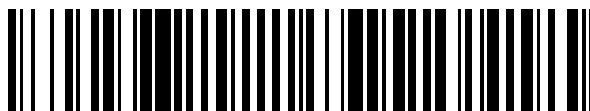


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 360**

51 Int. Cl.:

C10L 1/32

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2001 E 05022496 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1616933**

54 Título: **Emulsión de agua en hidrocarburo, útil como un combustible de baja emisión, y un método para formar la misma**

30 Prioridad:

05.05.2000 US 565556

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

03.05.2013

73 Titular/es:

**INTEVEP SA (100.0%)
APARTADO 76343
CARACAS 1010 A, VE**

72 Inventor/es:

**RIVAS, HERCILIO;
XIOMARA, GUTIÉRREZ;
GONZALEZ, MANUEL A.;
MCGRATH, GEOFFREY;
CARRASQUERO, MIGDALIA;
LOPEZ-LINARES, FRANCISCO y
GALIASO, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 360 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Emulsión de agua en hidrocarburo, útil como un combustible de baja emisión, y un método para formar la misma

La invención se refiere a una macroemulsión de agua en hidrocarburo que es útil como un combustible de baja emisión para motores de ignición por compresión y a un método para formar la misma.

5 El impacto de incorporar agua en los sistemas de combustión de motores Diesel se ha presentado en la bibliografía técnica con una importante incidencia en la reducción en los índices de emisión de escape de óxidos de nitrógeno y partículas y con reducciones moderadas, y en ciertos casos con aumentos, en los índices de emisión de escape de hidrocarburos y monóxido de carbono. Según diversas investigaciones, el efecto de reducir las temperaturas de llama pico en la cámara de combustión es la causa dominante para menores emisiones de óxido de nitrógeno.

10 El Acta del Aire Limpio exige disminuciones progresivas en emisiones de humo, partículas y óxido de nitrógeno a partir de fuentes tanto estacionarias como móviles. Los intentos para aplicar estos requisitos usando emulsiones de agua en hidrocarburo se han encontrado con problemas técnicos y económicos muy serios debido a la estabilidad a corto plazo de las emulsiones formadas que tienen tamaños de gota en el intervalo de la macroemulsión, y debido además a las grandes cantidades de tensioactivos y codisolventes necesarios para formar emulsiones que tienen
15 tamaños de gota en el intervalo de la microemulsión.

Por ejemplo, las Patentes de EE.UU. núms. 4.568.354 y 4.568.355 de Davis et al., se sacan para procedimientos para convertir una mezcla brumosa o potencialmente brumosa de alcohol saturado de agua-gasolina a una composición de gasolina estable, clara, que tiene un índice mejorado de octanos. El sistema así producido tiene un contenido en agua de no más que 1% en volumen, y volúmenes relativamente grandes de tensioactivo no iónico se
20 usan para producir este sistema.

De forma similar, las Patentes de EE.UU. núms. 4.770.670 y 4.744.796 de Hazbun et al., describen también la formación de microemulsiones estables que contienen grandes cantidades de tensioactivo en comparación al contenido de agua.

Otros esfuerzos en esta área incluyen la Patente de EE.UU. núm. 5.104.418, documento WO 99/35215, Patente de EE.UU. núm. Re.35.237, Patente de EE.UU. núm. 5.743.922, documento WO 97/34969, Patente de EE.UU. núm. 5.873.916 y documento WO 99/13031. Adicionalmente, se citan los documentos WO-A-97/34969 y EP-A-0 157 684.

A pesar de las descripciones en las patentes precedentes, permanece la necesidad en la industria de una emulsión de agua en hidrocarburo que sea adecuada como un combustible y que contenga una cantidad deseable de agua sin necesidad de cantidades relativamente grandes de tensioactivo y/u otros agentes estabilizantes.

30 Es por lo tanto el objeto principal de la presente invención proporcionar macroemulsiones de agua en hidrocarburo que sean útiles como combustibles y que sean tanto estables como formadas usando cantidades relativamente pequeñas de tensioactivo.

Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar un método para formar dichas macroemulsiones de agua en hidrocarburo utilizando una combinación sinérgica de energía de mezcla y mezcla de paquete de
35 tensioactivos.

Es aún un objeto adicional de la presente invención proporcionar emulsiones y métodos para formar dichas emulsiones en donde se incorporan propiedades adicionales de combustión en el combustible a través del paquete de tensioactivos.

Otros objetos y ventajas de la presente invención serán fácilmente evidentes a partir de una consideración de lo
40 siguiente.

Los problemas se resuelven por las enseñanzas según las reivindicaciones independientes. Se dan desarrollos particulares en las reivindicaciones dependientes.

De acuerdo con la presente invención, los objetos y ventajas precedentes se han logrado fácilmente.

De acuerdo con la invención, se proporciona una macroemulsión de agua en hidrocarburo, cuya macroemulsión comprende una fase acuosa, una fase hidrocarbonada y un paquete de tensioactivos, en donde dicha fase acuosa está presente en una cantidad entre 5% en volumen y 15% en volumen con respecto al volumen de dicha emulsión, y dicha fase acuosa y dicho tensioactivo están presentes en una relación por volumen de dicha fase acuosa a dicho tensioactivo de al menos 1.

Se proporcionan macroemulsiones estables, teniendo cada una rasgos y características ventajosas.

50 El tensioactivo de la invención comprende una mezcla de un componente tensioactivo lipófilo que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 1 y 8, y un componente tensioactivo hidrófilo que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 10 y 18. Dicho componente tensioactivo lipófilo comprende un derivado de nitro-olefina de ácido oleico.

Se muestra por el inventor que dicho tensioactivo tiene un HLB de entre 6 y 10.

En la invención, dicha emulsión es una macroemulsión que tiene un tamaño de gota promedio de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2,0 micras. Preferiblemente, dicho tensioactivo comprende una parte estabilizadora de la emulsión que consiste esencialmente en un componente tensioactivo lipófilo que tiene un HLB de entre 1 y 8 y un componente tensioactivo hidrófilo que tiene un HLB de entre 10 y 18, por lo cual no se necesitan disolventes para formar una macroemulsión estable y/o la macroemulsión está esencialmente libre de codisolventes.

La invención puede comprender además que dicha emulsión contenga codisolvente en una cantidad menor que o igual a 2% en volumen con respecto al volumen de dicha emulsión, ventajosamente, dicho codisolvente se selecciona del grupo que consiste en metanol, etanol, isopropanol, n-butanol, terc-butanol, n-pentanol, n-hexanol y mezclas de los mismos.

Otra característica de la emulsión es que dicho tensioactivo tiene un componente hidrófilo y un componente lipófilo, ambos de los cuales están presentes en una interfase entre dicha fase acuosa y dicha fase hidrocarbonada.

En una etapa adicional del método según la invención, dicha mezcla se lleva a cabo a una intensidad de mezcla de más que o igual a 10.400 W/kg y dicho tensioactivo se selecciona teniendo un HLB de entre 3 y 10 para así proporcionar una macroemulsión que tiene un tamaño de gota promedio de entre 0,5 micras y 2,0 micras, dicho tensioactivo comprende una parte estabilizadora de la emulsión que consiste esencialmente en una parte de tensioactivo lipófilo que tiene un HLB de entre 1 y 8 y una parte de tensioactivo hidrófilo que tiene un HLB de entre 10 y 18, por lo tanto no se necesitan codisolventes para formar una macroemulsión estable y/o dicha macroemulsión está esencialmente libre de codisolventes.

La invención muestra que dicho tensioactivo comprende una mezcla de un componente tensioactivo lipófilo que tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 1 y 8, y un componente tensioactivo hidrófilo que tiene equilibrio hidrófilo-lipófilo de entre 10 y 18. Dicho componente tensioactivo lipófilo comprende un derivado de nitro-olefina de ácido oleico.

