

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901794020A1

Publication Date

20110618

Applicant

ENI S.P.A.

Title

COMPOSIZIONE DI GASOLIO COMPRENDENTE BIODIESEL E DIETIL  
CARBONATO DA BIOETANOLO

## COMPOSIZIONE DI GASOLIO COMPRENDENTE BIODIESEL E DIETIL CARBONATO DA BIOETANOLO

\*\*\* \*\*

### DESCRIZIONE

5 La presente invenzione riguarda una composizione di gasolio comprendente dietil carbonato e biodiesel.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda una composizione di gasolio comprendente dietil carbonato ottenuto da bioetanolo e biodiesel.

10 La suddetta composizione può essere vantaggiosamente utilizzata come carburante per motori diesel.

E' noto che le emissioni prodotte dalla combustione di carburanti di origine fossile contenenti anidride carbonica (CO<sub>2</sub>), monossido di carbonio (CO), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>), composti organici volatili e particolato (PM), oltre ad essere nocive, sono la causa principale di problemi ambientali quali, ad esempio, l'effetto serra (nel caso degli ossidi di azoto e di carbonio) e le piogge acide (nel caso degli ossidi di zolfo e di azoto).

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

20 Di conseguenza, la progressiva sostituzione di carburanti derivanti da fonti energetiche fossili quali, ad esempio, carbone, petrolio, gas naturale, con carburanti derivanti da fonti energetiche alternative, biodegradabili e rinnovabili, quali, ad esempio, oli vegetali, grassi animali, biomasse, alghe, sta diventando, a livello mondiale, di interesse sempre maggiore.

25 Sforzi sono quindi stati fatti nell'arte allo scopo di ottenere carburanti da fonti energetiche rinnovabili.

Ad esempio, per quanto riguarda i carburanti per motori diesel, è noto l'utilizzo di biodiesel e di oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)] tal quali, o in miscela con gasolio, così come di miscele di gasolio  
30 comprendenti bioetanolo.

Il biodiesel generalmente comprende una miscela di esteri alchilici di acidi

grassi, in particolare una miscela di esteri metilici di acidi grassi [“fatty acid methyl esters” (FAME)] e può essere prodotto a partire da materie prime di origine naturale contenenti trigliceridi (generalmente, triesteri della glicerina con acidi grassi a catena alchilica lunga) quali, ad esempio, oli vegetali grezzi  
5 ottenuti mediante spremitura dei semi di piante oleaginose quali, ad esempio, colza, palma, soia, girasole, senape, nonché da altre fonti di trigliceridi quali, ad esempio, alghe, grassi animali, o oli vegetali usati o di scarto. Dette materie prime tal quali, oppure i trigliceridi ottenuti dopo aver sottoposto dette materie prime a separazione, vengono sottoposte/i ad un processo di transesterificazione  
10 in presenza di un alcool, in particolare di metanolo, e di un catalizzatore, così da ottenere detti esteri alchilici di acidi grassi, in particolare detti esteri metilici di acidi grassi [“fatty acid methyl esters” (FAME)].

Tuttavia, attualmente, come previsto dalla norma EN 590:2009, detto biodiesel può essere impiegato in miscele con gasolio in quantità inferiori o  
15 uguali al 7% in volume rispetto al volume totale di dette miscele. Solo alcune motorizzazioni, appositamente modificate, possono essere in grado di utilizzare miscele di gasolio comprendenti quantità di biodiesel superiori al 7% in volume rispetto al volume totale di dette miscele o, addirittura, di utilizzare biodiesel tal quale, come carburante.

20 I principali problemi che limitano l’impiego di miscele di gasolio comprendenti quantità di biodiesel superiori al 7% in volume rispetto al volume totale di dette miscele come carburante per motori diesel, sono:

- compatibilità con i materiali impiegati nei condotti di alimentazione delle vetture a gasolio, soprattutto per quanto riguarda le vetture immatricolate  
25 prima dell’utilizzo di biodiesel in miscela con gasolio;
- compatibilità con i sistemi di post-trattamento dei gas di scarico;
- compatibilità con i sistemi di iniezione;
- maggior diluizione del lubrificante motore.

30 Gli oli vegetali idrotrattati [“hydrotreated vegetable oils” (HVO)], noti anche come “green diesel”, vengono prodotti per idrogenazione/deossigenazione di un materiale derivante da fonti rinnovabili comprendente trigliceridi ed acidi

grassi liberi, in presenza di idrogeno e di un catalizzatore come descritto, ad esempio, da Holmgren J. e altri nell'articolo "New developments in renewable fuels offer more choices", pubblicato in "Hydrocarbon Processing", Settembre 2007, pg. 67-71. In detto articolo vengono evidenziate le migliori caratteristiche di detti oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)] rispetto al biodiesel, in particolare rispetto alla miscela di esteri metilici di acidi grassi ["fatty acid methyl esters" (FAME)]. In particolare, vengono evidenziate la migliore stabilità all'ossidazione e le migliori proprietà a freddo di detti oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)]. Inoltre, detti oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)] non presentano il problema delle maggiori emissioni di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>).

Tuttavia, a causa della mancanza di atomi di ossigeno in detti oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)], il loro utilizzo in motori diesel in miscela con gasolio in quantità inferiore al 5% in volume rispetto al volume totale di detta miscela, non apporta sensibili benefici per quanto riguarda le emissioni di particolato (PM). Si evidenzia, invece, una tendenza alla diminuzione delle emissioni di particolato (PM), quando detti oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)] vengono utilizzati in motori diesel in miscela con gasolio in quantità uguale o superiore al 20% in volume rispetto al volume totale di detta miscela come descritto, ad esempio, da L. Rantanen e altri nell'articolo "NExBTL – Biodiesel Fuel of the Second Generation", pubblicato in SAE Report 2005-01-3771.

Mentre negli Stati Uniti il trasporto privato privilegia ampiamente il mercato dei veicoli a benzina, in Europa la situazione è opposta. L'utilizzo di veicoli a gasolio è in espansione ed il mercato dei prodotti petroliferi vede, quindi, un eccesso di produzione di benzina con relativa esportazione della stessa, mentre per il gasolio è necessaria una consistente importazione. Questa situazione ha anche importanti conseguenze nell'ambito delle attività di sviluppo sui biocarburanti. In Europa esiste, infatti, interesse a sviluppare biocomponenti per gasolio che permettano di superare gli inconvenienti connessi all'impiego di biodiesel e degli oli vegetali idrotrattati ["hydrotreated vegetable oils" (HVO)]

sopra descritti e che, preferibilmente, derivino da fonti energetiche biodegradabili e rinnovabili, in particolare dalla fermentazione di sostanze vegetali (e.g., colture agricole comprendenti canna da zucchero, granturco, ecc), quali, ad esempio, bioetanolo, altri bioalcooli o loro derivati.

5 L'impiego di detti biocomponenti, tradizionalmente utilizzati in miscele con benzina, in miscele con gasolio, permetterebbe di rendere più efficace l'utilizzo di dette fonte energetiche biodegradabili e rinnovabili e di riequilibrare lo sbilanciamento della produzione europea tra gasolio e benzina.

