor de BTU e eficiência de combustível mais elevada do combustível de Michaels.

Michaels reivindica um combustível compreendendo  
5 de 5 a 95% (em volume) de gasolina e 95 a 5% de aditivo. O aditivo de Michaels, por sua vez, compreende de 10 a 90% de nitroparafina e de 90 a 10% de óleo lubrificante de éster. Michaels reivindica que seu combustível é uma mistura homogênea de aditivo e gasolina. Ele atribui seus resultados à  
10 capacidade do óleo lubrificante de éster de tornar a nitroparafina solúvel em gasolina. Os componentes de Michaels são uma mistura e não reagem entre si. São uma simples mistura.

Os presentes inventores não sabem se a formulação descrita e reivindicada por Michaels chegou a ser usada como  
15 combustível para motores de automóveis. Embora Michaels vendesse um aditivo para combustível de automóveis, os presentes inventores acreditam que o aditivo que Michaels vendia possa ter sido diferente do aditivo exposto na patente '297 de Michaels.

20 O combustível de Michaels compreende de 0,5 a 8,15 por cento em volume de nitroalcano. Em níveis tão elevados, a formulação de Michaels ensina se afasta muito de aplicações em automóveis. O teor de energia dos nitroalcanos é simplesmente elevado demais para uso automotivo. O próprio  
25 Michaels apresentou apenas exemplos de motores de modelos, turbinas, motores a jato e outras aplicações especializadas. Nem Michaels teria sido compreendido por aqueles versados na técnica como sugerindo um combustível viável para automó-

veis. Altos níveis de nitroalcano provavelmente danificariam ou destruiriam um motor de automóvel.

O custo do aditivo de Michaels é substancialmente mais elevado que o custo da gasolina. A uma concentração de  
5 mesmo 5 por cento em volume, o custo da formulação acabada misturada de acordo com os ensinamentos de Michaels seria várias vezes, se não de ordens de magnitude, mais alto que o custo de um volume equivalente de gasolina. A concentrações mais elevadas, que Michaels ensina que poderiam variar até  
10 95 por cento em volume, o custo é proibitivo. O combustível de Michaels não é eficaz em termos de custo para uso em veículos a motor.

Antes de 1985, uma composição similar foi comercializada por um indivíduo de nome Moshe Tal, por meio de uma  
15 companhia chamada TK-7. O Sr. Tal vendia a formulação como "ULX-15". De 1985 a março de 1987, Tal forneceu uma formulação que, segundo consta, era preparada de acordo com a patente de '297, a uma companhia que negociava sob o nome Energex. A Energex comercializou ativamente o produto por  
20 todo o oeste dos Estados Unidos fazendo propaganda em revistas "de atividades ao ar livre", como FIELD AND STREAM. Os diretores da Energex participaram de vários eventos, como competições de pesca, onde, em pelo menos uma ocasião, demonstraram o produto da Energex/TK-7 para uso em motores de  
25 barcos de pesca. A formulação da Energex/TK-7 apresentou vendas limitadas apenas em um estreito mercado não automotivo. Michaels posteriormente declarou que a formulação da Energex/TK-7 era coberta por sua patente '297.

Os presentes inventores acreditam que a formulação da Energex/TK-7 compreendida a seguinte composição:

Tabela 1

Formulação da "Energex/TK-7"

| Componente                       | Volume de Formulação<br>(Partes do Total) |
|----------------------------------|-------------------------------------------|
|                                  |                                           |
| 2-nitropropano                   | 35 - 38                                   |
| Nitroetano                       | 3 - 4                                     |
| Nitrometano                      | 1 - 2                                     |
| Mobil Jet II™                    | ½ - 1                                     |
| Álcool (metanol ou isopropílico) | 1 - 2                                     |
|                                  |                                           |
| Total:                           | 40 ½ - 47                                 |

5

Em 1986, um indivíduo que se identificou como Michaels contatou a Energex e declarou que o aditivo da Energex infringia a patente '297 de Michaels. Um diretor da Energex, Don Young, encontrou-se com Michaels em Nova Iorque em 1986. Young observou algumas partes da preparação de Michaels do aditivo da patente '297. Embora nenhum processo de mistura seja apresentado na patente '297, Young compreendeu que a preparação da composição da patente '297 envolvia um procedimento de misturação específico. A Energex e Michaels entraram em um acordo pelo qual a Energex continuaria a vender a formulação.

Os presentes inventores acreditam que o aditivo da Energex/TK-7 fosse vendido tanto para motores de popa a ga-

solina, quanto a diesel. Um ou dois galões (3,78 litros ou 7,56 l) de combustível diesel eram adicionados à formulação de diesel. Os presentes inventores não sabem de nenhum teste de desempenho da formulação de Michaels nesse período de tempo (antes de março de 1987). Em 1987, a Energex, sem dinheiro, declarou falência e parou as vendas. O produto da TK-7 não foi comercializado de março de 1987 a cerca de maio de 1988.

Em maio de 1988, Young começou a vender o produto em uma forma ligeiramente modificada, sob o nome "PbFree". PbFree obtinha o produto de W. R. Grace, sob a supervisão de Michaels. A PbFree vendia a formulação como "TGS". A formulação TGS do aditivo vendido pela PbFree era substancialmente igual à formulação da Energex/TK-7:

Tabela 2

Formulação "TGS" da PbFree

(1988 a 1990)

| Componente                       | Volume de Formulação<br>(Partes do Total) |
|----------------------------------|-------------------------------------------|
| 2-nitropropano                   | 35 - 38                                   |
| Nitroetano                       | 3 - 4                                     |
| Nitrometano                      | 1 - 2                                     |
| Mobil Jet II™                    | ½ - 1                                     |
| Álcool (metanol ou isopropílico) | 1 - 2                                     |
| Total:                           | 40 ½ - 47                                 |

Embora os presentes inventores não conheçam nenhum

dado de desempenho disponível para a formulação da Ener-gex/TK-7 que foi aparentemente vendida antes de 1985 até 1987, testes de desempenho foram conduzidos na formulação TGS da PbFree entre 1989 e 1990.

5           Como proposição genérica, testes de combustíveis para motores estão sujeitos a um alto grau de variabilidade, requerendo parâmetros de teste e controles precisamente de-  
finidos. A gasolina é de composição extremamente variável. O controle do combustível é essencial para assegurar resulta-  
10 dos estatisticamente significativos no teste de desempenho de motores. O Livro Anual dos Padrões ASTM 2000, Seção Cin-  
co: Produtos de Petróleo, Lubrificantes e Combustíveis Fós-  
seis, Volume 05.40, Produtos de Petróleo e Lubrificantes (IV): D 5966 - última; Instituto Americano de Padrões Nacio-  
15 nais (ANSI), "Combustíveis Automotivos - Diesel - Exigências e Processos de Teste", Publicação nº SS-EM 590, e "Combustí-  
veis Automotivos - Gasolina sem Chumbo - Exigências e Pro-  
cessos de Teste", Publicação nº SS-EM 228; Sociedade de En-  
genheiros de Automóveis (SAE), "Gasolinas Automotivas", Pu-  
20 blicação nº J312199807 (julho de 1998), que são aqui incor-  
porados por referência.

Diferentes lotes da mesma formulação sob condições comparáveis podem variar até 5 - 17%, dependendo da variável de emissão que está sendo medida. A variabilidade também é  
25 inerente aos dados coletados em testes de desempenho. Os ve-  
ículos diferem e até o mesmo veículo varia de desempenho de um dia para outro. A variabilidade entre "carros nominalmen-  
te idênticos" pode ser de aproximadamente 10 a 27 por cento

do valor médio, para um número repetido de testes usando o mesmo combustível em inúmeros veículos similares. Efeitos de Aromáticos, MTBE, Olefinas e T<sub>90</sub> Sobre as Emissões de Exaustão em Massa de Veículos Atuais e Antigos - Programa de Pesquisa do Aperfeiçoamento da Qualidade de Automóveis/Óleo. Sociedade de Engenheiros de Automóveis (SAE) Artigo Técnico Série 912322, Encontro e Exposição de Combustíveis e Lubrificantes Internacionais, Toronto, Canadá (7 - 10 de outubro de 1991), que é aqui incorporado por referência. Em testes repetidos dos mesmos veículos usando o mesmo combustível, os resultados podem variar em aproximadamente 5 a 17% do valor médio (SAE, 1991). Condições atmosféricas, como umidade, também podem introduzir variabilidade (SAE, 1991).

Os testes do produto TGS entre 1989 e 1990 não satisfizeram nem essas exigências genericamente aceitas de confiabilidade em testes de desempenho de motores. Portanto, espera-se que a variabilidade dos dados de teste de TGS seja ainda maior que 5 - 17%.

Testes preliminares do produto TGS foram conduzidos pela Universidade de Nebraska e pela Universidade Estadual de Cleveland em 1989 e 1990. Ambos foram pequenos estudos "pilotos". Ambos pesquisadores recomendaram testes mais agressivos para validar os resultados iniciais. Os presentes inventores acreditam que esses testes definitivos nunca foram conduzidos.

O Professor Ronald Haybron do Departamento de Física da Universidade Estadual de Cleveland conduziu uma avaliação preliminar do produto TGS em 1989. Ele testou um veí-

culo e usou gasolina de posto sem chumbo regular (octanagem de 87), em vez de uma formulação de combustível padrão, conforme requerido por padrões de testes genericamente aceitos. Os dados também não foram medidos nos mesmos pontos (por exemplo, às mesmas velocidades do motor). Essas limitações de procedimento, pequeno tamanho da amostra e falta de controle adequado impediu que qualquer conclusão confiável fosse tirada do estudo Estadual de Cleveland.

O estudo Estadual de Cleveland testou o aditivo a uma concentração de 2,96 ml (0,1 oz.) de aditivo por galão (3,78 l) de combustível. Essa é uma concentração de aditivo bem abaixo dos níveis especificados e reivindicados na patente '297 de Michaels. Michaels apresenta uma concentração de aditivo de 5 a 95% (184,8 ml a 3,60 l por 3,78 litro (6,25 oz. a 121,6 oz. por galão)) ou mais. O teste Estadual de Cleveland foi realizado fora dessa faixa. Embora os resultados não fossem estatisticamente significativos, o Prof. Haybron declarou um aumento de potência de 8 a 20% e uma saída de monóxido de carbono reduzida em 8 a 10%, bem dentro da variabilidade mesmo de um estudo bem controlado.

O Professor Peter Jenkins, da Universidade de Nebraska, foi incapaz de duplicar esses resultados. A Universidade de Nebraska, Departamento de Engenharia Mecânica, conduziu testes do "Aditivo Para Combustíveis TGS". Os testes de Nebraska avaliaram os dados às mesmas velocidades de motor para cada concentração de aditivo. Entretanto, também seu usou gasolina de posto (regular, octanagem de 87), em vez de um combustível de referência controlado. Apenas dois

veículos foram testados. Embora algumas avaliações mostrassem melhora a concentrações mais elevadas de aditivo (isto é, 14,80 ml por 3,78 litro (0,5 oz. por galão)), mostraram pouca, se havia, diferença às concentrações mais baixas testadas 2,96 ml por 3,78 litro (0,1 oz. por galão)). Embora o Prof. Jenkins alegasse que os testes mostraram uma melhora de 10 a 14% no consumo de combustível, esses valores estão bem dentro da variabilidade mesmo de um estudo bem controlado. Houve pouca a nenhuma melhora nos outros parâmetros.

Em 1990, a PbFree modificou a formulação, mas continuou a vender o aditivo com a composição identificada na Tabela 3:

Tabela 3

Formulação da PbFree

(1990 a 1998)

| Componente                       | Volume de Formulação<br>(Partes do Total) |
|----------------------------------|-------------------------------------------|
|                                  |                                           |
| 2-nitropropano                   | 28                                        |
| Nitroetano                       | 11 - 15                                   |
| Nitrometano                      | 6 - 15                                    |
| Mobil Jet II™                    | 1                                         |
| Álcool (metanol ou isopropílico) | 1 - 2                                     |
|                                  |                                           |
| Total:                           | 46 - 59                                   |

Os presentes inventores acreditam que a PbFree tentou vender o produto à Leaseway Trucking Company e à

Cummins Engines Corporation durante 1991. Nessa ocasião, a formulação era suprida pela W. R. Grace sob a supervisão de Michaels.

Os presentes inventores acreditam que a PbFree supriu o produto à Universidade Brigham Young (BYU), Escola de Engenharia, para testes. O produto foi fornecido por Michaels. Os presentes inventores compreendem que a composição da PbFree foi incapaz de melhorar o desempenho ou reduzir as emissões nos testes da BYU.

Em 1992, Michaels parou de suprir o produto à PbFree. Young tentou duplicar a formulação de Michaels a partir de fontes publicamente disponíveis, como a patente '297 de Michaels. Young foi incapaz de duplicar a formulação de Michaels apenas a partir da patente '297, todavia, com base na observação de Young sobre a preparação de Michaels de seu aditivo em 1986, Young determinou que era necessária uma etapa de misturação especial. Young experimentou com vários processos - agitação, revolvimento dos componentes em um tambor fechado e "termoaeração" - e foi capaz de oferecer uma formulação de aditivo para venda. Nenhum desses procedimentos de misturação é exposto na patente '297 de Michaels.

Young continuou a fabricar e vender a formulação acima identificada como formulação da "PbFree" até 1998, quando a PbFree cessou suas operações. Os presentes inventores não conhecem nenhum teste referente ao desempenho da formulação da PbFree durante esse período. Em 1998, Young começou a vender o aditivo sob o nome Envirochem, LLC ("Envirochem"). A formulação "EChem" da Envirochem é identifica-

da na Tabela 4:

Tabela 4  
Formulação "EChem" da Envirochem  
(1998 a 1999)

| Componente            | Volume de Formulação<br>(Partes do Total) |
|-----------------------|-------------------------------------------|
|                       |                                           |
| Nitropropano (1 ou 2) | 29                                        |
| Nitroetano            | 10                                        |
| Nitrometano           | 10                                        |
| Tolueno               | 5                                         |
| Mobil Jet II™         | 1                                         |
|                       |                                           |
| Total:                | 55                                        |

5

Além das formulações anteriores derivadas de Michaels (a saber, a ULX-15, TGS, PbFree e formulação EChem acima discutida), outros inventores apresentaram e reivindicaram aditivos compreendendo nitroparafinas e tolueno e/ou  
 10 óleo de éster. Muitas dessas formulações anteriormente conhecidas, entretanto, eram para uso como combustível para motores de modelos ou lubrificante. Veja, por exemplo, Brodhacker, patente norte-americana n.º 2.673.793, para Combustível Para Motores de Modelos (30 de março de 1954); Har-  
 15 tley, patente norte-americana n.º 5.880.075, para Lubrificantes Biodegradáveis Sintéticos e Fluidos Funcionais (9 de março de 1999); e Tiffany, patente norte-americana n.º 5.942.474, para Óleo Lubrificante Sintético à Base de Éster

de Dois Ciclos (24 de agosto de 1999). Duas patentes que são do conhecimento dos presentes inventores apresentam o uso de uma formulação de nitroparafina e óleo de éster/tolueno para uso como um aditivo de combustível: Gorman, patente norte-americana n.º 4.330.304, para Aditivo Para Combustíveis (18 de maio de 1982); e Simmons, patente norte-americana n.º 4.073.626, para Aditivo Para Combustível de Hidrocarboneto e Processo Para Melhorar a Combustão de Combustíveis de Hidrocarboneto (14 de fevereiro de 1978).

