



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

(21) **PI 0612630-8 A2**

(22) Data de Depósito: 19/06/2006
(43) Data da Publicação: 02/10/2012
(RPI 2178)



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

(54) **Título:** COMBUSTÍVEL DE MOTOR, E, USOS DE UM ETANOL AQUOSO E DE ETANOL E ÁGUA

(30) **Prioridade Unionista:** 21/06/2005 US 60/595284

(73) **Titular(es):** SHE BLENDS HOLDING B.V.

(72) **Inventor(es):** JOHANNES MARIA FRANCISCUS SIJBEN

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT NL2006000298 de 19/06/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2006/137725de 28/12/2006

(57) **Resumo:** COMBUSTÍVEL DE MOTOR, E, USOS DE UM ETANOL AQUOSO E DE ETANOL E ÁGUA. São apresentadas composições de combustível de motor contendo etanol, também conhecido como gasohol, onde o combustível do motor está substancialmente em uma fase que contém, 1 a 50, de preferência, 2 a 30% em peso de etanol, uma quantidade de água entre 1 e 10% em peso, com base no peso de etanol. As composições de combustível para motor podem ser produzidas misturando-se a gasolina com etanol aquoso, dessa forma evitando a necessidade de utilização de etanol anidro como matéria-prima. Além disso, as composições de combustível de motor poderão ser produzidas através da mistura de gasolina com etanol hidratado e etanol anidro, dessa forma evitando a necessidade do uso de etanol anidro com a única matéria prima. Essas composições de combustível de motor poderão conter uma segunda fase líquida que não forma uma camada separada, e onde não pode ser detectada nenhuma fase líquida pela visão, e assim sendo, atende a especificação que tornou-se conhecida como sendo "claro e brilhante".

“COMBUSTÍVEL DE MOTOR, E, USOS DE UM ETANOL AQUOSO E DE ETANOL E ÁGUA”

Esta invenção refere-se a composições de combustível para motor, e especialmente, a composições de misturas de combustível para motor de gasolina e etanol anidro e etanol aquoso sem aditivos ou outras medidas para se evitar a ocorrência de uma fase líquida separada.

A invenção permite o uso de etanol aquoso como parte da matéria-prima ou como a única matéria prima para a produção de combustíveis de gasolina - etanol, também conhecidos como gasohol, que atende a especificação de "claro e brilhante". A produção de etanol aquoso requer menos energia do que a produção de etanol anidro. Além disso, a produção de etanol aquoso é consideravelmente mais barata do que a produção de etanol anidro.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

É largamente conhecido que a gasolina e a água não se misturam. Isto significa que a água, quando adicionada na gasolina, forma uma fase líquida separada que contém virtualmente toda a água e uma quantidade muito pequena de gasolina, e geralmente é chamada de "fase aquosa". A outra fase, a "fase de gasolina" contém uma quantidade muito pequena de água. A fase aquosa tem propriedades físicas que são totalmente diferentes da fase de gasolina. A densidade da fase aquosa nas condições ambientes tipicamente é de 1000 kg/m³, enquanto que a densidade da fase de gasolina é tipicamente de 700 kg/m³. A tensão interfacial entre a fase aquosa e a fase de gasolina é tipicamente de 0,055 N/m. Isto significa que gotas de fase aquosa na fase de gasolina têm uma forte tendência a coalescerem. Além disso, a diferença de densidade leva a uma separação de duas fases nítidas em uma camada aquosa inferior e uma camada superior de gasolina. A presença de uma camada aquosa separada geralmente é conhecida como sendo prejudicial ao sistema para estocagem e distribuição de combustível, tanques

de combustível de automóveis, sistemas de injeção de combustível e sistemas relacionados.