Come detto sopra, note nell'arte sono anche miscele di bioetanolo con  
10 gasolio, usualmente conosciute come "e-diesel". Tuttavia, dette miscele bioetanolo/gasolio, possono presentare alcuni problemi quali, ad esempio, la non omogeneità, il basso numero di cetano, la bassa temperatura di infiammabilità.

Uno dei principali problemi, i.e. la non omogeneità, è legato al fatto che, essendo il bioetanolo immiscibile con il gasolio in un ampio intervallo di  
15 temperatura, si ha una separazione di fase e le miscele ottenute sono, quindi, instabili come descritto, ad esempio, da Lapuerta e altri nell'articolo "Stability of diesel-bioethanol blends for use in diesel engines", pubblicato in "Fuel" (2007), Vol. 86, pg. 1351-1357. In detto articolo, vengono studiate le condizioni in cui  
20 dette miscele sono stabili. La stabilità di dette miscele è influenzata principalmente da tre fattori: la temperatura, il contenuto di acqua ed il contenuto iniziale di etanolo. I risultati ottenuti dimostrano che la presenza di acqua nelle miscele, le basse temperature e l'elevato contenuto di etanolo, favoriscono la separazione di fase, mentre la presenza di additivi quali, ad esempio, tensioattivi  
e/o co-solventi, hanno un effetto opposto.

25 Come detto sopra, un ulteriore problema legato all'utilizzo di bioetanolo in miscela con il gasolio è il basso numero di cetano di dette miscele bioetanolo/gasolio che causa un elevato ritardo di accensione nei motori diesel a compressione interna. Un modo per risolvere detto problema è descritto, ad esempio, nella domanda di brevetto europeo EP 1,721,954.

30 La domanda di brevetto europeo EP 1,721,954 descrive una composizione diesel comprendente: un diesel come materiale di base; etanolo in quantità

compresa tra il 5% in peso ed il 30% in peso rispetto alla quantità totale di detto diesel; nitrito di etile o, in alternativa, nitrato di etile, in quantità compresa tra lo 0,5% in peso ed il 7% in peso rispetto alla quantità totale di detto diesel. Detto etanolo è ottenuto, preferibilmente, da materiale vegetale, ad esempio dalla fermentazione di sostanze vegetali quali colture agricole comprendenti canna da zucchero e granoturco. La suddetta composizione diesel, grazie alla presenza di nitrito di etile o di nitrato di etile, è detta avere una eccellente attitudine alla accensione (“excellent ignitability”) nonostante la presenza di etanolo. Detta domanda di brevetto non riporta dati relativi all’infiammabilità della suddetta composizione diesel.

E’ anche noto nell’arte che l’impiego di dietil carbonato in miscela con gasolio porta ad una riduzione consistente delle emissioni di particolato.

Ad esempio, Miloslaw e altri nell’articolo “The influence of synthetic oxygenates on Euro 4 diesel passenger car exhaust emissions” pubblicato in SAE Report 2008-01-2387, riportano, tra gli altri, i risultati di una sperimentazione effettuata su una autovettura Euro 4 secondo il ciclo NEDC e secondo il ciclo FTP-75 con l’utilizzo di un gasolio contenente il 5% in volume di dietil carbonato rispetto al volume totale della miscela gasolio/dietil carbonato, che corrisponde ad un contenuto di ossigeno nella miscela pari a circa il 2,4% in peso. Nel caso del ciclo NEDC viene riportata una riduzione delle emissioni di particolato del 32%, abbinata ad un incremento delle emissioni di ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) di solo il 4%, senza influenzare in maniera significativa i consumi di carburante (incremento dello 0,5%). Nel caso del ciclo FTP-75 viene invece riportata una riduzione delle emissioni di particolato del 19%, con incremento delle emissioni di ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) del 13% ed un incremento dei consumi del 2,6%.

Ren e altri nell’articolo “Combustion and emissions of a DI diesel engine fuelled with diesel-oxygenate blends”, pubblicato in “Fuel” (2008), Vol. 87, pg. 2691-2697, riportano i risultati di una sperimentazione effettuata su un motore al banco diesel a iniezione diretta, di cilindrata pari a  $903 \text{ cm}^3$ , a 2000 rpm, con l’impiego di miscele di gasolio contenenti diversi composti ossigenati in

percentuali variabili. Per le miscele di gasolio con dietil carbonato e di gasolio con dimetil carbonato, la riduzione delle emissioni di particolato, misurate mediante un opacimetro, è superiore al 35% rispetto al gasolio tal quale. In detto articolo è inoltre riportato che, a parità di contenuto di ossigeno, l'entità delle  
5 riduzioni delle emissioni di particolato è più consistente per le miscele di gasolio con dietil carbonato rispetto alle miscele di gasolio con dimetil carbonato.

Il dietil carbonato è un composto non tossico, avente densità pari a 975 kg/m<sup>3</sup> ed un contenuto di ossigeno pari al 40,7% in peso, che rispetto ad altri componenti ossigenati per carburanti quali, ad esempio, dimetil carbonato,  
10 etanolo, ha il vantaggio di avere un più favorevole coefficiente di distribuzione gasolio/acqua. Un ulteriore vantaggio del dietil carbonato rispetto ad altri componenti ossigenati per carburanti, ad esempio, il metil-terz-butil etere (MTBE), è che, se rilasciato accidentalmente in ambiente, esso si trasforma lentamente per decomposizione idrolitica in anidride carbonica ed etanolo, che  
15 sono composti a basso impatto ambientale.

Attualmente, l'unico biocomponente ossigenato impiegato su larga scala in miscele con gasolio allo scopo di produrre carburanti per motori diesel è il biodiesel che, però, come detto sopra, può essere utilizzato in quantità inferiori o uguali al 7% in volume rispetto al volume totale di dette miscele. Di  
20 conseguenza, attualmente, i carburanti per motori diesel (i.e. gasoli) contengono solo una limitata quantità di biocomponenti ossigenati.

La Richiedente si è posta il problema di utilizzare maggiori quantità di biocomponenti ossigenati, derivanti da fonti energetiche biodegradabili e rinnovabili, in composizioni comprendenti gasolio evitando gli inconvenienti  
25 sopra esposti.

La Richiedente ha ora trovato che l'aggiunta di dietil carbonato derivante da bioetanolo in composizioni comprendenti gasolio e biodiesel permette di ottenere composizioni comprendenti un più elevato contenuto di biocomponenti ossigenati, in particolare permette di ottenere composizioni di gasolio aventi un  
30 contenuto di biocomponenti ossigenati maggiore o uguale al 7,5% in volume rispetto al volume totale di dette composizioni, che possono essere

vantaggiosamente utilizzate come carburante per motori diesel.