En el marco de la invención, dicho tensioactivo tiene un componente hidrófilo y un componente lipófilo, ambos de los cuales están presentes en una interfase entre dicha fase acuosa y dicha fase hidrocarbonada.

Las ventajas, características y detalles adicionales de la invención son evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención con referencia a los dibujos añadidos, en donde:

La Figura 1 es una representación esquemática que ilustra el mecanismo del procedimiento de mezcla de la presente invención;

la Figura 2 es una ilustración comparativa de la presión del cilindro frente al ángulo del cigüeñal de un combustible base en comparación con el combustible de agua en hidrocarburo preparado;

la Figura 3 es una ilustración comparativa de los índices de emisión de gas de escape de NOx en condiciones de estado continuo para un combustible base y una emulsión;

la Figura 4 es una ilustración comparativa de emisión de gas de escape de carbono acumulativo durante el régimen transitorio del motor utilizando un combustible base y una emulsión;

la Figura 5 es una ilustración comparativa de opacidad de pico del gas de escape durante aceleración libre para un combustible base y una emulsión; y

la Figura 6 es una ilustración de tensión de interfase frente a la concentración de monoetanolamina y las características esperadas de la interfase dependiendo de lo mismo.

La invención se refiere a macroemulsiones de agua en hidrocarburo y un método para formar lo mismo por lo que la emulsión es estable y puede usarse de forma ventajosa como un combustible, por ejemplo, para motores de ignición por compresión y similares. La emulsión tiene características beneficiosas como un combustible incluyendo emisiones reducidas. Las emulsiones de acuerdo con la presente invención incluyen macroemulsiones estables, que incluyen una fase acuosa dispersa y una fase hidrocarbonada continua además de un paquete de tensioactivos ventajoso, como se tratará posteriormente, que se selecciona preferiblemente en combinación con intensidades de mezcla de formación de emulsión particulares, para así proporcionar la emulsión estable deseada.

Hidrocarburos adecuados para el uso en la fabricación de las emulsiones de la presente invención incluyen hidrocarburos de petróleo y productos derivados del gas natural, ejemplos de los cuales incluyen combustible Diesel y otros hidrocarburos de baja gravedad tal como Diesel sintético Fischer-Tropsch y parafinas C10 a C20.

Las emulsiones que incluyen este hidrocarburo de acuerdo con la presente invención han reducido las emisiones de NOx y las emisiones de C, y mejorado la opacidad en comparación con el hidrocarburo solo.

Además, la mejora en las condiciones de mezcla de aire-combustible y de pulverización evaporativa en la cámara de combustión de los motores Diesel pueden conseguirse utilizando la emulsión en comparación con el combustible base, que puede dar por resultado mejoras en la eficiencia de la fracción de combustible y una mejor utilización de equilibrio de energía en combinación con las menores emisiones de gas de escape y partículas. Un ejemplo de un hidrocarburo adecuado es un combustible Diesel caracterizado como sigue:

Tabla 1

Contenido en azufre	(% peso/peso)	<0,5
Densidad @ 15°C	(kg/m ³)	<860
Viscosidad @ 40°C	(mm ² /s)	<4,5
T95	(°C)	<370
Punto de inflamación	(°C)	>52

La fase acuosa para el uso en la formación de emulsiones de acuerdo con la presente invención puede ser adecuadamente de cualquier fuente de agua aceptable, y es preferiblemente un agua que está disponible en suficientes cantidades, preferiblemente a gran proximidad a la situación donde se van a formar las emulsiones, y preferiblemente a un coste barato. Por ejemplo, una fase acuosa adecuada podría ser agua tal como 310 ppm de salmuera de tratamiento, cualquier otra agua a partir de una fuente adecuada y que tiene diversas características aceptables para usar como un componente de un combustible sería aceptable.