A gasolina e o etanol anidro são miscíveis em qualquer proporção, i.e., eles podem ser misturados sem a ocorrência de uma fase líquida separada. No entanto, quando uma certa quantidade de água está presente, ocorrerá uma camada líquida separada. A quantidade máxima de água que não provoca o aparecimento de uma camada líquida deve ser conhecida aqui como a "tolerância a água". A ocorrência de uma fase líquida separada no gasohol é considerada como sendo prejudicial, mesmo apesar do comportamento da fase de mistura de gasolina - etanol - água ser totalmente diferente da mistura gasolina - água. Existem várias invenções sobre o assunto de prevenção da ocorrência de uma fase líquida separada, também conhecidos como "estabilização". A patente americana de número 4.154.580 descreve um método para a produção de combustíveis estabilizados de gasolina - álcool, através da hidratação química dos constituintes de gasolina olefínica em álcoois, o que aumenta a tolerância a água. As patentes americanas de número 4.207.076 e 4.207.077 descrevem um método para aumentar a tolerância a água de combustíveis gasohol através da adição de etil butil éter ou metil butil éter, respectivamente. A patente americana de número 4.490.153 descreve um processo de fabricação para combustíveis gasohol utilizando extração líquido - líquido operado a -10°F ($23,3^{\circ} \text{C}$). O gasohol produzido nestas temperaturas baixas é estável em todas as temperaturas acima de -10°C .

Todos os métodos, tais como aqueles descritos nas patentes mencionadas anteriormente, utilizam instalações grandes de operação, tais como reatores, colunas de destilação, colunas de extração e vasos e trocadores de calor. Eles também utilizam quantidades substanciais de energia, como vapor e eletricidade, e é requerido pessoal adestrado para a partida, controle, manutenção e parada de tais instalações de processamento. Além disso, as instalações de operação produzem materiais descartáveis, tais como água

servida que contém etanol e gasolina, e que deve ser enviada para instalações de tratamento de água servida, ou instalações de incineração de material descartado, antes do descarte para o meio ambiente. A necessidade das referidas instalações restringe a fabricação de gasohol a áreas onde as instalações estão presentes, por exemplo, uma refinaria. Em várias regiões, no entanto, é preferível fabricar-se o gasohol através de mistura simples em um terminal de distribuição de combustível ou outros locais onde as referidas instalações de processamento estão presentes.

Os danos percebidos de uma fase líquida separada direcionam as companhias de produção de gasohol para a utilização de etanol anidro.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 mostra um diagrama de fase líquido - líquido do sistema água (1) - etanol (2) - gasolina (3) a 20 ° C. Neste gráfico, as concentrações de todos os componentes de gasolina são compostos e representados como uma só substância.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O objetivo desta invenção é produzir misturas de gasolina - etanol, também conhecidas como combustível "gasohol", para motores de combustão interna, sem as desvantagens discutidas acima, e de preferência, utilizando etanol hidratado como matéria-prima.

É também um objetivo utilizar-se a invenção atual no terminal de distribuição de combustíveis, ou mais genericamente em um local onde não existam facilidades de processamento grandes.

Alem disso, um objetivo desta invenção é produzir uma mistura de gasolina - etanol sem a necessidade de aditivos ou outras medidas para evitar a formação de uma fase líquida separada.

No sentido mais amplo, a invenção é baseada nisso, que dentro de faixas de composições muito estreitas, pode ser obtida uma composição de combustível de motor contendo água e etanol, substancialmente sem a

separação de fases.

A invenção é definida como um combustível para motor baseado em gasolina e etanol, contendo água, onde o combustível para motor está substancialmente em uma fase e contém 2 a 50%, de preferência, 30% em peso de etanol, e uma quantidade de água entre 1 e 10% em peso, com base no peso do etanol.

Em uma realização preferida, o combustível de motor contém 0,02 a 3% em peso, de preferência, 0,05 a 3% em peso de água.

As vantagens e características da invenção ficarão mais rapidamente aparentes quando vistas a luz da figura 1.