In particolare, la Richiedente ha trovato che l'aggiunta di detto dietil carbonato derivante da bioetanolo consente di aumentare la quantità di biocomponenti ossigenati nelle composizioni di gasolio senza influire negativamente sulle caratteristiche del gasolio di partenza quali, ad esempio, densità, infiammabilità, numero di cetano e proprietà a freddo quali punto di intorbidimento ["cloud point" (CP)] e punto di intasamento del filtro ["cold filter plugging point" (CFPP)]. Inoltre, l'aggiunta di detto dietil carbonato derivante da bioetanolo consente di aumentare la quantità di biocomponenti ossigenati nelle composizioni di gasolio senza influire negativamente sulla stabilità all'ossidazione delle stesse.

Inoltre, la possibilità di aumentare la quantità di biocomponenti ossigenati nelle composizioni di gasolio consente di ridurre ulteriormente le emissioni di particolato.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione una composizione di gasolio comprendente:

- dal 65% in volume al 92,5% in volume, preferibilmente dall'83% in volume all'89% in volume, rispetto al volume totale di detta composizione, di almeno un gasolio;
- dallo 0,5% in volume al 20% in volume, preferibilmente dall'1% in volume al 10% in volume, rispetto al volume totale di detta composizione, di almeno un dietil carbonato, detto dietil carbonato essendo ottenuto da bioetanolo;
- dallo 0,5% in volume al 15% in volume, preferibilmente dal 3% in volume al 7% in volume, rispetto al volume totale di detta composizione, di almeno un biodiesel;

a condizione che la quantità totale di detto dietil carbonato e di detto biodiesel sia superiore o uguale al 7,5% in volume rispetto al volume totale di detta composizione.

Allo scopo della presente descrizione e delle rivendicazioni che seguono, le definizioni degli intervalli numerici comprendono sempre gli estremi a meno di

diversa specificazione.

Allo scopo della presente invenzione può essere utilizzato qualsiasi gasolio. In particolare, detto gasolio può essere scelto sia tra gasoli che rientrano nelle specifiche del gasolio per autotrazione secondo la norma EN 590:2009, sia  
5 tra gasoli che non rientrano in dette specifiche.

Generalmente, il gasolio è una miscela contenente idrocarburi alifatici quali, ad esempio, paraffine, idrocarburi aromatici e nafteni, aventi, tipicamente, da 13 a 30 atomi di carbonio. Generalmente, la temperatura di distillazione del gasolio è compresa tra 160°C e 380°C.

10 In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto gasolio può avere una densità, a 15°C, determinata secondo la norma EN ISO 3675:1998, compresa tra 780 kg/m<sup>3</sup> e 845 kg/m<sup>3</sup>, preferibilmente compresa tra 800 kg/m<sup>3</sup> e 840 kg/m<sup>3</sup>.

15 In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto gasolio può avere un punto di infiammabilità, determinato secondo la norma EN ISO 2719:2002, maggiore o uguale a 55°C, preferibilmente maggiore o uguale a 65°C.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto gasolio può avere un numero di cetano, determinato secondo la  
20 norma EN ISO 5165:1998, maggiore o uguale a 51, preferibilmente maggiore o uguale a 53.

Detto dietil carbonato può essere ottenuto tramite vari procedimenti noti nell'arte per la sintesi di dietil carbonato da etanolo.

25 In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto dietil carbonato può essere ottenuto tramite un procedimento che comprende la transesterificazione di almeno un dialchil carbonato quale, ad esempio, dimetil carbonato, oppure di almeno un carbonato ciclico quale, ad esempio, etilen carbonato, propilen carbonato, con bioetanolo, in presenza di almeno un catalizzatore. Detto procedimento è particolarmente vantaggioso in  
30 quanto utilizza agenti carbonilanti (i.e. dialchil carbonato, oppure carbonato ciclico) non tossici.

Detta transesterificazione può essere condotta a temperatura compresa tra 50°C e 250°C, in presenza di almeno un catalizzatore che può essere scelto tra: composti basici inorganici quali, ad esempio, idrossidi (e.g., idrossido di sodio), alcossidi (e.g., metossido di sodio); metalli alcalini o composti di metalli alcalini; 5 composti basici organici quali, ad esempio, trietilammina, trietanolammina, tributilammina; composti dello stagno, del titanio, dello zirconio, o del tallio; catalizzatori eterogenei quali, ad esempio, zeoliti, zeoliti modificate quali, ad esempio, titanio silicaliti (e.g., titanio silicalite TS-1 trattata con carbonato di potassio); ossidi di metalli appartenenti al gruppo IVA e/o al gruppo IVB della 10 Tavola Periodica degli Elementi, preferibilmente supportati su un supporto poroso; ossidi di terre rare.

Nel caso della produzione di dietil carbonato per transesterificazione del dimetil carbonato con bioetanolo, il metanolo coprodotto può essere allontanato per distillazione come azeotropo con il dimetil carbonato, mentre il dietil 15 carbonato prodotto può essere recuperato separandolo per distillazione dall'eccesso di etanolo e dal metil-etil carbonato che è l'intermedio di reazione.

Nel caso della produzione di dietil carbonato per transesterificazione dell'etilen carbonato o del propilen carbonato con bioetanolo, il dietil carbonato prodotto può essere recuperato separandolo per distillazione dall'eccesso di 20 bioetanolo, dall'alchilene carbonato non reagito e dall'alchilene glicole coprodotto.

Maggiori dettagli relativi al suddetto procedimento di transesterificazione sono descritti, ad esempio, nei brevetti americani US 4,181,676, US 4,062,884, US 4,661,609, US 4,307,032, US 5,430,170, US 5,847,189, oppure nella 25 domanda di brevetto giapponese JP 2004/010571, oppure da Tatsumi e altri in "Chemical Communication" (1996), pg. 2281, o da Anastas e altri in "Green Chemistry: Theory and Practice" (1998), Oxford University Press, pg. 11.

In accordo con una ulteriore forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto dietil carbonato può essere ottenuto tramite un procedimento 30 che comprende la reazione dell'urea con bioetanolo, in presenza di almeno un catalizzatore. Tale procedimento impiega come agente carbonilante l'urea, che è

un prodotto non tossico, a basso costo e facilmente disponibile. Inoltre, la possibilità di riciclare l'ammoniaca coprodotta alla produzione di urea, conferisce al procedimento di sintesi una elevata sostenibilità in quanto utilizza bioetanolo ed anidride carbonica.

5 Il suddetto procedimento coinvolge dapprima la formazione di etil carbammato che viene successivamente convertito in dietil carbonato. Detto procedimento che può essere sia un procedimento a singolo stadio, sia un procedimento a due stadi, può essere condotto a temperature comprese tra 100°C e 270°C, allontanando l'ammoniaca di reazione, in presenza di almeno un  
10 catalizzatore che può essere scelto tra: catalizzatori omogenei quali, ad esempio, composti dello stagno; catalizzatori eterogenei quali, ad esempio, ossidi metallici, oppure metalli in polvere o supportati; sistema catalitico bifunzionale, costituito da un acido di Lewis e da una base di Lewis; acidi o basi minerali.

Maggiori dettagli relativi al suddetto procedimento di produzione di dietil  
15 carbonato per reazione dell'urea con bioetanolo, possono essere trovati, ad esempio, nei documenti di seguito riportati.