10               Gorman apresenta uma mistura de nitroparafinas incluindo: nitropropano, nitroetano, nitrometano e outros, a 3 - 65 por cento em peso do aditivo. Gorman também apresenta formulações em que o tolueno está presente em uma concentração de 74 por cento em peso, excedendo bem a da presente invenção, juntamente com óxido de propileno, hidroperóxido de tert-butila, nitropropanos 1 e 2 e anidrido acético. Gorman, 15 patente '304, col. 9, linha 53.

              Simmons apresenta uma mistura de uma parte de sais de ferro de ácido aromático nitro, 10 a 100 partes de nitroparafina e um solvente, que pode ser tolueno. Simmons não 20 expõe o uso de óleo de éster. Em alguns dos exemplos de Simmons, o sal é adicionado diretamente ao combustível sem solvente. Em pelo menos dois dos exemplos de Simmons, o solvente compreender cerca de um quarto da mistura de combustível, excedendo bem as concentrações de tolueno e/ou óleo de éster 25 na presente invenção.

              Nem Gorman nem Simmons, nem qualquer uma das outras formulações anteriormente conhecidas, apresenta as fai-

xas de nitroparafinas e de óleo de éster e/ou tolueno da presente invenção, sem falar dos benefícios únicos da presente invenção na redução de emissões. Formulações anteriormente conhecidas eram preparadas por um processo diferente  
5 do da presente invenção. Muitas das formulações anteriormente conhecidas são usadas em concentrações mais elevadas no combustível do que na presente invenção. A presente invenção, entretanto, reduz as emissões a concentrações mais baixas de aditivo. Além disso, a presente invenção pode ser  
10 usada com vários combustíveis, incluindo: gasolina, gasolina e MTBE, gasolina e etanol e formulações de gasolina/etanol/MTBE.

Em janeiro de 2000, os ativos da Envirochem foram comprados pela First Stanford Envirochem, Inc., que negociava como Magnum Environmental Technologies, Inc., a cessionária do presente pedido. Os presentes inventores fizeram um  
15 esforço diligente para estudar e aperfeiçoar as formulações anteriormente conhecidas. Como resultado desses esforços, os presentes requerentes inventaram uma nova formulação, e um  
20 processo para sua produção e uso.

Os presentes inventores começaram investigando a formulação EChem. Um estudo conduzido pelo Serviço de Testes de Emissão (ETS) em janeiro de 2000 descobriu que, embora a formulação EChem tivesse um desempenho comparável a ou ligeiramente pior que tanto uma gasolina sem chumbo padrão,  
25 quanto uma gasolina padrão mais 11% de MTBE, reduzia as emissões de monóxido de carbono com relação à gasolina, reduzia as emissões de NO<sub>x</sub> com relação à gasolina mais MTBE e

melhorava a eficiência do combustível com relação a ambos.

A presente invenção difere em aspectos significativos das formulações anteriormente conhecidas, assim como de aditivos para combustíveis à base de álcool (etanol) e MTBE, e tem um desempenho melhor que o das formulações anteriormente conhecidas. Uma modalidade da presente invenção é apresentada na Tabela 5:

Tabela 5

Formulação "MAZ 100"

| Componente                                  | Volume de Formulação<br>(Partes do Total) |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                             |                                           |
| 1-nitropropano                              | 29                                        |
| Nitroetano                                  | 10                                        |
| Nitrometano                                 | 10                                        |
| Tolueno                                     | 5                                         |
| Lubrificante de óleo de éster<br>modificado | 1                                         |
|                                             |                                           |
| Total:                                      | 55                                        |

10

Os presentes inventores fizeram inúmeras alterações específicas na formulação e no processo de preparação da composição da presente invenção. Os presentes inventores acreditam que essas alterações produzem as melhoras que eles observaram.

15

Embora as formulações anteriores usassem 1-nitropropano, ou uma combinação de 1-nitropropano e 2, os

presentes inventores removeram, de preferência, o 2-nitropropano da formulação. Sabe-se que o 2-nitropropano é carcinogênico. Sua remoção melhora a segurança de manipulação material do produto.

5               Diferentes das formulações anteriormente conhecidas, que empregavam óleos de éster comercialmente disponíveis, os presentes inventores modificaram, de preferência, o óleo de éster para remover, ou para não introduzir, fosfato de tricresila. Sabe-se que o fosfato de tricresila é uma  
10 neurotoxina. Além disso, o fosfato de tricresila tem propriedades de retardamento de chama. Os presentes inventores acreditam que essa modificação permite um melhor desempenho da invenção em termos de emissões reduzidas, a concentrações mais baixas de aditivo, particularmente na partida a frio.  
15 Também torna o produto mais seguro de manipular.

Os presentes inventores adicionaram, de preferência, tolueno à formulação. Os inventores acreditam que o tolueno possa emulsificar as nitroparafinas, ou tornar as nitroparafinas mais solúveis, na gasolina e reduzir as emissões.  
20

Os presentes inventores reduziram, de preferência, a quantidade de óleo de éster a níveis abaixo da maioria dos aditivos anteriormente conhecidos. Verificou-se que isso também reduz as emissões.

25               Os presentes inventores reduziram, de preferência, a concentração de nitrometano. Sabe-se que o nitrometano é uma neurotoxina. A redução do nitrometano reduz a toxicidade e diminui as emissões.

A presente invenção é empregada, de preferência, a uma concentração global mais baixa no combustível com relação à maioria das formulações anteriormente conhecidas. Isso também diminui as emissões e reduz a toxicidade.

5 A presente invenção melhora o desempenho, reduz as exigências de manipulação do material e diminui os riscos ambientais e de saúde pública e segurança, assim como as emissões, a concentrações em que as formulações anteriores não foram testadas, eram ineficazes ou foram incapazes de  
10 produzir a combinação única de benefícios da presente invenção.

Não foi estabelecido de maneira confiável que as formulações anteriormente conhecidas proporcionassem qualquer melhora no desempenho ou nas emissões. A presente invenção, por outro lado, apresenta benefícios a baixas concentrações de aditivo. Assim, a presente invenção atende à  
15 necessidade há muito sentida, mas ainda não resolvida, de um aditivo para combustíveis aperfeiçoado e ambientalmente seguro. Nenhuma das formulações anteriores do conhecimento dos presentes inventores reduzia as emissões, particularmente na  
20 partida a frio. Nenhuma das formulações anteriores sugere a presente invenção.

#### Objetivos da Invenção

É um objetivo da presente invenção apresentar um  
25 aditivo para combustível de motores que proporcione um melhor desempenho a concentrações de aditivo típicas de aditivos conhecidos e emissões reduzidas a concentrações mais baixas, evitando, ao mesmo tempo, muitos dos problemas asso-

ciados aos aditivos anteriormente conhecidos combustíveis para motores.

Outro objetivo da presente invenção é apresentar um combustível para motores que exiba melhor desempenho com  
5 relação a combustíveis para motores anteriormente conhecidos, evitando, ao mesmo tempo, muitos dos problemas associados a combustíveis para motores anteriormente conhecidos.

Um objetivo adicional da presente invenção é apresentar um combustível para motores que reduza as emissões  
10 com relação a combustíveis para motores anteriormente conhecidos, evitando, ao mesmo tempo, muitos dos problemas associados a combustíveis para motores anteriormente conhecidos.

Ainda outro objetivo da presente invenção é apresentar um substituto, ou suplemento, para oxigenatos, como  
15 etanol e MTBE.

Outro objetivo da presente invenção é apresentar um substituto, ou suplemento, para oxigenatos, como etanol e MTBE, que reduza as emissões.

Um objetivo adicional da presente invenção é reduzir as emissões na partida a frio.  
20

Um objetivo adicional da presente invenção é apresentar uma formulação de combustível aperfeiçoada que reduza as emissões totais de hidrocarbonetos.

Ainda outro objetivo da presente invenção é apresentar uma formulação aperfeiçoada que reduza as emissões de  
25 hidrocarbonetos não metano.

Outro objetivo da presente invenção é apresentar uma formulação de combustível aperfeiçoada que reduza as

emissões de monóxido de carbono.

Um objetivo adicional da presente invenção é apresentar uma formulação de combustível aperfeiçoada que reduza a formação de NO<sub>x</sub>.

5 Um objetivo adicional da presente invenção é apresentar uma formulação de combustível aperfeiçoada que reduza a formação de ozônio.

Ainda outro objetivo da presente invenção é reduzir a formação de precursores da formação de ozônio.

10 Outro objetivo da presente invenção é reduzir emissões de hidrocarbonetos na partida a frio.

Um objetivo adicional da presente invenção é reduzir as emissões de monóxido de carbono na partida a frio.

15 Um objetivo adicional da presente invenção é reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> na partida a frio.

Ainda outro objetivo da presente invenção é reduzir a formação de ozônio na partida a frio.

Objetivos e vantagens adicionais da invenção são apresentados, em parte, na descrição a seguir e, em parte, serão óbvios com a descrição ou poderão ser aprendidos com a prática da invenção. Os objetivos e vantagens da invenção serão realizados em detalhes por meio das instrumentalidades e combinações particularmente indicadas nas reivindicações anexas.

## 25 Breve Descrição dos Desenhos

A Fig. 1 é um gráfico representando a porcentagem de melhora das emissões de um combustível compreendendo o aditivo da presente invenção (MAZ 100) com relação a Indole-

ne, um combustível de referência padrão.

A Fig. 2 é um gráfico representando a porcentagem de melhora das emissões de um combustível compreendendo o aditivo da presente invenção (MAZ 100) com relação a MTBE.

5 A Fig. 3 é um gráfico representando a porcentagem de melhora das emissões de um combustível compreendendo o aditivo da presente invenção (MAZ 100) com relação a RFG.

A Fig. 4 é um gráfico representando a técnica anterior, a saber, a porcentagem de melhora das emissões de um  
10 combustível compreendendo MTBE com relação a Indolene, um combustível de referência padrão.

A Fig. 5 é um gráfico representando a técnica anterior, a saber, a porcentagem de melhora das emissões de um combustível compreendendo RGF com relação a Indolene, um  
15 combustível de referência padrão.

A Fig. 6 é um gráfico representando a porcentagem de melhora das emissões de um combustível compreendendo o aditivo da presente invenção (MAZ 100), e MTBE e RFG da técnica anterior, cada um com relação a Indolene, um combustí-  
20 vel de referência padrão.

#### Breve Sumário da Invenção

A presente invenção compreende uma formulação aperfeiçoada de aditivo para combustível e um processo para sua preparação e uso. Conforme aqui incorporada, a presente  
25 invenção compreende: uma formulação de aditivo para combustíveis e um combustível contendo o aditivo, compreendendo: nitroparafina; um óleo de éster e/ou um agente de solubilização e/ou hidrocarboneto aromático; o combustível resultan-

do em emissões reduzidas com relação a um combustível não contendo o aditivo, quando queimado em uma caldeira, turbina ou motor de combustão interna.

Em outra modalidade, a presente invenção compreende: uma formulação de aditivo para combustíveis, ou um combustível contendo o aditivo, compreendendo: um primeiro componente compreendendo de 0 a 99 por cento em volume de nitroparafina, selecionado no grupo que consiste em: 1-nitropropano, 2-nitropropano, nitroetano e nitrometano; um  
10 segundo componente, compreendendo substancialmente o restante da formulação de aditivo, selecionado no grupo que consiste em: lubrificante de óleo de éster, e/ou um agente de solubilização com pelo menos uma extremidade quimicamente relativamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente  
15 te relativamente não polar, e um hidrocarboneto aromático; a formulação de aditivo reduzindo as emissões de uma ou mais das emissões selecionadas no grupo que compreende: hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos não metano, monóxido de carbono, NO<sub>x</sub> e precursores de ozônio. O hidrocarboneto aromático  
20 co pode incluir, mas não se limita a, um derivado alifático de benzeno, benzeno, xileno ou tolueno.

Em uma modalidade adicional, a presente invenção compreende: uma formulação de aditivo para combustíveis de motores e um combustível contendo o aditivo, compreendendo:  
25 de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em volume de nitrometano; de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em volume de nitroetano; de cerca de 40 a cerca de 60 por cento em volume de 1-nitropropano; de cerca de 2 a cerca de 8 por cento em

volume de tolueno; e de cerca de 1 a cerca de 3 por cento em volume de óleo de éster modificado, ou de um agente de solubilização.

Em ainda outra modalidade, a presente invenção  
5 compreende: um processo para a preparação de uma formulação de aditivo para combustível, compreendendo: em um recipiente de misturação, a adição de cerca de 1 parte de óleo de éster modificado que seja substancialmente livre de fosfato de tricresila ou de um agente de solubilização; a adição de  
10 cerca de 5 partes de tolueno; deixando-se o óleo de éster ou o agente de solubilização e o tolueno em repouso durante cerca de 10 minutos a temperatura e pressão ambientes; adição de cerca de 10 partes de nitrometano à mistura de óleo de éster ou agente de solubilização e tolueno; adição de  
15 cerca de 10 partes de nitroetano à mistura; adição de cerca de 29 partes de 1-nitropropano à mistura; e aeração da mistura suavemente, através de um tubo de calibre estreito a baixa pressão, e temperatura ambiente. Conforme aqui incorporada, a invenção também compreende um aditivo preparado  
20 pelo processo da presente invenção. A invenção também compreende um combustível compreendendo um aditivo preparado pelo processo da presente invenção, assim como o uso dos produtos de aditivo e combustível como um combustível.