El paquete de tensioactivo forma una parte importante de la presente invención, particularmente cuando se combina con etapas particulares de formación de emulsión como se describirá adicionalmente debajo. El tensioactivo o paquete de tensioactivos de la presente invención es un paquete que incluye tanto un componente tensioactivo lipófilo como un componente tensioactivo hidrófilo. Esta combinación de componentes sirve de forma ventajosa para aumentar la cantidad de moléculas que están presentes en la interfase de agua-hidrocarburo, y para minimizar la tensión de la interfase allí, permitiendo así cantidad reducidas sustancialmente de tensioactivos a utilizar mientras proporciona sin embargo una emulsión estable. Esto es particularmente ventajoso desde un punto de vista del coste en comparación a las emulsiones y procedimientos conocidos convencionales.

Tensioactivos adecuados, como se describen anteriormente, incluyen tanto componentes tensioactivos lipófilos como componentes tensioactivos hidrófilos. Los componentes tensioactivos lipófilos adecuados incluyen un derivado de nitro-olefina de ácido oleico. El componente tensioactivo lipófilo tiene un equilibrio hidrófilo-lipófilo, o HLB, de entre 1 y 8. El equilibrio hidrófilo-lipófilo o HLB de un tensioactivo es la atracción simultánea relativa que el tensioactivo demuestra por el agua y el aceite. Las sustancias que tienen un alto HLB, por encima de 12, son altamente hidrófilas, mientras que las sustancias que tienen un bajo HLB, por debajo de 8, son altamente lipófilas. Los tensioactivos que tienen un HLB entre 8 y 12 se consideran intermedios.

Componentes tensioactivos hidrófilos adecuados incluyen ácido oleico que se ha neutralizado, preferiblemente neutralizado al 100%, con monoetanolamina, amina grasa polietoxilada y mezclas de las mismas. Estos componentes tensioactivos hidrófilos tienen típicamente un HLB de entre 10 y 18.

El ácido oleico neutralizado puede estar formado como componente tensioactivo hidrófilo por mezcla, o bien separadamente o durante la formación de la emulsión, ácido oleico neto y monoetanolamina (MEA), por lo cual se forman iones oleato como se trata adicionalmente debajo.

Los componentes adicionales tales como codisolventes para microemulsiones, y otros aditivos, pueden también estar presentes.

Como se tratará más ampliamente debajo en conexión con el procedimiento para formar la emulsión, los componentes tensioactivos que son tanto lipófilos como hidrófilos se seleccionan y se mezclan preferiblemente para usar en la formación de la emulsión, y esto da por resultado ventajosamente la formación de una interfase en la emulsión entre la fase acuosa y la fase hidrocarbonada que incluye una mezcla de ambos componentes tensioactivos.

Las macroemulsiones según la invención se forman ventajosamente con cantidades muy pequeñas de tensioactivo, preferiblemente menos que o igual al 4% en volumen, y que tienen una relación por volumen de agua a tensioactivo de más que 2,5.

Las emulsiones de la presente invención incluyen preferiblemente agua por volumen con respecto a la emulsión en una cantidad entre 5% en volumen y 15% en volumen con respecto al volumen total de las emulsiones. Como se ilustrará en los datos que siguen, el paquete de tensioactivos particular y la intensidad de mezcla o índice de

disipación de energía de la presente invención parecen ambas críticas en proporcionar emulsiones aceptablemente estables.

Debe tenerse en cuenta además que la emulsión de la presente invención en comparación con un combustible base a partir de la que se preparó la emulsión, compara favorablemente en conexión con la presión del cilindro del motor frente al ángulo del cigüeñal, la emisión de gas de escape de NOx, la emisión de gas de escape de carbono, la opacidad del pico del gas de escape y similares.

El derivado de nitro-olefina de ácido oleico puede obtenerse, por ejemplo, usando monóxido de nitrógeno para modificar el ácido oleico. Dicho derivado de nitro-olefina del ácido oleico puede utilizarse durante la formación de la emulsión y permanece activo en la emulsión final como un mejorador del número de cetanos para proporcionar la emulsión con un mayor número de cetanos en comparación con una microemulsión formada con un ácido oleico normal como un componente de un paquete de tensioactivos. Por supuesto, otros grupos funcionales, particularmente otros grupos funcionales de nitrógeno, podrían incorporarse ventajosamente en el paquete de tensioactivos para otros resultados diversos deseables.