Ad esempio, nel brevetto europeo EP 0061672 e nella domanda di brevetto internazionale WO 95/17369, sono descritti procedimenti di sintesi di dialchilcarbonati da urea ed alcool condotti, sia in un solo stadio che in due stadi  
20 successivi, in presenza di composti di stagno come catalizzatori quali, ad esempio, dibutil-stagno ossido, dibutil-stagno dimetossido, ad una temperatura compresa tra 120°C e 270°C, allontanando l'ammoniaca di reazione e recuperando il prodotto per distillazione. Le rese in dialchil carbonati di tali procedimenti sono di circa il 90% o superiori.

25 Ball e altri in "Angewandte Chemie International Edition in English" (1980), Vol. 19, pg. 718, riportano che lo stadio di formazione dell'alchil carbammato può essere condotto ad una temperatura relativamente bassa, compresa tra 100°C e 170°C, mentre lo stadio di produzione del dialchil carbonato può essere condotto ad una temperatura compresa tra 180°C e 270°C.  
30 Entrambi gli stadi sono convenientemente condotti allontanando l'ammoniaca di reazione, in presenza di un sistema catalitico bifunzionale, costituito da un acido

di Lewis, come diisobutil alluminio idruro, e da una base di Lewis, come trifenilfosfina, che permette di ridurre la formazione di sottoprodotti derivanti dalla decomposizione dell'alchil carbammato.

Nella domanda di brevetto americano US 2005/0203307 è descritto un  
5 procedimento di sintesi di dialchilcarbonati da urea ed alcool caratterizzato dal fatto che, in un pre-reattore, in assenza di catalizzatore, ad una temperatura compresa tra 120°C e 180°C e ad una pressione compresa tra 0,2 MPa e 2 MPa, avviene la rimozione dell'acqua presente come impurezza dei reagenti e la parziale o completa formazione di alchil carbammato. La produzione di dialchil  
10 carbonato avviene invece in un reattore munito di colonna di distillazione, in presenza di almeno un alcossido di stagno(IV) quale, ad esempio, dibutilstagno dimetossido e di almeno un solvente altobollente contenente atomi elettron-donatori quale, ad esempio, triglime (trietilen glicole dimetiletere). La reazione è condotta ad una temperatura di circa 180°C e ad una pressione di circa 0,6 MPa,  
15 alimentando al reattore la miscela urea-alchil carbammato in alcool proveniente dal pre-reattore e rimuovendo di testa il dialchil carbonato. La selettività a dialchil carbonato riportata per tale procedimento è di circa il 91%-93%.

Il suddetto procedimento di sintesi di dietil carbonato da bioetanolo ed urea può essere anche condotto in presenza di catalizzatori eterogenei quali, ad  
20 esempio, ossidi metallici, meno tossici dei composti di organo-stagno. Ad esempio Wang e altri in "Fuel Processing Technology" (2007), Vol. 88, pg. 807, riportano che tra gli ossidi testati, l'ossido di zinco è quello che ha mostrato la migliore attività catalitica, anche se le rese in dietil carbonato ottenute sono decisamente più basse rispetto a quelle dei procedimenti precedentemente  
25 descritti.

In accordo con una ulteriore forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto dietil carbonato può essere ottenuto tramite un procedimento che comprende la carbonilazione ossidativa del bioetanolo con monossido di carbonio ed ossigeno, in presenza di almeno un catalizzatore. Detto  
30 procedimento è preferibilmente condotto in fase gas impiegando catalizzatori eterogenei, come ad esempio  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2/\text{AC}$ , contenente cloruro di rame (II) e

cloruro di palladio (II) supportati su carbone attivo (AC); oppure  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2/\text{AC-KOH}$ , ottenuto dal catalizzatore precedente per successivo trattamento con idrossido di potassio; oppure  $\text{CuCl}_2/\text{PdCl}_2/\text{KCl}/\text{AC-NaOH}$ , ottenuto per impregnazione del carbone attivo con  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  e  
5 successivo trattamento con idrossido di sodio.

Maggiori dettagli su detto procedimento di carbonilazione ossidativa dell'etanolo sono descritti, ad esempio, da Yanji e altri in "Applied Catalysis A: General" (1998), Vol. 171, pag. 255; da Dunn e altri in "Energy & Fuels" (2002), Vol. 16, pg. 177; da Zhang e altri in "Journal of Molecular Catalysis A: Chemical" (2007), Vol. 266, pg. 202.  
10

Detto bioetanolo può essere ottenuto tramite procedimenti di fermentazione da biomasse, ovvero da diversi prodotti agricoli ricchi di carboidrati e zuccheri quali, ad esempio, cereali, colture zuccherine, amidacei, vinacce, o loro miscele, noti nell'arte.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto bioetanolo può essere ottenuto per fermentazione di almeno una biomassa derivante da coltivazioni agricole quali, ad esempio, mais, sorgo, orzo, bietola, canna da zucchero, o loro miscele.  
15

In accordo con una ulteriore forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto bioetanolo può essere ottenuto per fermentazione di almeno una biomassa lignocellulosica che può essere scelta tra:  
20

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

rifiuti urbani di origine vegetale, carta, ecc.);  
o loro miscele.

Come detto sopra, il biodiesel comprende una miscela di esteri alchilici di acidi grassi, in particolare una miscela di esteri metilici di acidi grassi [“fatty acid methyl esters” (FAME)] e può essere prodotto a partire da materie prime di origine naturale contenenti trigliceridi (generalmente, triesteri della glicerina con acidi grassi a catena alchilica lunga) quali, ad esempio, oli vegetali grezzi ottenuti mediante spremitura dei semi di piante oleaginose quali, ad esempio, colza, palma, soia, girasole, senape, nonché da altre fonti di trigliceridi quali, ad esempio, alghe, grassi animali, o oli vegetali usati o di scarto. Dette materie prime tal quali, oppure i trigliceridi ottenuti dopo aver sottoposto dette materie prime a separazione, vengono sottoposte/i ad un processo di transesterificazione in presenza di un alcool, in particolare di metanolo, e di un catalizzatore così da ottenere detti esteri alchilici di acidi grassi, in particolare detti esteri metilici di acidi grassi [“fatty acid methyl esters” (FAME)]. Oltre a detti esteri alchilici di acidi grassi, da detto processo di transesterificazione si ottiene anche glicerina che deve essere separata in quanto immiscibile con detti esteri alchilici di acidi grassi. Preferibilmente, detto catalizzatore può essere scelto tra catalizzatori basici quali, ad esempio, idrossido di sodio (NaOH), idrossido di potassio (KOH), metossido di sodio (NaOCH<sub>3</sub>). Alternativamente, detto catalizzatore può essere scelto tra catalizzatori acidi [e.g., acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), acido p-toluensolfonico (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>H)]; catalizzatori enzimatici (e.g., lipasi); catalizzatori eterogenei a base di ossidi metallici (e.g., ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na/NaOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>); o di zeoliti [e.g., NaX, NaX trattate con idrossido di potassio (KOH), ETS-10].