O combustível pode ser usado em qualquer tipo de  
25 unidade de força, incluindo, mas não limitadas a, uma caldeira, uma turbina, motor de combustão interna ou qualquer outro tipo de aplicação apropriada.

Tanto a descrição genérica precedente, quanto a

descrição detalhada a seguir são apenas exemplificativas e explicativas, e não são restritivas da invenção conforme reivindicada. Os desenhos anexos, que são aqui incorporados por referência, e constituem parte do relatório, ilustram 5 certas modalidades da invenção e, juntamente com a descrição detalhada, servem para explicar os princípios da presente invenção.

#### Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

Conforme ilustrado pelos dados nas tabelas e gráficos anexos, e exposto nas reivindicações anexas, a presente invenção é um aditivo de combustível para combustíveis de 10 motores para motores de combustão interna, compreendendo: nitroparafina e um agente de solubilização. Conforme aqui incorporado, o agente de solubilização pode ser qualquer um 15 dentre vários ésteres, incluindo, sem limitação, óleo de éster, álcool, aminas e/ou hidrocarboneto aromático. A invenção compreende uma formulação aperfeiçoada de aditivo para combustível e um processo para preparação e uso da formulação.

20 Os presentes inventores desenvolveram um novo processo para a criação de uma mistura estável de nitroparafinas em gasolina e/ou combustível diesel, a saber, pela introdução de um óleo de éster e/ou outro agente de solubilização e/ou componente de hidrocarboneto aromático e um procedimento de mistura da presente invenção. Os presentes 25 inventores descobriram que baixas concentrações de aditivos reduzem as emissões, contanto que o óleo de éster tenha sido modificado de acordo com a presente invenção, ou que se use

outro agente de solubilização adequado. Especificamente, o óleo de éster é modificado para remover, ou para não introduzir, o componente fosfato de tricresila de óleos de éster comercialmente disponíveis, e o agente de solubilização tem  
5 pelo menos uma extremidade quimicamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente não polar. A toxicidade foi reduzida pela eliminação, modificação e/ou substituição de componentes e pela redução da concentração de aditivo no combustível, reduzindo, ao mesmo tempo, as emissões.

10               As reduções de emissões são conseguidas pela remoção, introdução, modificação ou redução de vários componentes. Por exemplo, o fosfato de tricresila foi substancialmente removido, ou não introduzido, em óleo de éster comercialmente disponível; um agente de solubilização substituiu  
15 o óleo de éster; 2-nitropropano foi reduzido ou removido da formulação anteriormente conhecida; a concentração de óleo de éster e/ou de agente de solubilização e de nitrometano foi reduzida com relação a certas formulações anteriormente conhecidas; e/ou a concentração global de aditivo no combustí-  
20 tível foi reduzida a um nível menor que a tipicamente usada em invenções anteriormente conhecidas.

Os presentes inventores descobriram que a solubilidade do nitrometano, que normalmente é altamente explosivo e perigoso, é reduzida quando introduzido como um componente  
25 da mistura de combustível (cerca de 170 mg/l), à ordem da solubilidade dos hidrocarbonetos da gasolina (cerca de 120 mg/l), e substancialmente menor que a solubilidade em água relativamente alta de uma mistura de 10% de MTBE em gasolina

(5.000 mg/l). Os presentes inventores descobriram que um equilíbrio cuidadoso da formulação entre os vários componentes é necessário para preparar o produto com segurança, mantendo, ao mesmo tempo, uma capacidade superior de redução das emissões.

Os presentes inventores desenvolveram inúmeros aperfeiçoamentos que acreditam que contribuam para o efeito benéfico da invenção sobre as emissões.

Em primeiro lugar, o componente de óleo de éster da presente invenção compreende óleo de éster que tenha sido modificado a partir de sua forma comercialmente disponível. Na presente invenção, o óleo de éster está presente não com a finalidade de lubrificação do cilindro superior, para reduzir o atrito, como em formulações anteriormente conhecidas, mas, ao invés, para aumentar a miscibilidade das nitroparafinas na gasolina. Óleos de éster comercialmente disponíveis tipicamente incluem vários pacotes de aditivos. Os aditivos tipicamente incluem várias substâncias que conferem várias características ao óleo de éster, como resistência à combustão, resistência à corrosão, estabilidade e uma ampla variedade de outras propriedades. Inventores anteriores e as formulações conhecidas anteriormente à presente invenção ensinavam que o óleo de éster devia ser usado em uma forma que fosse comercialmente disponível, a saber, incluindo os aditivos encontrados em produtos de óleo de éster comercialmente disponíveis.

Inúmeros desses aditivos, entretanto, são altamente tóxicos e são sabidamente contaminantes ambientais. Além

disso, alguns conferem propriedades que não são desejáveis em uma formulação de combustível, como retardamento de chama. A função desses retardadores de chama é a de preservar o óleo de éster evitando sua queima. Dessa maneira, o óleo de éster permanece disponível para lubrificar o cilindro superior. Alguns dos inventores anteriores, incluindo Michaels, ensinaram especificamente os benefícios que decorrem da manutenção dessa propriedade. Além disso, o óleo de éster está presente em uma concentração tão baixa na presente invenção (isto é, de preferência cerca de 1,8 por cento em volume da formulação de aditivo, ou 0,00142 por cento em volume do combustível) que aqueles versados na técnica esperariam que as propriedades de retardamento de chama do óleo de éster comercialmente disponível tivessem um efeito desprezível, se tivesse, sobre o desempenho da presente invenção.

Os presentes inventores, entretanto, em contraste com as formulações anteriormente conhecidas, modificaram o pacote de aditivos do óleo de éster, produzindo propriedades benéficas inesperadas. Os presentes inventores, trabalhando com óleo de éster comercialmente disponível (Mobil Jet II Oil) removeram ou eliminaram um dos componentes aditivos - fosfato de tricresila - do óleo de éster. Embora o fosfato de tricresila seja tóxico, está presente em formulações comercialmente disponíveis de Mobil Jet II Oil. Contrariamente aos ensinamentos de Michaels para empregar óleo de éster comercialmente disponível, os presentes inventores modificaram o óleo de éster da presente invenção para ficar substancialmente livre desse componente tóxico. Os presentes inventores

acreditam que a remoção química do fosfato de tricresila e/ou sua não adição tenha modificado o óleo de éster de maneira benéfica para a presente invenção. Está dentro dos conhecimentos daqueles versados na técnica como modificar um  
5 óleo de éster para remover, ou não introduzir, fosfato de tricresila. Juntamente com outras características da presente invenção, os presentes inventores descobriram que o desempenho e a capacidade de reduzir as emissões foram melhorados pela presente invenção em grau inesperado.

10 O óleo de éster no aditivo, e o aditivo no combustível, estão presentes em concentrações tão baixas na presente invenção que aqueles versados na técnica teriam esperado que a remoção de um componente do óleo de éster não produzisse nenhum efeito sobre o desempenho do combustível  
15 ou sua capacidade de reduzir as emissões, particularmente em vista dos ensinamentos de Michaels. Todavia, os presentes inventores observaram precisamente esses benefícios na presente invenção. Os presentes inventores acreditam que a remoção do componente fosfato de tricresila do óleo de éster  
20 possa ter afetado a invenção em qualquer uma dentre várias maneiras possíveis: por formação de uma nova composição de matéria; por modificação do óleo de éster ou de um ou mais de seus componentes de alguma maneira; por emulsificação ou suspensão das nitroparafinas no combustível; por alguma for-  
25 ma de reação iônica; por alguma forma de reação de metilação; ou afetando a solubilidade de um ou mais dos componentes da presente invenção. Os inventores estão continuando suas investigações.

Aqueles versados na técnica não teriam esperado os benefícios da presente invenção no momento em que a invenção foi feita. A remoção do retardador de chama envolve uma permuta. A presença do retardador de chama permite que o óleo de éster sobreviva à combustão e proporcione uma maior lubrificação do cilindro superior. Inventores anteriores, como Michaels, atribuíram pelo menos alguma medida do melhor desempenho de seus aditivos à melhor lubrificação do cilindro superior pelo óleo de éster. Por outro lado, os presentes inventores descobriram que a melhor lubrificação do cilindro superior não é tão crítica para a presente invenção quanto os benefícios resultantes da remoção do retardador de chama. Embora Michaels focalizasse o aumento de potência e a eficiência do combustível, ambos relacionados à melhor lubrificação do cilindro superior, os presentes inventores estão tentando reduzir as emissões e, em particular, emissões na partida a frio. Com relação a isso, a remoção do fosfato de tricresila do óleo de éster produz resultados benéficos inesperados. Além disso, um agente de solubilização pode substituir o óleo de éster. O agente de solubilização será descrito em maiores detalhes nas páginas a seguir.

Em segundo lugar, o 2-nitropropano é eliminado de certas modalidades da presente invenção. Ao invés, usa-se 1-nitropropano em lugar de 2-nitropropano nessas modalidades da presente invenção. O 2-nitropropano é tóxico. A remoção do 2-nitropropano e sua substituição pelo 1-nitropropano menos tóxico aumenta a segurança por redução da exposição em potencial a substâncias tóxicas. Em contraste, formulações

anteriormente conhecidas, como a de Michaels, usavam exclusivamente 2-nitropropano. Outras simplesmente foram incapazes de distinguir entre 1-nitropropano e 2-nitropropano.

Em terceiro lugar, os presentes inventores reduziram, de preferência, a razão de óleo de éster para nitroparafina. Isso, por sua vez, reduz as emissões da combustão do óleo de éster. A razão de óleo de éster para nitroparafina foi reduzida a níveis bem abaixo dos níveis empregados em muitas formulações anteriormente conhecidas. Michaels ensina o uso de óleo de éster em níveis de 10 a 90% da formulação de aditivo, em contraste com a faixa preferida de menos de cerca de 10% e, mais preferivelmente, de menos de cerca de 2% na presente invenção. Michaels ensina que concentrações mais elevadas de óleo de éster eram necessárias para proporcionar a lubrificação do cilindro superior e para formar um combustível homogêneo. Ele recomenda uma concentração máxima de 25% de óleo de éster para evitar o potencial de sujar o motor. Os presentes inventores produziram efeitos benéficos a concentrações muito abaixo dos limites inferiores da faixa de Michaels.

Em quarto lugar, o tolueno foi adicionado em certas modalidades da presente invenção para aumentar a combustão do motor e melhorar as emissões. O tolueno é um componente da gasolina. O tolueno emulsifica e/ou melhora a solubilidade das nitroparafinas na gasolina, reduzindo a quantidade de óleo de éster requerida. Essa substituição permite que os presentes inventores substituam por um ingrediente de menor emissão (tolueno) um ingrediente de maior emissão

(óleo de éster). No processo, permite a emulsão apropriada das nitroparafinas no aditivo e, por fim, no combustível. Os presentes inventores descobriram que o tolueno intensifica e aumenta o efeito do óleo de éster na presente invenção, aumentando a solubilidade das nitroparafinas na gasolina.

Em quinto lugar, os presentes inventores limitaram, de preferência, a quantidade de nitrometano na formulação. O nitrometano é altamente tóxico, assim como perigoso. Apresenta um risco substancial de explosão e perigo para a segurança pessoal. A limitação da concentração de nitrometano reduz o risco e diminui a toxicidade do aditivo e, por sua vez, do combustível em que é usado.

A natureza tóxica dos ingredientes não foi considerada em patentes anteriores. Os presentes inventores fizeram várias modificações na formulação da presente invenção para reduzir os riscos à saúde apresentados pelos componentes tóxicos da formulação. Os inventores também modificaram a formulação para reduzir as emissões de motores que usem a presente invenção. A baixa concentração do pacote de aditivos nos combustíveis da presente invenção atinge esses objetivos. A concentração mais elevada empregada em formulações anteriormente conhecidas e apresentadas em patentes anteriores resultaria em emissões mais elevadas de NO<sub>x</sub>, nitroparafinas não queimadas e hidrocarbonetos totais e hidrocarbonetos não metano. Também tenderia a aumentar a formação de ozônio. Isso resultaria tanto das concentrações mais elevadas de óleos de éster, quanto das concentrações mais elevadas de nitroparafinas, tipicamente encontradas em formula-

ções anteriormente conhecidas. A concentrações relativamente altas de óleos de éster e nitrometano expostas em formulações anteriormente conhecidas, o combustível seria substancialmente mais tóxico e apresentaria maiores riscos para as  
5 águas subterrâneas. As emissões estariam genericamente aumentadas, especificamente de materiais tóxicos. Os presentes inventores descobriram que apenas a baixas concentrações de óleo de éster e nitrometano as emissões podem ser reduzidas.

Em sexto lugar, os presentes inventores sistematizaram, de preferência, a produção da formulação da presente  
10 invenção. Aditivos anteriormente conhecidos eram preparados em pequenas quantidades, por bateladas, frequentemente sem o benefício dos padrões de produção, e com pouca ou nenhuma atenção para o controle de qualidade da produção.

15 Em contraste com o processo da presente invenção, Michaels declara que não há regra genérica quanto à quantidade de óleo de éster ou agente de solubilização necessária, porque a gasolina varia por tipo e varia amplamente, mesmo de uma mesma refinaria, dependendo de múltiplas variáveis,  
20 como: os brutos disponíveis, as operações da refinaria e a época do ano. A abordagem de Michaels requer uma monitorização contínua para assegurar que combustíveis homogêneos apropriados estejam sendo misturados. A abordagem de Michaels para determinar a mistura apropriada de óleo de éster,  
25 nitroparafina e gasolina requer que a nitroparafina seja adicionada à gasolina, então, que óleo de éster suficiente seja adicionado à gasolina em incrementos. Especificamente, Michaels requer a adição de uma pequena quantidade de óleo

de éster, seguida por misturação, seguida pela adição de quantidades adicionais de óleo de éster, repetição do processo até que se obtenha uma mistura homogênea no combustível. Michaels não expõe o uso de um agente de solubilização, conforme exposto e reivindicado pelos presentes inventores.

Assim, os combustíveis de Michaels têm de ser misturados em um processo por bateladas. Em contraste, a presente invenção não se limita a isso. A presente invenção pode ser adicionada a qualquer combustível. Além disso, pode ser adicionada em quantidades padronizadas, pois o ajuste contínuo não é requerido para tornar o combustível homogêneo. Assim, a presente invenção permite que o aditivo seja preparado e misturado em um processo por bateladas ou contínuo, que possa ser prontamente padronizado para operação em escala de produção.