A figura 1 mostra um diagrama de fase ternária líquido - líquido. Apesar da gasolina ser uma mistura multi- componente, as percentagens por peso de todos os constituintes de gasolina foram compostas e portanto a mistura de água - etanol - gasolina pode ser considerada como uma mistura ternária, i.e., uma mistura de três componentes. As curvas de linhas neste diagrama representam composições que foram calculadas por um programa de computador, utilizando um método adequado para a estimativa das composições de equilíbrio de fase. Todos os dados do diagrama referem-se a equilíbrio de fase a 20 ° C. Para a construção do diagrama de fase na figura 1, nós consideramos uma certa composição de gasolina.

No diagrama ternário, são traçadas duas curvas, chamadas de "Curva A" e "Curva B". A curva A parte do ângulo de gasolina do diagrama ternário para o ponto denominado de "ponto de inflexão". A curva B parte do ângulo de água do diagrama ternário para o "ponto de inflexão". A área no diagrama de fase abaixo da "curva A" e da "curva B" é a região com dois líquidos. Uma composição da mistura que se enquadre naquela região produz duas fases líquidas. A composição das fases líquidas coexistentes é representada pelos vértices das assim chamadas "linhas de amarração". Seis exemplos de tais "linhas de amarração" são mostrados na figura 1 e marcados

"linha 1" a "linha 6". No contexto da invenção atual, nós chamamos de composições na curva A representando a "segunda fase líquida", e as composições na curva B representando a "fase de gasolina". A quantidade de cada uma das duas fases líquidas pode ser determinada a partir das "linhas de amarração" pela regra do nível, que é conhecido pela pessoa familiarizada com diagramas de fase. O ponto marcado como "ponto de inflexão" representa a composição onde o comprimento da linha de amarração é zero. Deve-se notar que a composição da fração de gasolina nas fases líquidas coexistentes será diferente até certo ponto. A localização exata das curvas A e B e da curvatura das "linhas de amarração" depende da composição da gasolina. Nós consideramos uma certa composição de gasolina para fazer os cálculos de equilíbrio de fase, que formam a base da figura 1. Com esta composição, a localização do "ponto de inflexão" é como se segue: 29,5% em peso de etanol, 0,6% em peso de água e 69,9% em peso de gasolina.

A partir do diagrama de fase, pode-se aprender que o etanol tem uma forte tendência a permanecer na segunda fase líquida. Em baixas concentrações de etanol, que são representadas pela região próxima do lado gasolina - água do diagrama de fase, praticamente todas as composições se enquadram dentro da região de dois líquidos, e a segunda fase líquida é rica em água e em conseqüência, é caracterizada como a "fase aquosa". Nesta região, as propriedades físicas das fases coexistentes são muito diferentes e elas rapidamente serão desfeitas em uma fase aquosa inferior e uma fase de gasolina superior. Com baixas concentrações de água, que são representadas pela região próxima do lado gasolina - etanol do diagrama de fase, o comportamento da fase depende fortemente da concentração de etanol. Próximo do "ponto de inflexão", a composição das duas fases nítidas será bastante semelhante e como resultado, as propriedades físicas dessas fases serão semelhantes. Deslocando-se do "ponto de inflexão" na direção do ângulo de água do diagrama ternário, quanto mais longe do "ponto de

inflexão", maior será a diferença entre as propriedades físicas das fases líquidas coexistentes.

A semelhança na composição e nas propriedades físicas evitará que um sistema de duas fases nítidas se torne uma mistura visivelmente não homogênea. A referida semelhança na composição e propriedades físicas faz com que o sistema seja adequado para combustível com a especificação "claro e brilhante".

A frase "etanol anidro" refere-se a etanol isento de água. Na prática industrial, existe uma especificação para o teor máximo de água de etanol anidro, que tipicamente é de 0,1 - 0,3% em peso. "álcool desidratado" é sinônimo de álcool anidro.

A frase "etanol aquoso" refere-se a uma mistura de etanol e água. Na prática industrial, o etanol aquoso tipicamente contém 4 - 5% em peso de água. "etanol aquoso" é sinônimo de etanol hidratado.