Detto biodiesel può essere anche prodotto a partire da materia prime comprendenti, oltre ai trigliceridi, anche acidi grassi liberi, mediante un procedimento comprendente l’esterificazione di detti acidi grassi liberi e la transesterificazione di detti trigliceridi con un alcool (e.g., metanolo). Detto procedimento può essere condotto in un unico stadio, oppure in due stadi separati, in presenza di catalizzatori che possono essere scelti tra quelli sopra

descritti.

Maggiori dettagli relativi alla produzione di biodiesel sono descritti, ad esempio, da Hanna e altri nella review “Biodiesel production: a review”, pubblicata in “Bioresource Technology” (1999), Vol. 70, pg. 1-15; oppure da  
5 Palligarnai e altri nella review “Biodiesel production: current state of the art and challenges”, pubblicata in “Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology” (2008), Vol. 35, pg. 421-430; oppure da Di Serio e altri nell’articolo “Heterogeneous catalyst for biodiesel production”, pubblicato in “Energy & Fuels” (2008), Vol. 22, pg. 207-217.

10 Allo scopo della presente invenzione possono essere impiegate anche miscele comprendenti oltre ai detti esteri alchilici di acidi grassi anche acetali della glicerina, oppure eteri della glicerina, oppure esteri alchilici del glicerolcarbonato, prodotti allo scopo di impiegare la glicerina che, come detto sopra, si ottiene dal processo di sintesi del biodiesel. Dette miscele sono  
15 descritte, ad esempio, nelle domande di brevetto internazionali WO 2006/093896 e WO 2005/093015, nei brevetti americani US 6,174,501 e US 5,578,090, nel brevetto europeo EP 1,569,923, nonché nella domanda di brevetto internazionale WO 2009/115274 a nome della Richiedente.

Allo scopo della presente invenzione può essere utilizzato qualsiasi  
20 biodiesel comprendente una miscela di esteri alchilici di acidi grassi, in particolare una miscela di esteri metilici di acidi grassi [“fatty acid methyl esters” (FAME)]. Preferibilmente, detto biodiesel può essere scelto tra quelli che rientrano nelle specifiche del biodiesel per autotrazione secondo la norma EN 14214:2009.

25 In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto biodiesel può avere una densità, a 15°C, determinata secondo la norma EN ISO 3675:1998, compresa tra 860 kg/m<sup>3</sup> e 900 kg/m<sup>3</sup>, preferibilmente compresa tra 865 kg/m<sup>3</sup> e 890 kg/m<sup>3</sup>.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente  
30 invenzione, detto biodiesel può avere un punto di infiammabilità, determinato secondo la norma EN ISO 2719:2002, maggiore o uguale a 101°C,

preferibilmente maggiore o uguale a 140°C.

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

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

#### ESEMPIO 1

##### Sintesi di dietil carbonato (BioDEC) per transesterificazione di dimetil carbonato (DMC) con bioetanolo.

15 L'apparecchiatura che è stata utilizzata per la preparazione del dietil carbonato (BioDEC) consisteva di un pallone di vetro incamiciato, del volume di 2 litri, riscaldato per circolazione nella camicia di olio proveniente da un bagno termostatico, munito di agitatore magnetico, di termometro e di una colonna di distillazione in vetro a 30 piatti forati. Nella testa della colonna tutto il vapore  
20 viene condensato e solo una parte del liquido viene prelevato mediante l'intervento di una valvola elettromagnetica.

Al suddetto pallone di vetro sono stati addizionati, in atmosfera inerte, i seguenti reagenti: 1081 g (12 moli) di dimetil carbonato (purezza pari al 99,9%), contenente 200 mg/kg di acqua e 0,1% in peso di metanolo; 1106 g (23,9 moli)  
25 di bioetanolo anidro (purezza pari al 99,6%) per autotrazione, conforme alla norma EN 15376:2008, contenente 1000 mg/kg di acqua, 0,1% in peso di metanolo e 0,2% in peso di alcoli saturi C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>; 8,6 g di una soluzione di metossido di sodio al 30% in peso in metanolo.

La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione, a pressione  
30 atmosferica, e riscaldata fino ad ebollizione. Quando la temperatura di testa della colonna si è stabilizzata ad un valore di 63,5°C, si è iniziato a prelevare il

distillato, contenente l'azeotropo metanolo-dimetil carbonato, operando con un rapporto di riflusso tale da mantenere il più possibile costante la temperatura di testa, minimizzando così il contenuto di etanolo nel distillato.

In questa prima fase della reazione, della durata di circa 5 ore (temperatura  
5 testa colonna: 63,5°C - 64,5°C), è stata raccolta una quantità di distillato pari a 580,5 g, caratterizzato dalla seguente composizione, determinata mediante analisi gascromatografica:

- 69,5% in peso di metanolo;
- 30,0% in peso di dimetil carbonato;
- 10 - 0,5% in peso di etanolo.

Nella seconda fase di reazione, la miscela di reazione rimasta nel pallone di vetro, dopo l'allontanamento per distillazione dell'azeotropo metanolo-dimetil carbonato formatosi durante detta prima fase di reazione, è stata riscaldata fino all'ebollizione, a pressione atmosferica, ottenendo la trasformazione della  
15 maggior parte del metil-etil carbonato a dietil carbonato (BioDEC) per reazione con bioetanolo e la formazione di metanolo che è stato allontanato per distillazione. In detta seconda fase di reazione, della durata di circa 13 ore (temperatura testa colonna: 64,5°C - 124°C), è stata raccolta una quantità di distillato pari a 784,1 g, caratterizzato dalla seguente composizione, determinata  
20 mediante analisi gascromatografica:

- 19,5% in peso di metanolo;
- 39,9% in peso di etanolo;
- 7,4% in peso di dimetil carbonato;
- 23,4% in peso di metil-etil carbonato;
- 25 - 9,8% in peso di dietil carbonato (BioDEC).

La miscela di reazione rimasta nel pallone di vetro, contenente principalmente dietil carbonato, è stata sottoposta a distillazione, operando a pressione atmosferica. Al termine della distillazione (circa 1 ora), sono stati raccolti 768 g di distillato, caratterizzato dalla seguente composizione,  
30 determinata mediante analisi gascromatografica:

- 99,5% in peso di dietil carbonato (BioDEC);

- 0,5% in peso di metil-etil carbonato.

Il residuo di distillazione è stato sottoposto a filtrazione per eliminare il catalizzatore, ottenendosi 61 g di prodotto, contenente principalmente dietil carbonato (BioDEC) (95,8% in peso) e dialchil carbonati da alcoli C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> (4,2% in peso).

La sintesi del dietil carbonato (BioDEC), condotta come sopra descritto è caratterizzata da una conversione del dimetil carbonato pari al 78,5%, da una conversione del bioetanolo pari al 71,3%, da una selettività del dimetil carbonato a dietil carbonato (BioDEC) pari all'80,7% e da una selettività del dimetil carbonato a metil-etil carbonato pari al 19,1%.