Os presentes inventores antecipam que um processo em escala de produção preferido envolveria as seguintes etapas:

1. Em um recipiente de aço inoxidável limpo;
2. Por 208 litros (55 galões) de aditivo, adicionar 3,78 litros (1 galão) de óleo de éster modificado (do qual substancialmente todo o fosfato de tricresila tenha sido removido), ou um agente de solubilização;
3. Adicionar 18,9 litros (5 galões) de tolueno;
4. Deixar os ingredientes em repouso durante 10 minutos à temperatura ambiente, não misturar;
5. Adicionar 37,8 litros (10 galões) de nitrometano;

6. Adicionar 37,8 litros (10 galões) de nitroetano;

7. Adicionar 110 litros (29 galões) de 1-nitropropano;

5           8. Misturar por aeração através de um tubo estreito a baixa pressão, à temperatura ambiente, ventilando o recipiente de mistura para a pressão atmosférica ambiente;

9. Recuperar o nitrometano evaporado com o uso de um condensador na ventilação;

10           10. Armazenar a formulação de aditivo até estar pronta para uso;

11. Misturar o aditivo com combustível para motores (gasolina, gasolina e MTBE, gasolina e etanol e/ou gasolina e etanol e MTBE), de preferência a uma concentração de  
15 2,96 ml por 3,78 litro (0,1 oz por galão) de combustível (0,07812%), em gasolinas, e, de preferência, a uma concentração de 5,92 ml por 3,78 litro (0,2 oz por galão) de combustível (0,15624%) no combustível diesel.

Os inventores acreditam que os resultados inesperados da presente invenção sejam atribuíveis, pelo menos em  
20 parte, ao processamento e à ordem de adição dos ingredientes, conforme acima exposto. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a etapa de mistura é realizada, de preferência, borbulhando-se ar a baixa pressão (0,7 kg/cm<sup>2</sup>  
25 (10 psig)) através de um tubo de diâmetro estreito (6,35 mm - 9,5 mm (1/4" a - 3/8") de diâmetro), durante 10 - 15 minutos.

Ficará claro para aqueles versados na técnica que

se podem fazer modificações e variações na maneira de combinar os ingredientes para produzir a formulação de aditivo da presente invenção. Por exemplo, o recipiente de misturação poderia ser de aço revestido com epóxi ou qualquer outro material adequado. À medida que os intermediários reativos ou os produtos de reação são formados, a seleção do material para o recipiente de misturação pode ser guiada pelo desejo de não causar qualquer interação adicional entre os ingredientes ou, alternativamente, de facilitar ou catalisar quaisquer reações que possam ocorrer. Além disso, o processo pode ser operado por bateladas ou em bases contínuas. Em bases contínuas, os tempos de residência podem ser ajustados para se atingirem os tempos de retenção acima. Além disso, o tolueno e o óleo de éster podem ser misturados separadamente, por bateladas ou em bases contínuas. Da mesma forma, os ingredientes nitrometano e nitroetano podem ser combinados, para reduzir as dificuldades de manipulação de material do nitrometano. Assim, pretende-se que a invenção inclua as variações e permutações do processo de combinação dos ingredientes, contanto que estejam dentro do âmbito das reivindicações anexas e seus equivalentes.

O processo de preparação da formulação da presente invenção inclui as etapas de assegurar que os componentes sejam apropriadamente misturados, reduzindo, ao mesmo tempo, o desprendimento de gás que de outra forma ocorreria durante o processamento. Por exemplo, os presentes inventores usam um condensador simples para coletar o nitrometano liberado durante o processamento.

Em sétimo lugar, os presentes inventores antecipam que, em contraste com a "mistura" "homogênea" apresentada por Michaels, a presente formulação possa compreender, de preferência, um ou mais produtos de reação, formados pela  
5 interação de vários dos componentes da formulação. Alternativamente, a modificação do óleo de éster pode ter alterado a composição do componente óleo de éster. Como alternativa adicional, os presentes inventores podem emulsificar ou suspender as nitroparafinas, óleo de éster e/ou tolueno no com-  
10 bustível. Reações iônicas ou de metilação podem ter ocorrido, ou a combinação dos ingredientes pode afetar a solubilidade de um ou mais componentes nos outros. Os presentes inventores estão continuando suas avaliações, tentando descobrir a natureza precisa dessas interações em potencial na  
15 presente invenção.

Finalmente, a presente invenção atinge um melhor desempenho, assim como emissões reduzidas a concentrações mais baixas do aditivo do que formulações anteriormente conhecidas. Totalmente aparte da existência de quaisquer pro-  
20 dutos de reação, intermediários reativos ou interação entre os componentes da invenção, a presente invenção difere de formulações anteriormente conhecidas de várias maneiras. Embora Michaels combinasse nitroparafinas e óleos de éster em uma razão de 10 a 90% a 90 a 10%, a presente invenção os  
25 combina em proporções foram dessas faixas, a saber, de menos de cerca de 20%, de preferência de menos de 10%, de óleo de éster para nitroparafina. Mais especificamente, a presente invenção limitaria a razão de óleo de éster para nitropara-

fina a menos do que cerca de 10%. Em outra modalidade preferida da presente invenção, a razão de óleo de éster para nitroparafina seria de menos de cerca de 2%, a saber, de cerca de 1,8% em volume.

5           A quantidade de aditivo usada por galão (3,78 litro) de combustível na presente invenção está bem abaixo das quantidades ensinadas por Michaels. Embora Michaels inclua o aditivo a níveis de 5% a 95% da quantidade de gasolina, o aditivo da presente invenção é tipicamente usado em quantida-  
10       des menores que cerca de 20%. Mais especificamente, a quantidade de aditivo é, em geral, de menos de 10% ou 5%. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a quantidade de aditivo é mantida, de preferência, abaixo de cerca de 0,1%, a saber, a cerca de 0,08% (ou 2,96 ml por 3,78 litro  
15       (0,1 oz de aditivo por galão) de combustível.

          A presente invenção compreende uma formulação de aditivo de combustível e um processo para sua preparação e uso. A formulação de aditivo para combustível da presente invenção compreende, de preferência, 1-nitropropano, nitroetano,  
20       nitrometano, tolueno e óleo de éster e/ou um agente de solubilização. Quando usada como combustível para motores de automóveis e outros motores de combustão interna, a presente invenção compreende, de preferência, de 0,01% a menos de cerca de 5% de aditivo em volume na gasolina.

25           Nessas faixas, a quantidade de nitroparafina no combustível de Michaels está bem acima da faixa da presente invenção. Embora Michaels inclua nitroparafina em quantidades que variam de 0,5% a 85,5%, a quantidade de nitroparafi-

na em combustíveis da presente invenção tipicamente varia de 0,064% a 7,6% em volume, de preferência baixo de 0,5% em volume.

A presente invenção compreende uma faixa contínua de combinações de óleo de éster e/ou tolueno, por um lado, e nitroparafina, por outro. Os presentes inventores acreditam que a função do óleo de éster e do tolueno na presente invenção seja a de permitir que as nitroparafinas reajam com, emulsifiquem com ou se tornem solúveis em gasolina. Pode-se usar tolueno e/ou óleo de éster. De preferência, usam-se ambos. A tabela a seguir ilustra, sem limitação, algumas das faixas de tolueno/éster para nitroparafina da presente invenção.

Tabela 6

Razão de Tolueno/Óleo de Éster Para Nitroparafina no

Aditivo da Presente Invenção

| Tolueno e/ou Óleo de Éster<br>(por cento em volume) | Nitroparafina                   |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
|                                                     |                                 |
| $0 \leq x \leq c. 20\%$                             | $c. 80 \leq x \leq c. 100\%$    |
| $0 \leq x \leq c. 15\%$                             | $c. 85 \leq x \leq c. 100\%$    |
| $0 \leq x \leq c. 10\%$                             | $c. 90 \leq x \leq c. 100\%$    |
| $0 \leq x \leq c. 5\%$                              | $c. 95 \leq x \leq c. 100\%$    |
| $c. 0,1 \leq x \leq c. 10\%$                        | $c. 90 \leq x \leq c. 99,9\%$   |
| $c. 0,1 \leq x \leq c. 5\%$                         | $c. 95 \leq x \leq c. 99,9\%$   |
| $c. 0,5 \leq x \leq c. 3,5\%$                       | $c. 96,5 \leq x \leq c. 99,5\%$ |
| $c. 0,5 \leq x \leq c. 2,5\%$                       | $c. 97,5 \leq x \leq c. 99,5\%$ |
| $c. 1,0 \leq x \leq c. 2,5\%$                       | $c. 97,5 \leq x \leq c. 99,0\%$ |

A presente invenção compreende uma ou mais nitro-  
 parafinas. Conforme aqui incorporado, as nitroparafinas da  
 presente invenção compreendem: nitrometano, nitroetano e/ou  
 nitropropano. Cada uma pode estar presente em combinação  
 5 com, ou excluindo, as outras. Por exemplo, cada uma dentre  
 nitrometano, nitroetano e nitropropano pode compreender de  
 0% a 100% do componente nitroparina da invenção identifi-  
 cada na Tabela 6. Em uma modalidade preferida da presente  
 invenção, nitrometano é a nitroparina preferida. De prefe-  
 10 rência, o nitrometano está presente como 20% a 40% da fração  
 nitroparina do aditivo e, mais preferivelmente, como 20%  
 da formulação de aditivo. A Tabela 7 ilustra, mais uma vez  
 sem limitação, algumas das faixas de nitroparafinas da pre-  
 sente invenção.

15

Tabela 7

Proporções Relativas de Várias Nitroparafinas no Componente

Nitroparina do Aditivo da Presente Invenção

| Nitrometano                 | Nitroetano                                                    | Nitropropano                                                  |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                             |                                                               |                                                               |
| $0 \leq x \leq 100\%$       | $0 \leq x \leq 100\%$                                         | $0 \leq x \leq 100\%$                                         |
| c. $10 \leq x \leq c. 50\%$ | c. $0 \leq x \leq c. 90\%$<br>a<br>c. $0 \leq x \leq c. 50\%$ | c. $0 \leq x \leq c. 90\%$<br>a<br>c. $0 \leq x \leq c. 50\%$ |
| c. $20 \leq x \leq c. 40\%$ | c. $0 \leq x \leq c. 80\%$<br>a<br>c. $0 \leq x \leq c. 60\%$ | c. $0 \leq x \leq c. 80\%$<br>a<br>c. $0 \leq x \leq c. 60\%$ |
| c. 20                       | c. $0 \leq x \leq c. 80\%$                                    | c. $0 \leq x \leq c. 80\%$                                    |
| c. 20                       | c. 20                                                         | c. 60                                                         |

|       |                            |                            |
|-------|----------------------------|----------------------------|
| c. 10 | c. $0 \leq x \leq c. 90\%$ | c. $0 \leq x \leq c. 90\%$ |
| c. 10 | c. 10                      | c. 80                      |

Embora os presentes inventores acreditem que a influência do nitrometano seja mais importante do que a de outras nitroparafinas no efeito da presente invenção, o nitrometano é relativamente mais perigoso, em termos de manipulação de material, ambientais e de riscos de saúde pública, do que o nitroetano e/ou nitropropano. O nitrometano é mais tóxico. Além disso, o nitrometano apresenta maiores perigos de explosão, necessitando etapas de manipulação de material cuidadosas, que são bem conhecidas por aqueles versados na técnica de manipulação desses compostos voláteis. É imperativo para praticar a invenção que procedimentos de manipulação de material genericamente aceitos sejam seguidos para reduzir o risco de lesões corporais e/ou perigo de explosão.

Com base nas faixas de composição contínuas acima, certas faixas dos componentes principais da presente invenção são ilustradas, sem limitação, na Tabela 8:

Tabela 8

Componentes da Presente Invenção

| Componente     | Porcentagem em Volume de Aditivo | Porcentagem em Volume de |
|----------------|----------------------------------|--------------------------|
|                |                                  |                          |
| 1-nitropropano | $0 \leq x \leq 80\%$             | $0 \leq x \leq 0,0624$   |
| Nitroetano     | $0 \leq x \leq 80\%$             | $0 \leq x \leq 0,0624$   |
| Nitrometano    | $0 \leq x \leq 80\%$             | $0 \leq x \leq 0,0624$   |
| Tolueno        | $0 \leq x \leq 20\%$             | $0 \leq x \leq 0,0156$   |

|               |                      |                        |
|---------------|----------------------|------------------------|
| Óleo de Éster | $0 \leq x \leq 20\%$ | $0 \leq x \leq 0,0156$ |
|---------------|----------------------|------------------------|

As quantidades relativas das várias nitroparafinas são ajustadas para se complementarem, assim como as quantidades relativas de tolueno e óleo de éster. A quantidade relativa de nitroparafina, por um lado, e de óleo de éster e tolueno, por outro lado, também são ajustadas para se complementarem. Conforme se observa na Tabela 8, as proporções dos componentes da presente invenção estão abaixo das faixas desses componentes em formulações anteriormente conhecidas.

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a presente invenção compreende:

Tabela 9

Formulação de uma Modalidade Preferida da Presente Invenção

| Componente     | Partes | Proporção de Combustível |
|----------------|--------|--------------------------|
| 1-nitropropano | 29     | 0,026                    |
| Nitroetano     | 10     | 0,009                    |
| Nitrometano    | 10     | 0,009                    |
| Tolueno        | 5      | 0,00455                  |
| Óleo de Éster  | 1      | 0,00091                  |

O óleo de éster da presente invenção inclui pouco ou nenhum retardador de chama. Os presentes inventores acreditam que essa modificação permita que a presente invenção reduza as emissões na partida a frio. Esse resultado foi surpreendente, particularmente dado o longo e disseminado uso de vários óleos de éster contendo aditivo comerciais. Os presentes inventores descobriram, entretanto, que essa modi-

ficação resulta em melhores emissões na partida a frio, em um grau que mais do que compensa qualquer efeito negativo em termos de reduzida lubrificação do cilindro superior por combustão e perda do óleo de éster.

5 Os presentes inventores conduziram uma série de experimentos para testar o desempenho da presente invenção com relação a várias formulações conhecidas. Essas formulações são identificadas nos exemplos a seguir.

Exemplo 1

10 Usou-se Indolene como um combustível de referência padrão. O Indolene foi comprado na Phillips Chemical Company: UTG 96 (0BPU9601).