A frase "gasolina" refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos com ponto de ebulição na faixa aproximada de 40 ° C a 200 ° C e que pode ser usada como combustível para motores de combustão interna. A gasolina poderá conter substâncias de várias naturezas, que são adicionadas em quantidades relativamente pequenas, para servirem a um fim específico, como MTBE ou ETBE para aumentar o número de octanos.

A frases "gasohol" refere-se a uma mistura de gasolina e etanol. Geralmente, o teor de etanol está entre 1 e 20% em peso. Tipicamente, o teor de etanol é de 10% em peso ou mais.

A frase "tolerância a água" refere-se a concentração máxima de água em uma mistura de gasolina - etanol que não provoca o aparecimento de uma fase líquida separada. A tolerância a água pode ser expressa como a fração de etanol presente na mistura.

O combustível da invenção atual pode ser produzido de várias formas, a forma preferida sendo a mistura simples da gasolina com o etanol

aquoso. Outras possibilidades são a mistura dos componentes separados, gasolina, etanol e água ou de outras combinações, tais como gasolina úmida com etanol, para produzir a composição requerida.

A invenção atual, geralmente descrito dessa forma, será entendida mais rapidamente através de referência aos exemplos seguintes, que são apresentados para fins de ilustração e não devem ser considerados como limitando nenhum aspecto da invenção atual. Os dados nos exemplos foram calculados através de um programa de computador, utilizando um método adequado para a estimativa das composições de equilíbrio de fase e de propriedades físicas. A gasolina que nós consideramos para estes cálculos tem a seguinte composição: 18% em peso de parafinas normais, 55% em peso de isoparafinas, 1% em peso de olefinas e 25% em peso de aromáticos.

EXEMPLO 1

Este exemplo refere-se a uma mistura de 850 kg de gasolina e 150 kg de etanol aquoso. O etanol aquoso contendo 5% em peso de água. O cálculo foi feito para 2 temperaturas, especificamente, a 20 °C e a 0 °C. Como resultado do processo de mistura, coexistem duas fases líquidas. A composição destas fases e algumas propriedades físicas são apresentadas na tabela 1

Tabela 1

	Unidade de medição	Temperatura	
		0°C	20°C
Segunda fase líquida			
Fração do total	Porcentagem em peso	9%	7%
Teor de água	Porcentagem em peso	6,2%	7,5%
Teor de etanol	Porcentagem em peso	60,9%	61,6%
Teor de gasolina	Porcentagem em peso	32,9%	30,9%
Densidade	Kg/m ³	799	782
Viscosidade	Ns/m ²	1,24E-03	8,72E-04
Tensão superficial	N/m	0,041	0,041
Fase de gasolina	Porcentagem em peso		
Fração do total	Porcentagem em peso	91%	93%
Teor de água	Porcentagem em peso	0,1%	0,2%
Teor de etanol	Porcentagem em peso	9,0%	10,5%
Teor de gasolina	Porcentagem em peso	90,8%	89,3%
Densidade	Kg/m ³	726	710
Viscosidade	Ns/m ²	5,58E-04	4,43E-04
Tensão superficial	N/m	0,024	0,023
Diferença de densidade	Kg/m ³	73	72

Tensão interfacial	N/m	0,017	0,018
--------------------	-----	-------	-------

Da tabela 1 pode-se concluir que a tensão interfacial entre as duas fases líquidas coexistentes é pequena, o que significa que é requerido pouco trabalho para criar uma superfície interfacial. Além disso, a diferença de densidade entre as duas fases líquidas é pequena, o que significa que existe pouca ou nenhuma tendência da segunda fase líquida ser recolhida como uma camada líquida separada. A pequena diferença de densidade, a tensão interfacial pequena e os índices refratários semelhantes das duas fases, leva a uma mistura de líquido aparentemente homogênea onde não pode ser detectada nenhuma separação de fase através da visão, e portanto atenderá à especificação de "claro e brilhante".