Il dietil carbonato (BioDEC) ottenuto ha una purezza pari al 99,5%.

#### ESEMPIO 2 (comparativo)

Ad un gasolio avente le caratteristiche riportate in Tabella 1, è stato aggiunto un biodiesel avente le caratteristiche riportate in Tabella 2, in quantità pari al 7% in volume rispetto al volume totale della composizione gasolio + biodiesel: le caratteristiche della composizione ottenuta sono riportate in Tabella 3.

20

25

30

TABELLA 1

CARATTERISTICHE	NORMA	GASOLIO TAL QUALE
Densità a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO 3675:1998	838
Punto di infiammabilità (°C)	EN ISO 2719:2002	68
Numero di cetano	EN ISO 5165:1998	54
Distillazione (°C)	ASTM D86-09e1	
IBP		194
50% vol.		274
95% vol.		358
FBP		369
Aromatici totali (% in peso)	EN 12916:2006	25
Zolfo (mg/kg)	EN ISO 20846:2004	5
CP <sup>(*)</sup> (°C)	EN 23015:1994	-6
CFPP <sup>(**)</sup> (°C)	EN 116:1997	-14

(\*): punto di intorbidimento (“cloud point”);

(\*\*): punto di intasamento del filtro (“cold filter plugging point”).

TABELLA 2

CARATTERISTICHE	NORMA	BIODIESEL TAL QUALE
Densità a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO 3675:1998	882
Punto di infiammabilità (°C)	EN ISO 2719:2002	167
Numero di cetano	EN ISO 5165:1998	52
Zolfo (mg/kg)	EN ISO 20846:2004	5
CP <sup>(*)</sup> (°C)	EN 23015:1994	0
CFPP <sup>(**)</sup> (°C)	EN 116:1997	-5

(\*): punto di intorbidimento (“cloud point”);

(\*\*): punto di intasamento del filtro (“cold filter plugging point”).

5

10

15

TABELLA 3

CARATTERISTICHE	NORMA	COMPOSIZIONE GASOLIO + 7% IN VOLUME BIODIESEL
Densità a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO 3675:1998	841
Punto di infiammabilità (°C)	EN ISO 2719:2002	69
Numero di cetano	EN ISO 5165:1998	54
Distillazione (°C)	ASTM D86-09e1	
IBP		194
50% vol.		281
95% vol.		356
FBP		365
Aromatici totali (% in peso)	EN 12916:2006	23
Zolfo (mg/kg)	EN ISO 20846:2004	5
CP <sup>(*)</sup> (°C)	EN 23015:1994	-2
CFPP <sup>(**)</sup> (°C)	EN 116:1997	-12
Stabilità all'ossidazione (Rancimat)	EN 15751:2009	38

(\*): punto di intorbidimento (“cloud point”);

5 (\*\*): punto di intasamento del filtro (“cold filter plugging point”).

Dai dati riportati in Tabella 3 si evince che l'aggiunta di biodiesel nella composizione di gasolio in quantità pari al 7% in volume rispetto al volume

totale della composizione costituita da gasolio e biodiesel, non influisce negativamente sulle caratteristiche del gasolio di partenza.

### ESEMPIO 3 (invenzione)

Ad un gasolio avente le caratteristiche riportate in Tabella 1, è stato  
5 aggiunto un biodiesel avente le caratteristiche riportate in Tabella 2, in quantità  
pari al 7% in volume e dietil carbonato (BioDEC) (purezza pari al 99,5%)  
ottenuto secondo l'Esempio 1 sopra riportato, in diverse quantità, i.e. in quantità  
pari al 2% in volume ed in quantità pari al 4% in volume, le quantità di biodiesel  
e di dietil carbonato (BioDEC) essendo state calcolate rispetto al volume totale  
10 della composizione costituita da gasolio, biodiesel e dietil carbonato (BioDEC):  
le caratteristiche della composizione ottenuta sono riportate in Tabella 4.

15

20

TABELLA 4

CARATTERISTICHE	NORMA	GASOLIO + 2% in volume BioDEC + 7% in volume BIODIESEL	GASOLIO + 4% in volume BioDEC + 7% in volume BIODIESEL
Densità a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO 3675:1998	843	845
Punto di infiammabilità (°C)	EN ISO 2719:2002	62	55
Numero di cetano	EN ISO 5165:1998	54	54
Distillazione (°C)	ASTM D86-09e1		
IBP		145	134
50% vol.		280	278
95% vol.		357	355
FBP		367	364
Aromatici totali (% in peso)	EN 12916:2006	23	22
Zolfo (mg/kg)	EN ISO 20846:2004	5	5
CP <sup>(*)</sup> (°C)	EN 23015:1994	-2	-2
CFPP <sup>(**)</sup> (°C)	EN 116:1997	-15	-14
Stabilità all'ossidazione (Rancimat)	EN 15751:2009	38	38

5    (\*): punto di intorbidimento (“cloud point”);

(\*\*): punto di intasamento del filtro (“cold filter plugging point”).

Dai dati riportati in Tabella 4 si evince che l’aggiunta di biocomponenti ossigenati, i.e. biodiesel e dietil carbonato (BioDEC) ottenuto da bioetanolo in composizioni di gasolio, in quantità pari al 9% in volume ed all’11% in volume, rispetto al volume totale della composizione costituita da gasolio, biodiesel e dietil carbonato (BioDEC), non influisce negativamente sulle caratteristiche del gasolio di partenza, in particolare, per quanto riguarda densità, infiammabilità, numero di cetano e proprietà a freddo quali punto di intorbidimento [“cloud point” (CP)], punto di intasamento del filtro [“cold filter plugging point” (CFPP)]. Inoltre, si evince che dette composizioni di gasolio, pur contenendo una maggiore quantità di biocomponenti ossigenati, hanno una stabilità all’ossidazione pari a quella della composizione di gasolio contenente il 7% in volume di biodiesel riportata nell’Esempio 2 (vedi Tabella 3).

#### ESEMPIO 4 (comparativo)

Ad un gasolio avente le caratteristiche riportate in Tabella 5, è stato aggiunto un biodiesel avente le caratteristiche riportate in Tabella 2, in quantità pari al 7% in volume rispetto al volume totale della composizione gasolio + biodiesel: le caratteristiche della composizione ottenuta sono riportate in Tabella 6.

TABELLA 5

CARATTERISTICHE	NORMA	GASOLIO TAL QUALE
Densità a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO 3675:1998	830
Punto di infiammabilità (°C)	EN ISO 2719:2002	93
Numero di cetano	EN ISO 5165:1998	64
Distillazione (°C)	ASTM D86-09e1	
IBP		203
50% vol.		300
95% vol.		344
FBP		348
Aromatici totali (% in peso)	EN 12916:2006	10
Zolfo (mg/kg)	EN ISO 20846:2004	< 3
CP <sup>(*)</sup> (°C)	EN 23015:1994	-6
CFPP <sup>(**)</sup> (°C)	EN 116:1997	-8

(\*): punto di intorbidimento (“cloud point”);

(\*\*): punto di intasamento del filtro (“cold filter plugging point”).