Exemplo 2

15 Misturou-se Indolene com EChem. O Indolene era o combustível de referência padrão do Exemplo 1 acima. A formulação EChem usada nos testes da presente invenção foi obtida com Don Young. A formulação EChem foi preparada por: combinação de 3,78 litros (1 galão) de Mobil Jet II Oil comercialmente disponível e 18,9 litros (5 galões) de tolueno  
20 em um tambor de aço revestido com epóxi que havia sido lavado com um jato d'água; deixar os ingredientes em repouso durante 10 minutos; adição de 37,8 litros (10 galões) de nítroetano; adição de 110 litros (29 galões) de 1-nítropropano; e aeração dos ingredientes através de um tubo  
25 estreito a baixa pressão, e temperatura ambiente; para produzir o aditivo. O aditivo EChem foi adicionado a Indolene a uma taxa de 2,96 ml por 3,78 l (0,1 oz. por galão) de combustível.

Exemplo 3

A formulação MAZ 100 da presente invenção foi preparada da seguinte maneira:

1. Um tambor de 208 litros (55 galões) revestido  
5 com epóxi foi lavado com um jato d'água;

2. 3,78 litros (1 galão) de óleo de éster (Mobil Jet II Oil modificado, sem o aditivo fosfato de tricresila) foram adicionados;

3. 18,9 litros (5 galões) de tolueno foram adicionados;  
10

4. O óleo de éster e o tolueno foram deixados em repouso durante 10 minutos a temperatura e pressão ambientes;

5. 37,8 litros (10 galões) de nitrometano foram  
15 adicionados à mistura;

6. 37,8 litros (10 galões) de nitroetano foram adicionados à mistura;

7. 110 litros (29 galões) de 1-nitropropano foram adicionados à mistura;

8. Os componentes foram misturados por aeração suave, através de um tubo estreito a baixa pressão, à temperatura ambiente, ventilando o recipiente de mistura para a pressão atmosférica ambiente;  
20

9. A formulação de aditivo MAZ 100 foi, então, armazenada até ser necessária para os testes;  
25

10. O aditivo foi misturado com um combustível para motores de referência (Indolene), a uma concentração de 2,96 ml de MAZ 100 por 3,78 litro de Indolene (0,1 oz. por

galão) - (0,07812%).

#### Exemplo 4

O Indolene foi buscado, conforme acima apontado no Exemplo 1, na Phillips Chemical Company. MTBE foi adicionado a 11%.

#### Exemplo 5

RFG II foi conseguido na Phillips Chemical Company. A formulação de RFG usada nos testes era o combustível California P-II CERT (0CPCP201).

Os presentes inventores realizaram inúmeras comparações da presente formulação com outros combustíveis. Os resultados estão tabelados abaixo, nas Tabelas 10 a 13.

#### Tabela 10

##### Formulação MAZ 100

##### Resultados dos Testes de Emissão

| Gramas emitidos<br>por quilômetro<br>(g/milha) | Indolene      | EChem 1       | MAZ 100       |
|------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Monóxido de<br>Carbono                         | 1,299 (2,090) | 1,331 (2,142) | 1,278 (2,056) |
| NO <sub>x</sub>                                | 0,349 (0,562) | 0,351 (0,565) | 0,339 (0,546) |
| Hidrocarbonetos<br>Totais                      | 0,193 (0,311) | 0,193 (0,310) | 0,159 (0,256) |
| Hidrocarbonetos<br>Não Metano                  | 0,176 (0,284) | 0,175 (0,282) | 0,142 (0,229) |
| Ozônio                                         | 0,600 (0,965) | 0,631 (1,016) | 0,482 (0,775) |

Tabela 11

Formulação MAZ 100 versus Formulação EChem 1

Melhora Com Relação ao Indolene

|                            | EChem 1 | MAZ 100 | Diferença |
|----------------------------|---------|---------|-----------|
|                            |         |         |           |
| Monóxido de Carbono        | -2%     | 2%      | 4%        |
| NO <sub>x</sub>            | -1%     | 3%      | 4%        |
| Hidrocarbonetos Totais     | 0       | 18%     | 18%       |
| Hidrocarbonetos Não Metano | 1%      | 19%     | 18%       |
| Ozônio                     | -5%     | 20%     | 25%       |
|                            |         |         |           |

5 O MAZ 100 foi testado em um Plymouth Voyager 1992 usando um dinamômetro de chassi. Os testes foram conduzidos na Universidade da Califórnia, Riverside, instalações da Escola de Engenharia, Centro de Pesquisa e Tecnologia Ambiental (CE-CERT), seguindo-se o Protocolo de Testes Federais

10 (FTP). Um total de quatro combustíveis foram testados para se avaliar o desempenho do aditivo na gasolina. Os quatro combustíveis testados foram: (Combustível 1) Indolene; (Combustível 2) Indolene com 0,1 por cento em volume de MAZ 100; (Combustível 3) Indolene com 11 por cento em volume de MTBE;

15 e (Combustível 4) RFG Fase II Federal.

A formulação MAZ 100 da presente invenção foi preparada pela equipe da Magnun Environmental Technologies,

Inc., antes do início dos testes. A equipe adquiriu nitrometano, nitroetano e 1-nitropropano na Angus Chemicals, e Óleo de Éster Sintético (Mobil Jet 2 livre de TCP) na Mobil Chemical Company, e adquiriu o tolueno na Van Waters & Rogers Chemical Distributors. A equipe misturou 10 partes de nitrometano, 10 partes de nitroetano, 29 partes de 1-nitropropano, 5 partes de tolueno e 1 parte de óleo de éster da maneira acima descrita para formar o aditivo MAZ 100. Esse material foi fornecido à CE-CERT e usado para conduzir os testes na CE-CERT.

A CE-CERT adquiriu Indolene certificado (UTG 96) e RFG California Fase II certificado na Phillips Chemical Company. MTBE de qualidade comercial (MTBE a 95%) foi obtido pela CE-CERT na ARCO. A Magnum Environmental Technologies forneceu o aditivo "MAZ 100". A equipe da CE-CERT preparou dois dos quatro combustíveis de teste (Combustível 2 e Combustível 3 acima) misturando o aditivo "MAZ 100" ou MTBE com a gasolina certificada apropriada antes de conduzir os testes. A equipe da CE-CERT preparou o Combustível 2 colocando 0,1 por cento em volume do MAZ 100 em Indolene e misturando o combustível de teste resultante. A equipe da CE-CERT preparou o Combustível 3 colocando 11 por cento em volume de MTBE em Indolene e misturando o combustível de teste resultante. Nenhuma misturação foi necessária para o Combustível 1 e Combustível 4.

Cada combustível foi testado no Voyager 1992 segundo o Protocolo de Testes Federal. O teste foi repetido três vezes para cada combustível. Durante cada teste, amos-

tras de exaustão foram coletadas em sacos Tedlar, e o conteúdo de cada saco foi analisado quanto à presença de: (1) monóxido de carbono (CO), (2) óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), (3) hidrocarbonetos não metano, e (4) compostos orgânicos voláteis (VOCs) que fossem precursores da formação de ozônio, para permitir prever o potencial de formação de ozônio de cada combustível de teste.

O Protocolo de Testes Federal consiste em três fases: a Fase 1 corresponde a partidas a frio; a Fase 2 corresponde à fase transitória em que a velocidade do motor é variada; e a Fase 3 corresponde à fase de partida a quente. Amostras de exaustão foram coletadas durante cada uma das três fases do FTP em sacos separados durante cada teste. A primeira fase, correspondendo a partidas a frio, foi coletada no Saco 1 para cada teste. Amostras de exaustão correspondendo à fase transitória foram coletadas no Saco 2 para cada teste. Amostras de exaustão correspondendo à fase de partida a quente foram coletadas no Saco 3 para cada teste.

Todos os quatro combustíveis de teste foram testados no mesmo Plymouth Voyager 1992, e um volume suficiente de combustível de teste foi enxaguado através do sistema de combustível do veículo e drenado para remover vestígios do combustível de teste precedente, para assegurar que os resultados representassem o atual combustível de teste. Cada combustível de teste usado também foi submetido a análise química para verificar os hidrocarbonetos e outros compostos presentes no combustível de teste.

O CO, NO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos não metano e potencial

de formação de ozônio medidos para cada combustível de teste foram registrados e comparados para todos os quatro combustíveis. Os presentes inventores realizaram inúmeras comparações da presente formulação com outros combustíveis. Os resultados estão tabelados abaixo, nas Tabelas 12 e 13. A presente invenção é representada pela informação para "MAZ 100":

Tabela 12

Formula MAZ 100

10 Resultados dos Testes de Emissão  
(gramas/quilômetro - gramas/milha)

|                               | Indolene         | Indolene<br>mais 11%<br>de MTBE | RFG II           | Indolene<br>mais MAZ<br>100 |
|-------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|-----------------------------|
|                               |                  |                                 |                  |                             |
| Monóxido de<br>Carbono        | 1,299<br>(2,090) | 1,546<br>(2,488)                | 1,318<br>(2,121) | 1,278<br>(2,056)            |
| NO <sub>x</sub>               | 0,349<br>(0,562) | 0,368<br>(0,593)                | 0,327<br>(0,527) | 0,339<br>(0,546)            |
| Hidrocarbonetos<br>Totais     | 0,193<br>(0,311) | 0,147<br>(0,237)                | 0,178<br>(0,287) | 0,159<br>(0,256)            |
| Hidrocarbonetos<br>Não Metano | 0,176<br>(0,284) | 0,132<br>(0,213)                | 0,158<br>(0,255) | 0,142<br>(0,229)            |
| Ozônio                        | 0,600<br>(0,966) | N/A*                            | 0,501<br>(0,807) | 0,482<br>(0,775)            |
|                               |                  |                                 |                  |                             |

\*Resultados não disponíveis.

Com base na informação acima, as seguintes melho-

ras percentuais nas emissões foram observadas:

Tabela 13

Formulação MAZ 100

5                    Melhora das Emissões Com Relação ao Indolene

|                               | Indolene mais<br>11% de MTBE | RFG II | Indolene mais<br>MAZ 100 |
|-------------------------------|------------------------------|--------|--------------------------|
|                               |                              |        |                          |
| Monóxido de<br>Carbono        | -19%                         | -1%    | 2%                       |
| NO <sub>x</sub>               | -5%                          | 6%     | 3%                       |
| Hidrocarbonetos<br>Totais     | 24%                          | 8%     | 18%                      |
| Hidrocarbonetos<br>Não Metano | 25%                          | 10%    | 19%                      |
| Ozônio                        | N/A*                         | 16%    | 20%                      |

\*Resultados não disponíveis

Para o veículo de teste usado, a presente invenção produziu resultados superiores ao combustível de referência e ao MTBE em inúmeros critérios. Os presentes inventores acreditam que os resultados da presente invenção não possam ser reproduzidos usando-se um veículo fabricado após cerca de 1994, pois esses veículos são equipados com sensores de oxigênio e controles computadorizados avançados do motor que podem ajustar rapidamente as razões de combustível para oxigênio e minimizar a tempo os efeitos benéficos do aditivo sobre as emissões. Todavia, os presentes inventores acreditam que os efeitos benéficos da presente invenção no veículo

de 1992 sejam devidos às modificações e variações da invenção com relação a formulações anteriormente conhecidos, que eram incapazes de atingir os efeitos benéficos da presente invenção.

5           Ficará claro para aqueles versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na construção e configuração da presente invenção, sem sair do âmbito ou espírito da invenção. Assim, pretende-se que a presente invenção cubra as modificações e variações da invenção, con-  
10   tanto que estejam dentro do âmbito das reivindicações anexas e seus equivalentes. Por exemplo, a formulação de aditivo pode ser preparada compreendendo uma nitroparafina e um agente de solubilização.

          Conforme ilustrado pelos dados nas tabelas e grá-  
15   ficos anexos, e exposto nas reivindicações anexas, uma modalidade preferida da presente invenção é um aditivo para combustível para combustíveis de motores para motores de combustão interna, compreendendo nitroparafina e um agente de solubilização, em que o agente de solubilização compreende  
20   pelo menos uma extremidade quimicamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente não polar. As extremidades quimicamente polares podem compreender grupos éter, ou qualquer outro grupo quimicamente polar adequado. As extremidades quimicamente não polares podem compreender grupos hidrocar-  
25   boneto, ou qualquer outro grupo quimicamente não polar adequado.

          Uma modalidade preferida da presente invenção é um aditivo para combustível para combustíveis de motores para

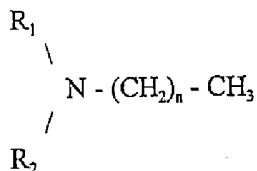
motores de combustão interna, compreendendo nitroparafina e um composto de éster, em que o composto de éster compreende pelo menos uma extremidade quimicamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente não polar. As extremidades quimicamente polares podem compreender grupos éter, ou qualquer outro grupo quimicamente polar adequado. As extremidades quimicamente não polares podem compreender grupos hidrocarboneto, ou qualquer outro grupo quimicamente não polar adequado.

10                    Uma modalidade preferida da presente invenção é um aditivo para combustível para combustíveis de motores para motores de combustão interna, compreendendo nitroparafina e um composto de éster simples, em que o composto de éster simples compreende pelo menos uma extremidade quimicamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente não polar. As extremidades quimicamente polares podem compreender grupos éter, ou qualquer outro grupo quimicamente polar adequado. As extremidades quimicamente não polares podem compreender grupos hidrocarboneto, ou qualquer outro grupo quimicamente não polar adequado. O composto de éster simples pode ser preparado por reação de álcoois de éter e ácidos monobásicos, ou qualquer outro reagente adequado que forneça um composto de éster simples. O composto de éster simples pode ser um éster de álcool de éter simples.

25                    Uma modalidade preferida da presente invenção é um aditivo para combustível para combustíveis de motores para motores de combustão interna, compreendendo nitroparafina e um composto de amino alcano, em que o composto de amino al-

cano compreende pelo menos uma extremidade quimicamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente não polar. As extremidades quimicamente polares podem compreender grupos amino, ou qualquer outro grupo quimicamente polar adequado.