EXEMPLO 2

Esse exemplo refere-se a uma mistura de 850 kg de gasolina e 150 kg de etanol hidratado. O etanol aquoso contém 1,5% em peso de água. Os cálculos foram executados para 2 temperaturas, especificamente a 20 °C e a 0 °C. A 20 °C, a mistura é homogênea, a 0 °C coexistem duas fases líquidas. As composições destas fases e algumas das suas propriedades físicas são mostradas na tabela 2.

Tabela 2

	Unidade de medição	Temperatura	
		0°C	20°C
Segunda fase líquida			
Fração do total	Porcentagem em peso	1,3%	
Teor de água	Porcentagem em peso	2,1%	
Teor de etanol	Porcentagem em peso	48,4%	
Teor de gasolina	Porcentagem em peso	49,5%	
Densidade	Kg/m ³	774	
Viscosidade	Ns/m ²	1,07E-03	
Tensão superficial	N/m	0,035	
Fase de gasolina	Porcentagem em peso		
Fração do total	Porcentagem em peso	98,7%	100,0%
Teor de água	Porcentagem em peso	0,2%	0,2%
Teor de etanol	Porcentagem em peso	14,3%	14,8%
Teor de gasolina	Porcentagem em peso	85,5%	85,0%
Densidade	Kg/m ³	733	715
Viscosidade	Ns/m ²	6,24E-04	4,78E-04
Tensão superficial	N/m	0,026	0,024
Diferença de densidade	Kg/m ³	41	
Tensão interfacial	N/m	0,009	

Da tabela 2 pode-se concluir que o etanol aquoso contendo

1,5% em peso de água pode ser misturado com gasolina para produzir um gasohol com 15% em peso de etanol, que não forma uma segunda fase líquida nas condições ambientes. A 0 °C, esta mistura forma uma pequena quantidade da segunda fase líquida com aproximadamente um peso igual de gasolina e etanol e aproximadamente 2% em peso de água. A presença desta quantidade pequena de uma segunda fase líquida com propriedades físicas semelhantes será detectável pela visão e portanto atenderá a especificação de claro e brilhante.

REIVINDICAÇÕES

1. Combustível de motor, com base em gasolina etanol e água, caracterizado pelo fato de conter 1 a 50% em peso de etanol e uma quantidade de água entre 1 e 10% em peso, com base no peso do etanol, dito combustível
5 de motor tendo a propriedade de que a composição consiste de gasolina, etanol e água nas quantidades indicadas não requer aditivos ou outras medidas para evitar a ocorrência de uma fase líquida separada.

2. Combustível de motor, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da quantidade de etanol ser entre 2 e 30% em peso.

10 3. Combustível de motor, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato do combustível de motor conter 0,02 a 3% em peso, de preferência, 0,05 a 3% em peso de água.

4. Combustível de motor, de acordo com as reivindicações 1-3, caracterizado pelo fato do etanol aquoso ser produzido pela mistura de etanol
15 anidro com etanol aquoso em uma proporção que leva ao teor visado de água.

5. Combustível de motor, de acordo com as reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato do etanol anidro, água ou etanol aquoso serem misturados em separado na gasolina.