TABELLA 6

CARATTERISTICHE	NORMA	COMPOSIZIONE GASOLIO + 7% IN VOLUME BIODIESEL
Densità a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO 3675:1998	834
Punto di infiammabilità (°C)	EN ISO 2719:2002	95
Numero di cetano	EN ISO 5165:1998	59
Distillazione (°C)	ASTM D86-09e1	
IBP		206
50% vol.		304
95% vol.		343
FBP		350
Aromatici totali (% in peso)	EN 12916:2006	9
Zolfo (mg/kg)	EN ISO 20846:2004	< 3
CP <sup>(*)</sup> (°C)	EN 23015:1994	-6
CFPP <sup>(**)</sup> (°C)	EN 116:1997	-5

(\*): punto di intorbidimento (“cloud point”);

(\*\*): punto di intasamento del filtro (“cold filter plugging point”).

- 5        Dai dati riportati in Tabella 6 si evince che l’aggiunta di biodiesel nella composizione di gasolio in quantità pari al 7% in volume rispetto al volume totale della composizione costituita da gasolio e biodiesel, non influisce negativamente sulle caratteristiche del gasolio di partenza.

ESEMPIO 5 (invenzione)

Ad un gasolio avente le caratteristiche riportate in Tabella 5, è stato aggiunto un biodiesel avente le caratteristiche riportate in Tabella 2, in quantità pari al 7% in volume e dietil carbonato (BioDEC) (purezza pari al 99,5%) ottenuto secondo l'Esempio 1 sopra riportato, in diverse quantità, i.e. in quantità  
5 pari al 2% in volume, in quantità pari al 4% ed in quantità pari al 6% in volume, le quantità di biodiesel e di dietil carbonato (BioDEC) essendo state calcolate rispetto al volume totale della composizione costituita da gasolio, biodiesel e dietil carbonato (BioDEC): le caratteristiche della composizione ottenuta sono riportate in Tabella 7.

10

15

20

TABELLA 7

CARATTERISTICHE	NORMA	GASOLIO + 2% in volume BioDEC + 7% in volume BIODIESEL	GASOLIO + 4% in volume BioDEC + 7% in volume BIODIESEL	GASOLIO + 6% in volume BioDEC + 7% in volume BIODIESEL
Densità a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )	EN ISO 3675:1998	836	839	841
Punto di infiammabilità (°C)	EN ISO 2719:2002	72	60	55
Numero di cetano	EN ISO 5165:1998	59	59	56
Distillazione (°C)	ASTM D86-09e1			
IBP		144	133	129
50% vol.		303	302	301
95% vol.		343	343	342
FBP		349	349	348
Aromatici totali (% in peso)	EN 12916:2006	9	9	8
Zolfo (mg/kg)	EN ISO 20846:2004	< 3	< 3	< 3
CP <sup>(*)</sup> (°C)	EN 23015:1994	-6	-6	-6
CFPP <sup>(**)</sup> (°C)	EN 116:1997	-5	-5	-7

(\*): punto di intorbidimento (“cloud point”);

(\*\*): punto di intasamento del filtro (“cold filter plugging point”);

- 5            Dai dati riportati in Tabella 7 si evince che l’aggiunta di biocomponenti ossigenati, i.e. biodiesel e dietil carbonato (BioDEC) ottenuto da bioetanolo in composizioni di gasolio, in quantità pari al 9% in volume, all’11% in volume, ed al 13% in volume, rispetto al volume totale della composizione costituita da gasolio, biodiesel e dietil carbonato (BioDEC), non influisce negativamente sulle

caratteristiche del gasolio di partenza, in particolare, per quanto riguarda densità, infiammabilità, numero di cetano e proprietà a freddo quali punto di intorbidimento [“cloud point” (CP)], punto di intasamento del filtro [“cold filter plugging point” (CFPP)].

5

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

10

15

20

25

RIVENDICAZIONI

1. Composizione di gasolio comprendente:
  - dal 65% in volume al 92,5% in volume rispetto al volume totale di detta composizione di almeno un gasolio;
  - 5 - dallo 0,5% in volume al 20% in volume rispetto al volume totale di detta composizione di almeno un dietil carbonato, detto dietil carbonato essendo ottenuto da bioetanolo;
  - dallo 0,5% in volume al 15% in volume rispetto al volume totale di detta composizione di almeno un biodiesel;
- 10 a condizione che la quantità totale di detto dietil carbonato e di detto biodiesel sia superiore o uguale al 7,5% in volume rispetto al volume totale di detta composizione.
2. Composizione di gasolio secondo la rivendicazione 1, in cui detta composizione comprende dall'83% in volume all'89% in volume rispetto
- 15 al volume totale di detta composizione di almeno un gasolio.
3. Composizione di gasolio secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detta composizione comprende dall'1% in volume al 10% in volume rispetto al volume totale di detta composizione di almeno un dietil carbonato, detto dietil carbonato essendo ottenuto da bioetanolo.
- 20 4. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta composizione comprende dal 3% in volume al 7% in volume rispetto al volume totale di detta composizione di almeno un biodiesel.
5. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
- 25 precedenti, in cui detto gasolio ha una densità, a 15°C, determinata secondo la norma EN ISO 3675:1998, compresa tra 780 kg/m<sup>3</sup> e 845 kg/m<sup>3</sup>.
6. Composizione di gasolio secondo la rivendicazione 5, in cui detto gasolio ha una densità, a 15°C, determinata secondo la norma EN ISO 3675:1998,
- 30 compresa tra 800 kg/m<sup>3</sup> e 840 kg/m<sup>3</sup>.
7. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni

- precedenti, in cui detto gasolio ha un punto di infiammabilità, determinato secondo la norma EN ISO 2719:2002, maggiore o uguale a 55°C.
8. Composizione di gasolio secondo la rivendicazione 7, in cui detto gasolio ha un punto di infiammabilità, determinato secondo la norma EN ISO 2719:2002, maggiore o uguale a 65°C.
9. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto gasolio ha un numero di cetano, determinato secondo la norma EN ISO 5165:1998, maggiore o uguale a 51.
10. Composizione di gasolio secondo la rivendicazione 9, in cui detto gasolio ha un numero di cetano, determinato secondo la norma EN ISO 5165:1998, maggiore o uguale a 53.
11. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto dietil carbonato è ottenuto tramite un procedimento che comprende la transesterificazione di almeno un dialchil carbonato, oppure di almeno un carbonato ciclico, con bioetanolo, in presenza di almeno un catalizzatore.
12. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 10, in cui detto dietil carbonato è ottenuto tramite un procedimento che comprende la reazione dell'urea con bioetanolo, in presenza di almeno un catalizzatore.
13. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 10, in cui detto dietil carbonato è ottenuto tramite un procedimento che comprende la carbonilazione ossidativa del bioetanolo con monossido di carbonio ed ossigeno, in presenza di almeno un catalizzatore.
14. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto bioetanolo è ottenuto per fermentazione di almeno una biomassa derivante da coltivazioni agricole quali mais, sorgo, orzo, bietola, canna da zucchero, o loro miscele.
15. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 13, in cui detto bioetanolo è ottenuto per fermentazione di almeno una biomassa lignocellulosica scelta tra:

- i prodotti di colture espressamente coltivate per uso energetico (quali miscanto, panico, verga, canna comune), compresi scarti, residui e rifiuti di dette colture o della loro lavorazione;
  - i prodotti delle coltivazioni agricole, della forestazione e della silvicoltura, compresi legno, piante, residui e scarti delle lavorazioni agricole, della forestazione e della silvicoltura;
  - gli scarti dei prodotti agro-alimentari destinati all'alimentazione umana o alla zootecnia;
  - i residui, non trattati chimicamente, dell'industria della carta;
  - i rifiuti provenienti dalla raccolta differenziata dei rifiuti solidi urbani (quali rifiuti urbani di origine vegetale, carta);
- o loro miscele.
16. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto biodiesel ha una densità, a 15°C, determinata secondo la norma EN ISO 3675:1998, compresa tra 860 kg/m<sup>3</sup> e 900 kg/m<sup>3</sup>.
  17. Composizione di gasolio secondo la rivendicazione 16, in cui detto biodiesel ha una densità, a 15°C, determinata secondo la norma EN ISO 3675:1998, compresa tra 865 kg/m<sup>3</sup> e 890 kg/m<sup>3</sup>.
  18. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto biodiesel ha un punto di infiammabilità, determinato secondo la norma EN ISO 2719:2002, maggiore o uguale a 101°C.
  19. Composizione di gasolio secondo la rivendicazione 18, in cui detto biodiesel ha un punto di infiammabilità, determinato secondo la norma EN ISO 2719:2002, maggiore o uguale a 140°C.
  20. Composizione di gasolio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta composizione comprende additivi quali “flow improvers”, “lubricity improvers”, “cetane improvers”, antischiuma, detergenti, antiossidanti, anticorrosivi, additivi antistatici, coloranti, in quantità non superiore allo 0,3% in volume rispetto al volume totale di

detta composizione preso uguale a 100.

21. Uso della composizione di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 20, come carburante per motori diesel.

5

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

10

15

20

25

30

CLAIMS

1. A diesel fuel composition comprising:
- from 65% by volume to 92.5% by volume with respect to the total volume of said composition of at least one diesel fuel;
  - from 0.5% by volume to 20% by volume with respect to the total volume of said composition of at least one diethyl carbonate, said diethyl carbon being obtained from bioethanol;
  - from 0.5% by volume to 15% by volume with respect to the total volume of said composition of at least one biodiesel;
- on the condition that the total quantity of said diethyl carbonate and of said biodiesel is higher than or equal to 7.5% by volume with respect to the total volume of said composition.
2. The diesel fuel composition according to claim 1, wherein said composition comprises from 83% by volume to 89% by volume with respect to the total volume of said composition of at least one diesel fuel.
3. The diesel fuel composition according to claim 1 or 2, wherein said composition comprises from 1% by volume to 10% by volume with respect to the total volume of said composition of at least one diethyl carbonate, said diethyl carbonate being obtained from bioethanol.
4. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said composition comprises from 3% by volume to 7% by volume with respect to the total volume of said composition of at least one biodiesel.

5. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said diesel fuel has a density, at 15°C, determined according to the standard EN ISO 3675:1998, ranging from 780 kg/m<sup>3</sup> and 845 kg/m<sup>3</sup>.
6. The diesel fuel composition according to claim 5, wherein said diesel fuel has a density, at 15°C, determined according to the standard EN ISO 3675:1998, ranging from 800 kg/m<sup>3</sup> to 840 kg/m<sup>3</sup>.
7. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said diesel fuel has a flash point, determined according to the standard EN ISO 2719:2002, higher than or equal to 55°C.
8. The diesel fuel composition according to claim 7, wherein said diesel fuel has a flash point, determined according to the standard EN ISO 2719:2002, higher than or equal to 65°C.
9. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said diesel fuel has a cetane number, determined according to the standard EN ISO 5165:1998, higher than or equal to 51.
10. The diesel fuel composition according to claim 9, wherein said diesel fuel has a cetane number, determined according to the standard EN ISO 5165:1998, higher than or equal to 53.
11. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said diethyl carbonate is obtained through a process comprising the transesterification of at least one dialkyl carbonate, or of at least one cyclic carbonate, with bioethanol in the presence of at least one catalyst.

12. The diesel fuel composition according to any of the claims from 1 to 10, wherein said diethyl carbonate is obtained through a process comprising the reaction of urea with bioethanol, in the presence of at least one  
5 catalyst.

13. The diesel fuel composition according to any of the claims from 1 to 10, wherein said diethyl carbonate is obtained through a process comprising the oxidative carbonylation of bioethanol with carbon monoxide and oxygen,  
10 in the presence of at least one catalyst.

14. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said bioethanol is obtained by the fermentation of at least one biomass deriving from agricultural cultivations, such as corn, sorghum, barley,  
15 beetroot, sugar cane, or mixtures thereof.

15. The diesel fuel composition according to any of the claims from 1 to 13, wherein said bioethanol is obtained from the fermentation of at least one lignocellulosic biomass selected from:

- 20 - products of crops expressly cultivated for energy use (for example, miscanthus, foxtail, goldenrod, common cane), including scraps , residues and waste products, of said crops or of their processing;
- products of agricultural cultivations, forestation  
25 and silviculture, comprising wood, plants, residues and waste products of agricultural processing, of forestation and of silviculture;
- scraps of agro-food products intended for human nutrition or zootechnics;
- 30 - residues, not treated chemically, of the paper industry;

- waste products coming from the differentiated collection of solid urban waste (e.g. urban waste of a vegetable origin, paper);  
or mixtures thereof.

- 5 16. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said biodiesel has a density, at 15°C, determined according to the standard EN ISO 3675:1998, ranging from 860 kg/m<sup>3</sup> to 900 kg/m<sup>3</sup>.
- 10 17. The diesel fuel composition according to claim 16, wherein said biodiesel has a density, at 15°C, determined according to the standard EN ISO 3675:1998, ranging from 865 kg/m<sup>3</sup> to 890 kg/m<sup>3</sup>.
- 15 18. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said biodiesel has a flash point, determined according to the standard EN ISO 2719:2002, higher than or equal to 101°C.
- 20 19. The diesel fuel composition according to claim 18, wherein said biodiesel has a flash point, determined according to the standard EN ISO 2719:2002, higher than or equal to 140°C.
- 25 20. The diesel fuel composition according to any of the previous claims, wherein said composition comprises additives such as flow improvers, lubricity improvers, cetane improvers, antifoam agents, detergents, antioxidants, anti-corrosion agents, antistatic additives, dyes, in a quantity not higher than 0.3% by volume with respect to the total volume of said composition taken equal to 100.
21. Use of the composition according to any of the claims from 1 to 20, as fuel for diesel engines.