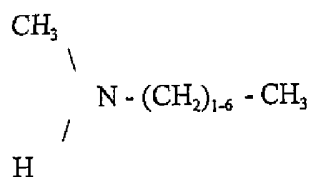
5 As extremidades quimicamente não polares podem compreender grupos hidrocarboneto, ou qualquer outro grupo quimicamente não polar adequado. O composto de amino alcano pode ter a seguinte fórmula:



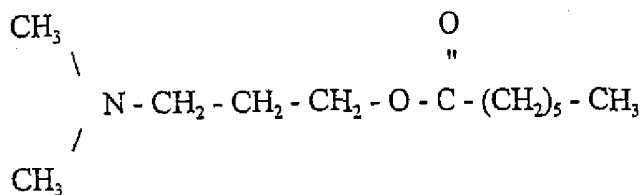
10

em que  $R_1$  e  $R_2$  são hidrogênio, alquila (metila, etila, propila ou qualquer outro grupo compatível) ou arila, e  $n$  pode variar de 1 a 8. A cadeia de hidrocarboneto principal também pode ser ramificada. O composto também pode conter dois ou  
15 mais grupos amino com substituintes alquila ou arila. Também se espera que compostos contendo várias combinações de grupos éter, éster e amino sejam utilizáveis como agentes de solubilização para nitroalcanos em gasolina.

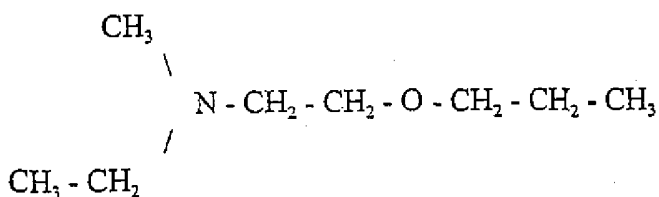
Em uma modalidade preferida da presente invenção,  
20 os compostos de amino alcano também podem compreender:



em que  $n = 6$  seria (1-metilaminoheptano);

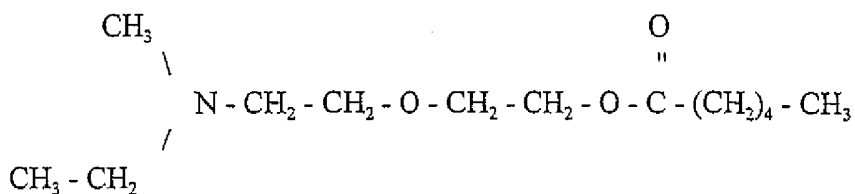


1-Dimetilamino-3-hexanoiloxipropano;



5

1-(N-Etil-N-metil)amino-2 propiloxietano; e



10

Éter 1-(N-etil-N-metil)amino-2-óxi-pentanoiloxietílico

Os ésteres de álcool de éter simples podem ser sintetizados por várias vias conhecidas por aqueles versados na técnica. A via do cloreto ácido foi escolhida para sintetizar a maior parte desses ésteres, pois a síntese é relativamente rápida e é fácil de realizar com excelentes rendimentos. Essa via não seria a escolha para produção comercial, pois os cloretos ácidos de partida são consideravelmente mais caros do que os ácidos correspondentes. Da mesma forma, a síntese com cloreto ácido envolve o uso de éter, um composto volátil e explosivo.

20

A via comercial preferida para se obterem ésteres idênticos seria pela reação direta do álcool com o ácido sobre um catalisador de resina ácida. Essa via envolve a remoção da água durante a reação, várias filtrações e uma etapa  
5 de destilação, processos comuns na química industrial.

A seção a seguir descreve seis exemplos adicionais para a preparação desses ésteres usando dois álcoois e dois cloretos ácidos, na presença de uma amina. O Exemplo 12 descreve a síntese de um desses ésteres usando a via de reação  
10 direta de adição do ácido ao álcool, na presença de um catalisador de resina ácida. No Exemplo 12, o catalisador ácido é recuperado e é reutilizável, e, portanto, é o n-octano, que é recuperado por destilação. Assim, o Exemplo 12 seria a via mais econômica e segura para se obterem esses ésteres.

15                   Exemplo 6

Preparação do Éster de Éter Dietileno Glicol Etílico (carbitol™) do Ácido n-Octanóico (C8).

Um balão de 3 litros equipado com um agitador magnético, termômetro e funil de adição foi carregado com 147  
20 gramas de éter dietileno glicol etílico, 111 gramas de trietil amina e 200 ml de éter dietílico. O balão foi, então, parcialmente mergulhado em um banho de água fria. O funil de adição foi, então, carregado com 163 gramas de cloreto de n-octanoíla. O cloreto ácido foi adicionado ao balão sob agi-  
25 tação. A mistura inteira foi mantida no banho de água, enquanto se agitava, durante duas horas, para permitir que a reação exotérmica cessasse. Após cessada a exotermia, o balão foi mantido em água fria durante mais uma hora. A mistu-

ra de reação foi, então, filtrada para remover o cloridrato de amina sólido. O filtrado foi, então, destilado a vácuo de um banho de água aquecida a aproximadamente 200 mm de pressão. O resíduo foi, então, extraído uma vez com sulfato de sódio aquoso a 2% e foi secado sobre sulfato de sódio anidro sólido e filtrado para fornecer o produto final.

#### Exemplo 7

Preparação do Éster de Éter Dietileno Glicol Etílico do Ácido n-hexanóico (C6).

Um balão de 3 litros equipado com um agitador magnético, termômetro e funil de adição foi carregado com 147 gramas de éter dietileno glicol etílico, 111 gramas de trietil amina e 200 ml de éter dietílico. O balão foi, então, parcialmente mergulhado em um banho de água fria. O funil de adição foi, então, carregado com 163 gramas de cloreto de n-hexanoíla. O cloreto ácido foi adicionado ao balão sob agitação. A mistura inteira foi mantida no banho de água, enquanto se agitava, durante duas horas, para permitir que a reação exotérmica cessasse. Após cessada a exotermia, o balão foi mantido em água fria durante mais uma hora.

A mistura de reação foi, então, filtrada para remover o cloridrato de amina sólido. O filtrado foi, então, destilado a vácuo de um banho de água aquecida a aproximadamente 200 mm de pressão. O resíduo foi, então, extraído uma vez com sulfato de sódio aquoso a 2% e foi secado sobre sulfato de sódio anidro sólido e filtrado para fornecer o produto final.

#### Exemplo 8

Preparação do Éster de Éter Etileno Glicol Etílico (cellosolve™) do Ácido n-Hexanóico

Um balão de 3 litros equipado com um agitador magnético, termômetro e funil de adição foi carregado com 147  
5 gramas de éter dietileno glicol etílico, 111 gramas de trietil amina e 200 ml de éter dietílico. O balão foi, então, parcialmente mergulhado em um banho de água fria. O funil de adição foi, então, carregado com 163 gramas de cloreto de n-hexanoíla. O cloreto ácido foi adicionado ao balão sob agi-  
10 tação. A mistura inteira foi mantida no banho de água, enquanto se agitava, durante duas horas, para permitir que a reação exotérmica cessasse. Após cessada a exotermia, o balão foi mantido em água fria durante mais uma hora.

A mistura de reação foi, então, filtrada para re-  
15 mover o cloridrato de amina sólido. O filtrado foi, então, destilado a vácuo de um banho de água aquecida a aproximadamente 200 mm de pressão. O resíduo foi, então, extraído uma vez com sulfato de sódio aquoso a 2% e foi secado sobre sulfato de sódio anidro sólido e filtrado para fornecer o pro-  
20 duto final.

Exemplo 9

Preparação do Éster de Éter Etóxi Etílico do Ácido n-Octanóico.

Um balão de 3 litros equipado com um agitador magnético, termômetro e funil de adição foi carregado com 147  
25 gramas de éter dietileno glicol etílico, 111 gramas de trietil amina e 200 ml de éter dietílico. O balão foi, então, parcialmente mergulhado em um banho de água fria. O funil de

adição foi, então, carregado com 163 gramas de cloreto de n-hexanoíla. O cloreto ácido foi adicionado ao balão sob agitação. A mistura inteira foi mantida no banho de água, enquanto se agitava, durante duas horas, para permitir que a  
5 reação exotérmica cessasse. Após cessada a exotermia, o balão foi mantido em água fria durante mais uma hora.

A mistura de reação foi, então, filtrada para remover o cloridrato de amina sólido. O filtrado foi, então, destilado a vácuo de um banho de água aquecida a aproximada-  
10 mente 200 mm de pressão. O resíduo foi, então, extraído uma vez com sulfato de sódio aquoso a 2% e foi secado sobre sulfato de sódio anidro sólido e filtrado para fornecer o produto final.

#### Exemplo 10

15               Preparação do Éster de Éter Etóxi com uma Mistura de Ácidos n-Octanóico e n-Hexanóico.

Um balão de 3 litros equipado com um agitador magnético, termômetro e funil de adição foi carregado com 147 gramas de éter dietileno glicol etílico, 111 gramas de trietil amina e 200 ml de éter dietílico. O balão foi, então,  
20 parcialmente mergulhado em um banho de água fria. O funil de adição foi, então, carregado com 81,5 gramas de cloreto de n-octanoíla e 81,5 gramas de cloreto de n-hexanoíla. O cloreto ácido foi adicionado ao balão sob agitação, durante du-  
25 as horas, para permitir que a reação exotérmica cessasse. Após cessada a exotermia, o balão foi mantido em água fria durante mais uma hora.

A mistura de reação foi, então, filtrada para re-

mover o cloridrato de amina sólido. O filtrado foi, então, destilado a vácuo de um banho de água aquecida a aproximadamente 200 mm de pressão. O resíduo foi, então, extraído uma vez com sulfato de sódio aquoso a 2% e foi secado sobre sulfato de sódio anidro sólido e filtrado para fornecer o produto final.

#### Exemplo 11

Preparação do Éster de Éter Dietileno GLicol Etílico com uma Mistura de Ácidos n-Octanóico e n-Hexanóico.

Um balão de 3 litros equipado com um agitador magnético, termômetro e funil de adição foi carregado com 147 gramas de éter dietileno glicol etílico, 111 gramas de trietil amina e 200 ml de éter dietílico. O balão foi, então, parcialmente mergulhado em um banho de água fria. O funil de adição foi, então, carregado com 81,5 gramas de cloreto de n-octanoíla e 81,5 gramas de cloreto de n-hexanoíla. O cloreto ácido foi adicionado ao balão sob agitação. A mistura inteira foi mantida no banho de água, enquanto se agitava, durante duas horas, para permitir que a reação exotérmica cessasse. Após cessada a exotermia, o balão foi mantido em água fria durante mais uma hora.

A mistura de reação foi, então, filtrada para remover o cloridrato de amina sólido. O filtrado foi, então, destilado a vácuo de um banho de água aquecida a aproximadamente 200 mm de pressão. O resíduo foi, então, extraído uma vez com sulfato de sódio aquoso a 2% e foi secado sobre sulfato de sódio anidro sólido e filtrado para fornecer o produto final.

Exemplo 12

Preparação do Éster de Éter Dietileno Glicol Etílico do Ácido n-Octanóico por Esterificação Direta.

Um balão de reação de 5 litros equipado com um  
5 agitador mecânico, termômetro, funil de adição e um adaptador de destilação Dean-Stark foi carregado com 1.600 ml de éter dietileno glicol monoetílico, 1.260 ml de ácido octanóico, 600 ml de n-octano e 79,6 gramas de resina catalisadora Amberlist comercial (ácido poliestireno sulfônico).

10 A mistura de reação foi levada ao refluxo para remover 1.366 ml de água da reação, durante 1,5 horas. O balão foi, então, resfriado à temperatura ambiente em um banho de água, e o produto de reação foi, então, filtrado para remover a resina catalisadora. O produto de reação foi, então,  
15 lavado duas vezes com água fria, uma vez com hidróxido de sódio a 0,5 molares, então, mais duas vezes com água fria. O material foi, então, destilado a vácuo a 125 mm de pressão e 125°C.

A pureza do produto final foi determinada medindo-se o número de saponificação (por titulação). O número de  
20 saponificação do produto era de 221 mg de KOH/grama, versus um teórico de 216 mg de KOH/grama.

Os efeitos de miscibilidade e solubilização foram determinados experimentalmente por experimentos de mistura-  
25 ção simples. Esses experimentos envolveram tanto gasolina comercialmente comprada, quanto Indolene, um "padrão" sintético usado na indústria para simular gasolinas, e por misturação com nitroparafinas, usando os agentes de solubilização

acima mencionados. Os experimentos de solubilidade foram preparados da seguinte maneira.

Cada experimento usou o mesmo tamanho de tubo de ensaio (13\*100 mm). A cada tubo de ensaio, 5 cm<sup>3</sup> de gasolina ou Indolene foram adicionados. A gasolina foi comprada na Texaco, qualidade mais inferior, sem chumbo. O Indolene foi usado conforme recebido da Magnum Environmental Technologies. O Mobil Jet II Oil também foi usado conforme recebido da Magnum Environmental Technologies.

10               Aos tubos de ensaio contendo gasolina ou Indolene, 1 cm<sup>3</sup> de nitrometano e 0,2 cm<sup>2</sup> de tolueno (Tabelas 14 e 15) ou nenhum tolueno (Tabelas 16 e 17) foram adicionados. Tanto o nitrometano, quanto o tolueno estavam conforme recebidos da Aldrich Chemical. Após essas adições terem sido feitas, 15 cada tubo de ensaio foi invertido três vezes para assegurar uma mistura apropriada.

Após a mistura, cada tubo de ensaio exibia duas fases de líquido, indicando não solubilidade.

Um agente de solubilização específico foi adicionado, por gotas, a cada tubo de ensaio. Após cada gota de 20 agente de solubilização, o tubo de ensaio era invertido três vezes e deixado em repouso e atingir o equilíbrio durante quinze minutos. As adições de agente de solubilização foram continuadas até que a separação de fase desaparecesse, ocorrendo, assim, uma solução completa. Olhando-se os resultados 25 da Tabela 14, portanto, significa que foram necessárias 21 gotas de agente de solubilização PPL 272-60 para solubilizar a mistura, 26 gotas de agente de solubilização PPL 305-35 e

72/77

39 gotas de Mobil Jet II Oil.