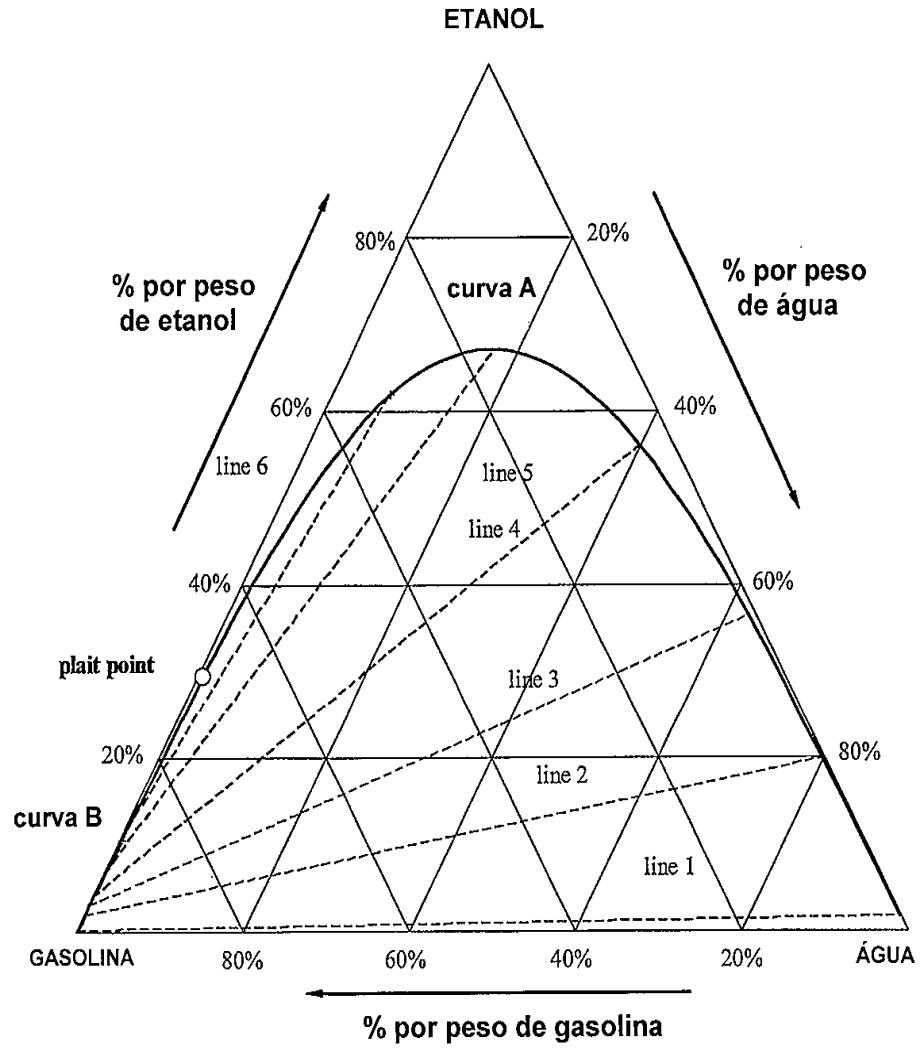
6. Combustível de motor, de acordo com as reivindicações 1-5, caracterizado pelo fato da quantidade de etanol ser de 10% em peso ou mais.
20

7. Uso de um etanol aquoso contendo 1 a 10% em peso de água, caracterizado pelo fato de ser para a produção de um combustível de motor sem nenhuma camada líquida separada, baseado em gasolina, tendo um teor de etanol de 2 a 50% em peso.

25 8. Uso, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato do combustível de motor conter 0,02 a 3% em peso de água.

9. Uso de etanol e água, caracterizado pelo fato de ser para a produção de um combustível de motor, com nenhuma camada líquida separada, com base na gasolina tendo um teor de etanol de 2 a 50% em peso,

e um teor de água de 1 a 10% em peso, com base no peso do etanol.



RESUMO

“COMBUSTÍVEL DE MOTOR, E, USOS DE UM ETANOL AQUOSO E DE ETANOL E ÁGUA”

São apresentadas composições de combustível de motor contendo etanol, também conhecido como gasohol, onde o combustível do motor está substancialmente em uma fase que contém, 1 a 50, de preferência, 2 a 30% em peso de etanol, uma quantidade de água entre 1 e 10% em peso, com base no peso de etanol. As composições de combustível para motor podem ser produzidas misturando-se a gasolina com etanol aquoso, dessa forma evitando a necessidade de utilização de etanol anidro como matéria-prima. Além disso, as composições de combustível de motor poderão ser produzidas através da mistura de gasolina com etanol hidratado e etanol anidro, dessa forma evitando a necessidade do uso de etanol anidro como a única matéria prima. Essas composições de combustível de motor poderão conter uma segunda fase líquida que não forma uma camada separada, e onde não pode ser detectada nenhuma fase líquida pela visão, e assim sendo, atende a especificação que tornou-se conhecida como sendo "claro e brilhante".