TABELA 14

## EXPERIMENTOS DE SOLUBILIDADE

## GASOLINA

| Exemplo n°       | PPL n° | Ácido             | Álcool     | Gasolina<br>cm <sup>3</sup> | Tolueno<br>cm <sup>3</sup> | Nitrometano<br>cm <sup>3</sup> | N° de Co-<br>tas * |
|------------------|--------|-------------------|------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1                | 272-60 | C8                | carbítol   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 21                 |
| 2                | 305-18 | C6                | carbítol   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 22                 |
| 3                | 305-17 | C6                | cellosolve | 5                           | 0,2                        | 1                              | 21                 |
| 4                | 305-19 | C8                | cellosolve | 5                           | 0,2                        | 1                              | 23                 |
| 5                | 305-24 | C6 - C8<br>mistos | cellosolve | 5                           | 0,2                        | 1                              | 20                 |
| 6                | 305-20 | C6 = C8<br>mistos | carbítol   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 20                 |
| 7                | 305-35 | C8                | carbítol   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 26                 |
| Mobil Jet<br>Oil |        | -                 | -          | 5                           | 0,2                        | 1                              | 39                 |

TABELA 15

EXPERIMENTOS DE SOLUBILIDADE

INDOLENE

| Exemplo nº       | PPL nº | Ácido             | Álcool     | Gasolina<br>cm <sup>3</sup> | Tolueno<br>cm <sup>3</sup> | Nitrometano<br>cm <sup>3</sup> | Nº de Co-<br>tas* |
|------------------|--------|-------------------|------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------------------|
| 1                | 272-60 | C8                | carbital   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 22                |
| 2                | 305-18 | C6                | carbital   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 21                |
| 3                | 305-17 | C6                | cellosolve | 5                           | 0,2                        | 1                              | 20                |
| 4                | 305-19 | C8                | cellosolve | 5                           | 0,2                        | 1                              | 22                |
| 5                | 305-24 | C6 - C8<br>mistos | cellosolve | 5                           | 0,2                        | 1                              | 25                |
| 6                | 305-20 | C6 - C8<br>mistos | carbital   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 19                |
| 7                | 305-35 | C8                | carbital   | 5                           | 0,2                        | 1                              | 25                |
| Mobil Jet<br>Oil |        | -                 | -          | 5                           | 0,2                        | 1                              | 36                |

TABELA 16

## EXPERIMENTOS DE SOLUBILIDADE

## GASOLINA

| Exemplo n°       | PPL n° | Ácido             | Álcool     | Gasolina<br>cm <sup>3</sup> | Tolueno<br>cm <sup>3</sup> | Nitrometano<br>cm <sup>3</sup> | N° de Go-<br>tas * |
|------------------|--------|-------------------|------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1                | 272-60 | C8                | carbítol   | 5                           | 0                          | 1                              | 14                 |
| 2                | 305-18 | C6                | carbítol   | 5                           | 0                          | 1                              | 14                 |
| 3                | 305-17 | C6                | cellosolve | 5                           | 0                          | 1                              | 15                 |
| 4                | 305-19 | C8                | cellosolve | 5                           | 0                          | 1                              | 14                 |
| 5                | 305-24 | C6 - C8<br>mistos | cellosolve | 5                           | 0                          | 1                              | 14                 |
| 6                | 305-20 | C6 - C8<br>mistos | carbítol   | 5                           | 0                          | 1                              | 14                 |
| 7                | 305-35 | C8                | carbítol   | 5                           | 0                          | 1                              | 14                 |
| Mobil Jet<br>Oil |        | -                 | -          | 5                           | 0                          | 1                              | 18                 |

TABELA 17

## EXPERIMENTOS DE SOLUBILIDADE

## INDOLENE

| Exemplo n°       | PPL n° | Ácido             | Álcool     | Gasolina<br>cm <sup>3</sup> | Tolueno<br>cm <sup>3</sup> | Nitrometano<br>cm <sup>3</sup> | N° de Go-<br>tas * |
|------------------|--------|-------------------|------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 1                | 272-60 | C8                | carbital   | 5                           | 0                          | 1                              | 11                 |
| 2                | 305-18 | C6                | carbital   | 5                           | 0                          | 1                              | 10                 |
| 3                | 305-17 | C6                | cellosolve | 5                           | 0                          | 1                              | 11                 |
| 4                | 305-19 | C8                | cellosolve | 5                           | 0                          | 1                              | 11                 |
| 5                | 305-24 | C6 - C8<br>mistos | cellosolve | 5                           | 0                          | 1                              | 10                 |
| 6                | 305-20 | C6 - C8<br>mistos | carbital   | 5                           | 0                          | 1                              | 11                 |
| 7                | 305-35 | C8                | carbital   | 5                           | 0                          | 1                              | 11                 |
| Mobil Jet<br>Oil |        | -                 | -          | 5                           | 0                          | 1                              | 16                 |

Os presentes inventores desenvolveram um novo processo para a criação de uma mistura estável de nitroparafinas em gasolina e/ou combustível diesel, a saber, pela introdução de um agente de solubilização, em que o agente de solubilização compreende pelo menos uma extremidade quimicamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente não polar, e um procedimento de misturação da presente invenção. Os presentes inventores descobriram que baixas concentrações de aditivos para combustíveis reduzem as emissões. A toxicidade foi reduzida pela eliminação, modificação e/ou substituição de componentes e pela redução da concentração do aditivo no combustível, reduzindo, ao mesmo tempo, as emissões.

Ficará claro para aqueles versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na construção e configuração da presente invenção, sem sair do âmbito ou espírito da invenção. Assim, pretende-se que a presente invenção cubra as modificações e variações da invenção, con-  
tanto que fiquem dentro do âmbito das reivindicações anexas e seus equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Formulação de aditivo para combustível  
**CARACTERIZADA** por compreender:

de 80 a 99,9% de nitroparafina livre de 2-  
5 nitropropano;

de 0,1 a 10% de um agente de solubilização; em que  
o agente de solubilização é óleo de éster não contendo fos-  
fato de tricresila; e

de 0,1% a 10% de tolueno.

10 2. Formulação, de acordo com a reivindicação 1,  
**CARACTERIZADA** pelo fato da nitroparafina compreender: um ou  
mais componentes de nitroparafina selecionados do grupo con-  
sistindo em 1-nitropropano, nitroetano e nitrometano.

3. Formulação, de acordo com a reivindicação 1,  
15 **CARACTERIZADA** pelo fato da nitroparafina compreender: 20 a  
40 por cento em volume de nitrometano no volume final do  
aditivo, e de 60 a 80 por cento em volume de um ou mais com-  
ponentes de nitroparafina no volume final do aditivo, sele-  
cionados no grupo que consiste em 1-nitropropano e nitroeta-  
20 no.

4. Formulação, de acordo com a reivindicação 1,  
**CARACTERIZADA** por compreender até 5 por cento em volume de  
referido agente solubilizante no volume final do aditivo.

5. Formulação, de acordo com a reivindicação 1,  
25 **CARACTERIZADA** pelo fato da nitroparafina também compreender  
de 10 a 40 por cento em volume de nitrometano no volume fi-  
nal do aditivo.

6. Combustível para reduzir as emissões de um veí-

culo a motor **CARACTERIZADO** pelo fato da concentração da formulação de aditivo da reivindicação 1 no combustível variar de 0,01% até menos do que 5% em volume de aditivo.

7. Combustível, de acordo com a reivindicação 6,  
5 **CARACTERIZADO** por compreender o aditivo em uma concentração de 378,5 ml por 3,78 l (0,1 oz por galão) de combustível para motor.

8. Processo para preparação de uma formulação de aditivo da reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender:  
10 em um recipiente de mistura:  
adicionar 1 parte por volume de agente de solubilização, em que o agente de solubilização compreende pelo menos uma extremidade quimicamente relativamente polar e pelo menos uma extremidade quimicamente relativamente não polar;  
15 adicionar 5 partes por volume de tolueno;  
deixar o agente de solubilização em repouso durante 10 minutos a temperatura e pressão ambientes;  
adicionar 10 partes por volume de nitroetano à mistura;  
20 adicionar 29 partes por volume de 1-nitropropano à mistura;  
adicionar 10 partes por volume de nitrometano;  
aerar a mistura suavemente, através de um tubo de calibre estreito a baixa pressão e temperatura ambiente; e  
25 armazenar o aditivo.

# Melhora das Emissões Mag 100 com relação ao Indolene

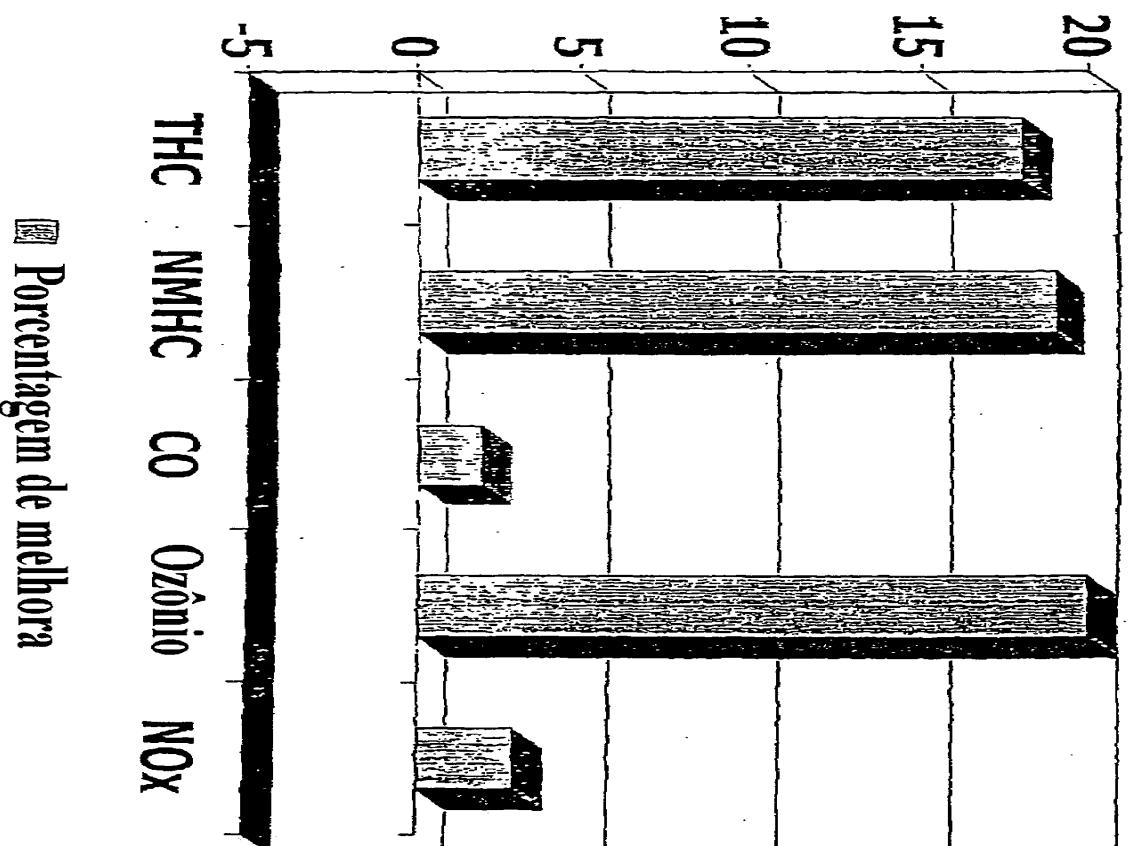


FIG. 1

Melhora das Emissões  
Mag 100 com relação a MTBE

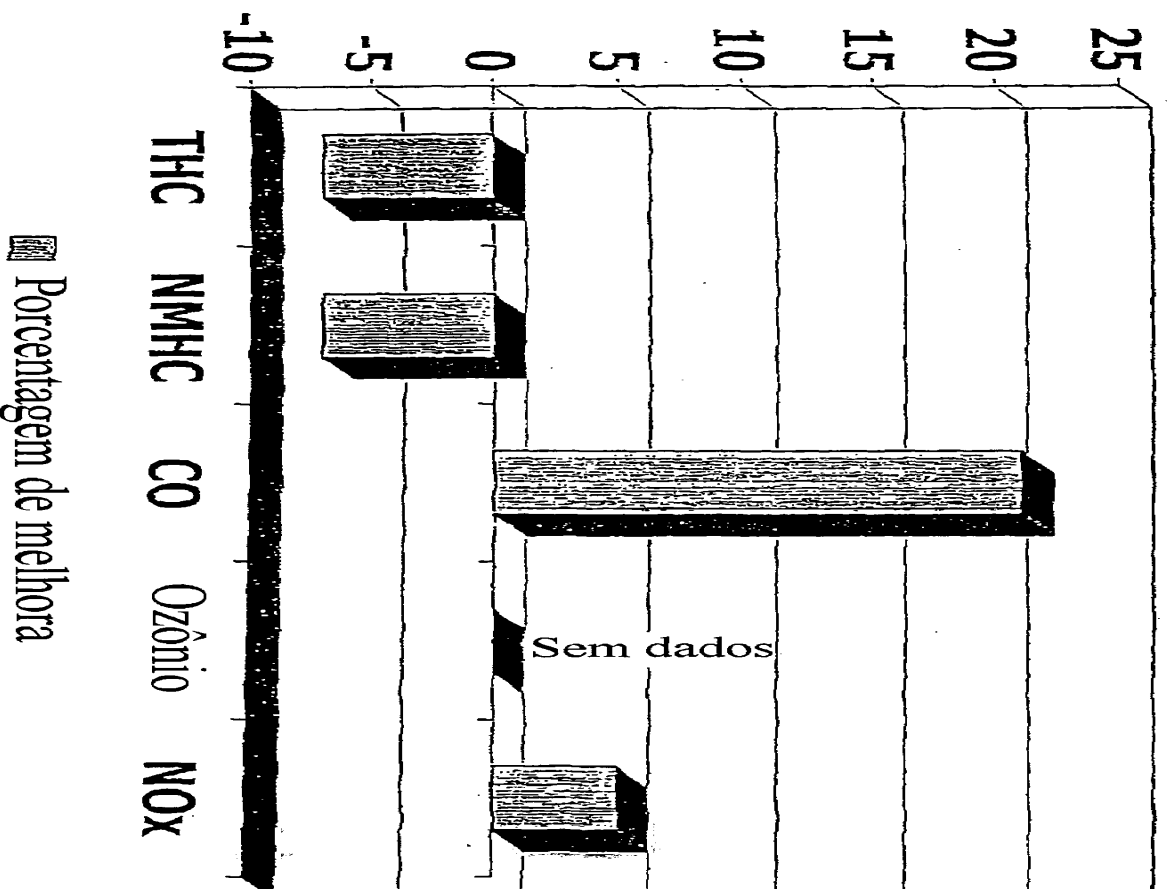
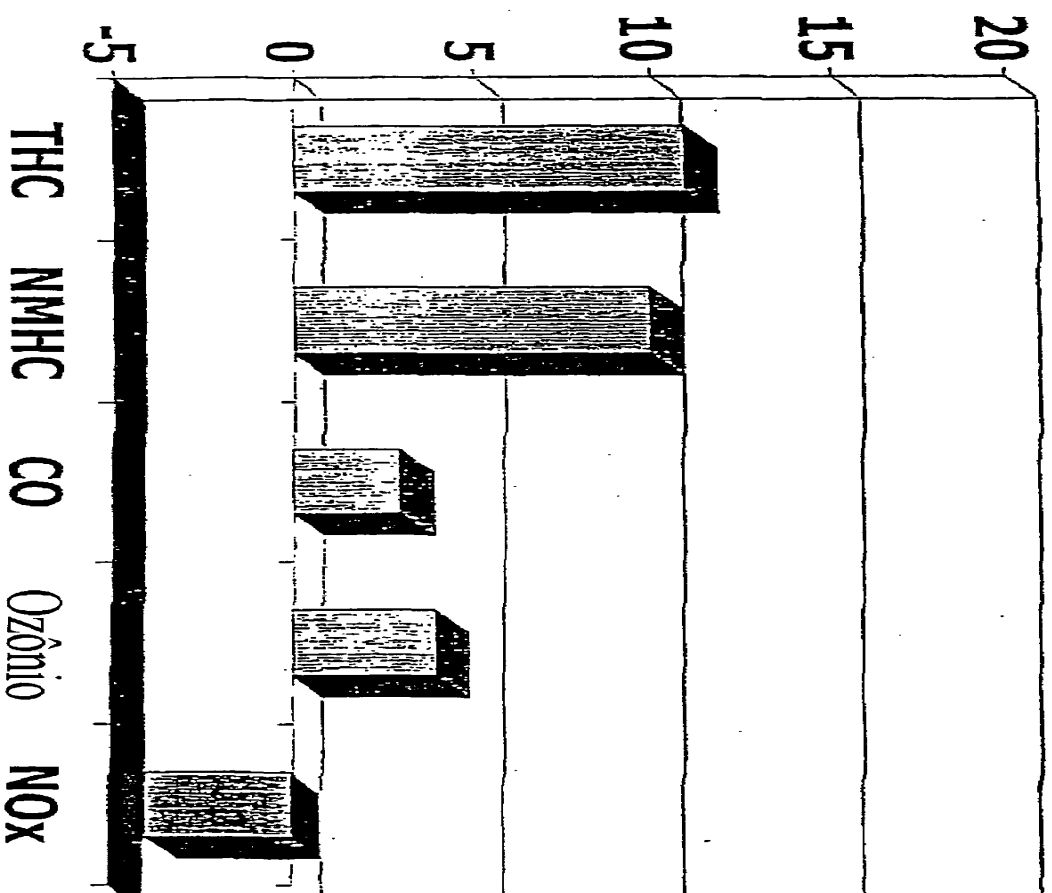


FIG. 2

Melhora das Emissões  
Mag 100 com relação a RFG



■ Porcentagem de melhora

FIG.3

Melhora das Emissões  
MTBE com relação ao Indolene

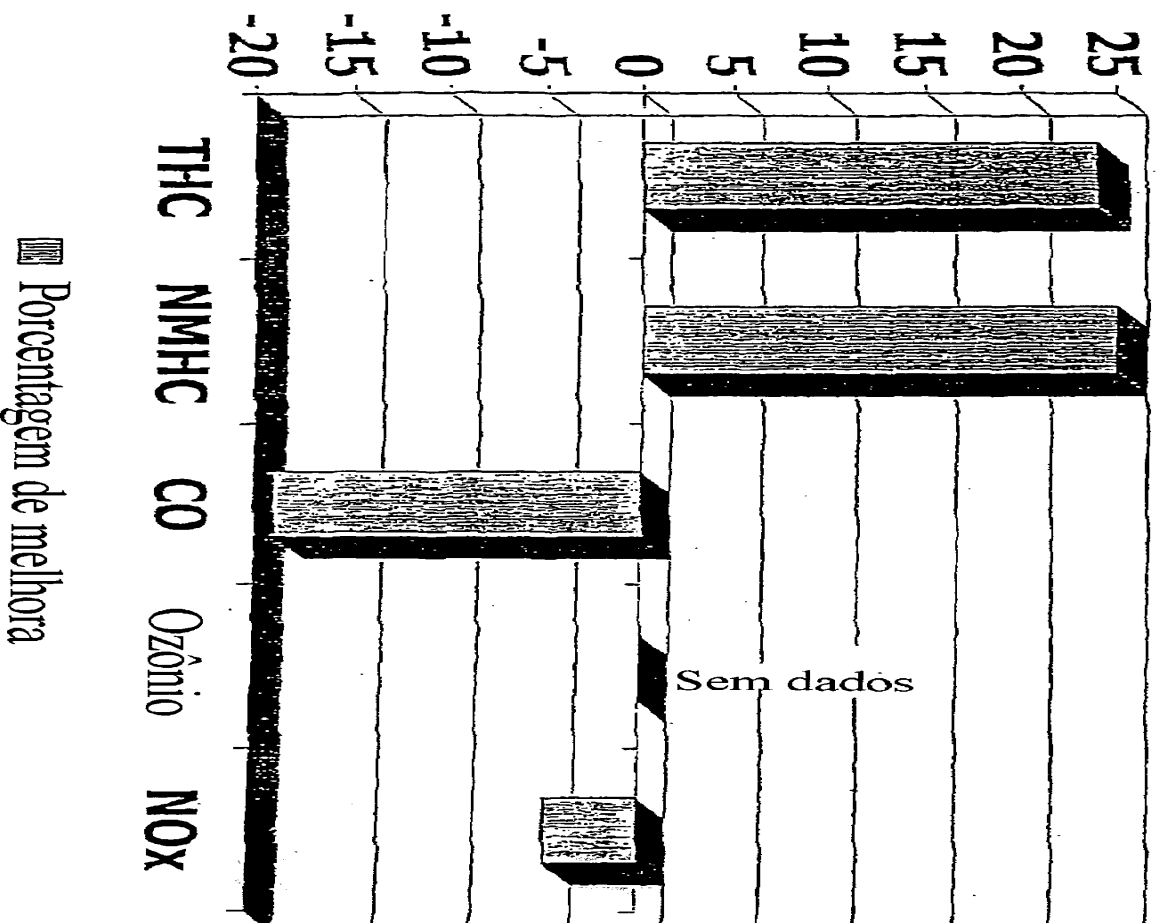
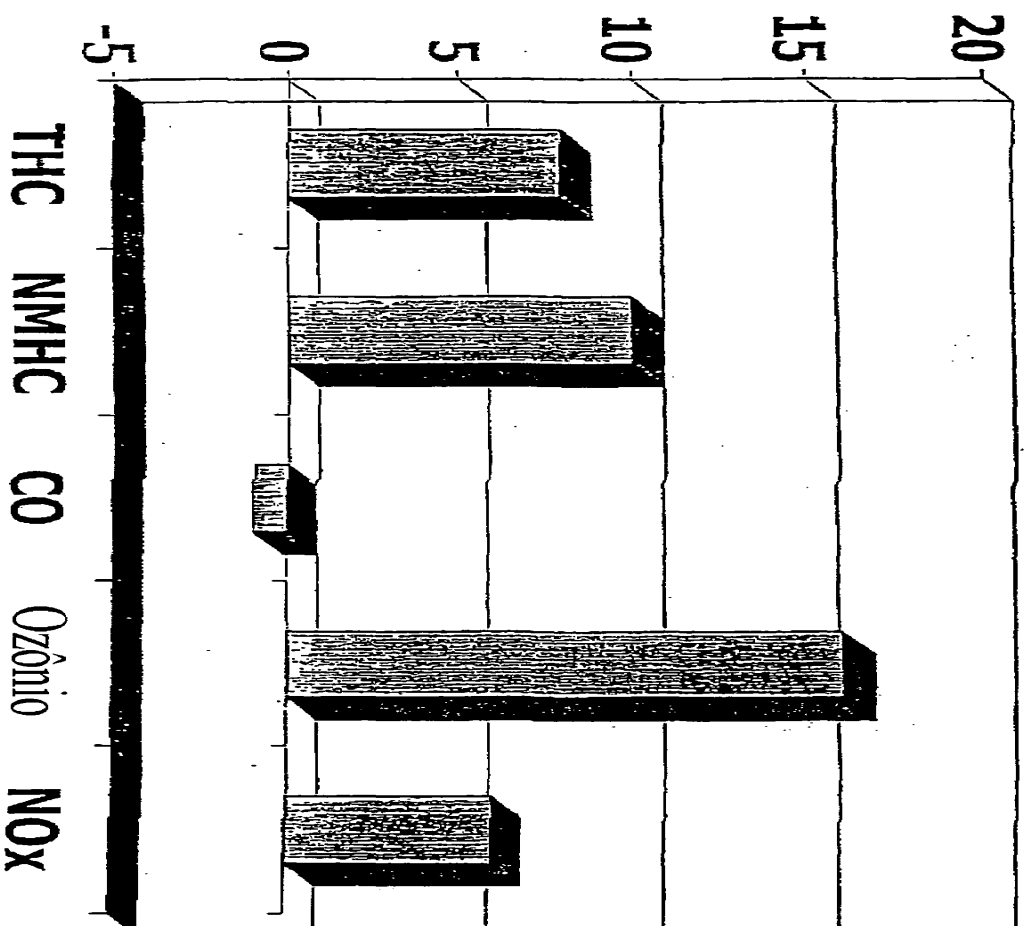


FIG. 4

Melhora das Emissões  
RFG com relação ao Indolene



■ Porcentagem de melhora

FIG. 5

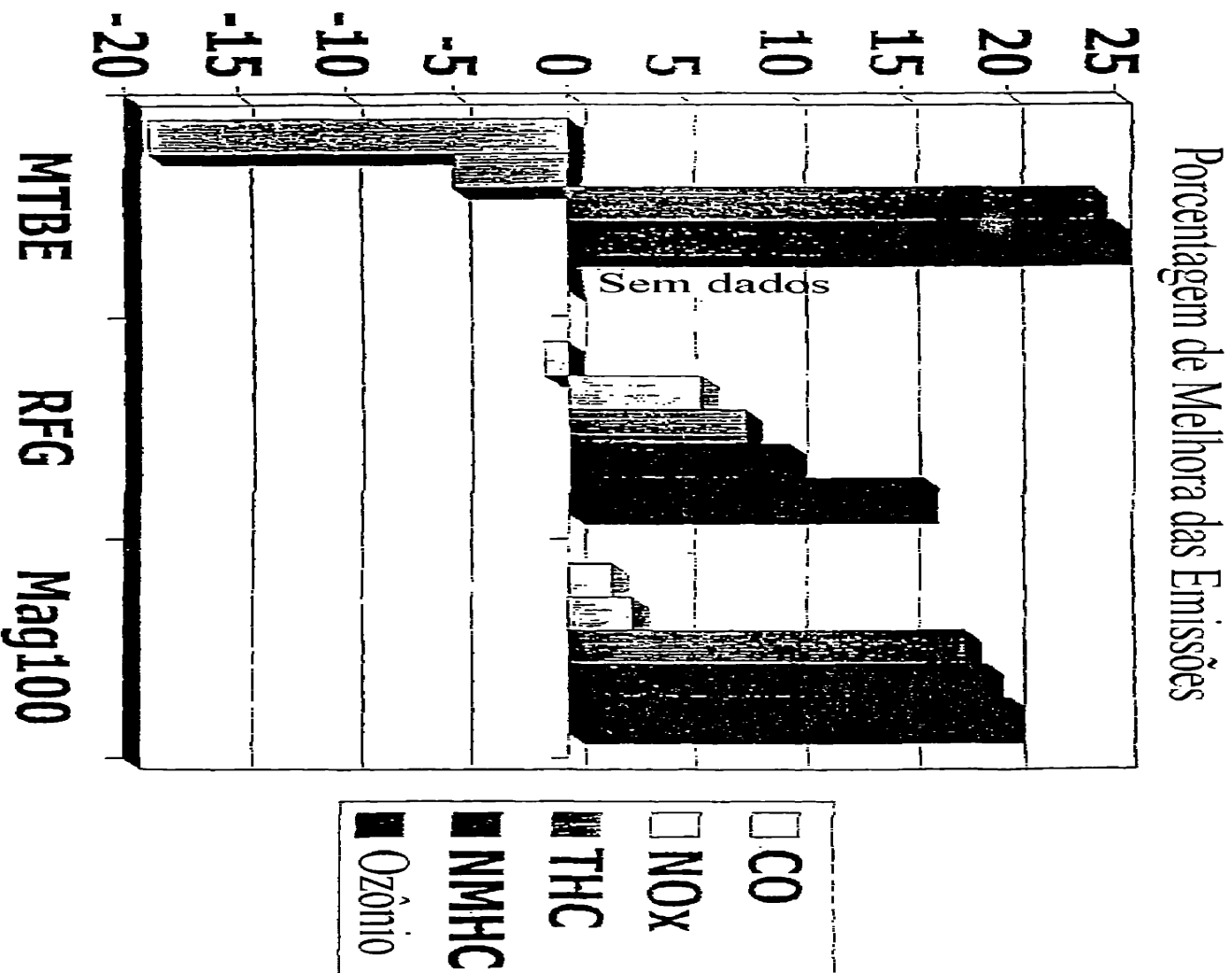


FIG. 6

## RESUMO

### "FORMULAÇÃO APERFEIÇOADA DE ADITIVO PARA COMBUSTÍVEL E PROCESSO DE USO"

Descrevem-se uma formulação aperfeiçoada de aditivo para combustível, processo de uso e processo de produção da formulação de combustível. O aditivo para combustível aperfeiçoado da presente invenção compreende uma mistura de nitroparafinas (compreendendo nitrometano, nitroetano e nitropropano) e uma combinação de óleo de éster comercialmente disponível modificado e/ou um agente de solubilização e/ou tolueno. A razão de óleo de éster e/ou agente de solubilização e/ou tolueno para a nitroparafina é, de preferência, de menos de 20 por cento em volume, com as nitroparafinas compreendendo o restante do aditivo. Também se apresenta um processo de preparação e uso da formulação de aditivo.