Las emulsiones de acuerdo con la presente invención pueden formarse adecuadamente como se describe posteriormente.

Se obtienen suministros adecuados tanto de la fase acuosa como de la fase hidrocarbonada.

En referencia a la Figura 1, las etapas del método de la presente invención se ilustran en términos del tipo de tamaño de gota formada y el estatus del tensioactivo. El procedimiento comienza preferiblemente la formación de una dispersión basta que se refina y homogeneiza por escalas de longitud en la turbulencia de tamaño decreciente (a través de mecanismos de mezcla asociados con la difusión turbulenta). La etapa final de la mezcla implica la absorción y estiramiento a microescala donde la tensión superficial ultrabaja da por resultado la formación de una microemulsión. Donde no se alcanza la tensión ultrabaja de la interfase, la calidad de la dispersión, para un paquete de tensioactivos dado, depende de la intensidad de la turbulencia.

Las macroemulsiones se forman de acuerdo con la presente invención como sigue. Como sucede con la preparación de la microemulsión, se obtienen suministros de fases acuosas e hidrocarbonadas adecuadas.

Un paquete de tensioactivos se selecciona entonces preferiblemente teniendo un HLB de entre 3 y 10. Este HLB se obtiene mezclando componentes tensioactivos lipófilos e hidrófilos como se describe anteriormente, en proporciones suficientes para proporcionar el HLB deseado. Los componentes acuosos, hidrocarbonados y de paquete de tensioactivos se mezclan entonces a una intensidad de mezcla seleccionada de manera que proporcionen la macroemulsión deseada, preferiblemente que tenga un tamaño de gota promedio de entre 0,5 y 2,0 micras. La macroemulsión se mezcla a una intensidad de mezcla de más que o igual a 10.000 W/kg, y esta intensidad de mezcla corresponde a un índice de disipación de energía durante el caudal turbulento como sucede con el procedimiento de formación de la microemulsión. La intensidad de mezcla aceptable puede impartirse a la mezcla de ingredientes usando equipo conocido que estaría disponible fácilmente para la persona experta en la técnica.

Las macroemulsiones pueden formarse ventajosamente de acuerdo con el método de la presente invención sin la necesidad de codisolventes que se necesitan típicamente para formar macroemulsiones según los procedimientos convencionales. Así, la parte estabilizadora del tensioactivo de la emulsión y el paquete de tensioactivos consiste preferiblemente de forma esencial del componente tensioactivo lipófilo y el componente tensioactivo hidrófilo, y la emulsión puede prepararse esencialmente libre de cualquier codisolvente sea el que sea. Esto es particularmente ventajoso en la reducción del coste del producto final.

Como se describirá en las muestras que siguen, las emulsiones de agua en hidrocarburo preparadas de acuerdo con la presente invención claramente comparan de forma favorable al hidrocarburo base cuando se usa como un combustible y muestran reducción constante en NOx y otras propiedades favorables en comparación con el combustible base.

Los siguientes ejemplos demuestran características ventajosas de las emulsiones.

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de macroemulsiones. Estas macroemulsiones son en todos los casos sistemas de dos fases de agua en Diesel (W/O), y son opacas a la luz visible (apariencia lechosa). Las macroemulsiones se definen como emulsiones que tienen un tamaño de gota promedio de entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 2 micras.

El paquete de tensioactivos usado en la preparación de cada una de estas emulsiones incluía uno o más componentes tensioactivos que incluyen ácido oleico neto lipófilo, monooleato de éster de sorbitano lipófilo y ácido oleico hidrófilo neutralizado al 100% con monoetanolamina.

La tabla 14 muestra los resultados obtenidos para las muestras 1 y 2 como se describen posteriormente.

TABLA 14

Muestra núm.	Tensioactivo	% en vol. % de diesel	% en vol. de tensioactivo	% en vol. de monoetanolamina	% en vol. de agua desionizada (310 ppm de salmuera)	% en vol. de n-hexanol	HLB	Intensidad de mezcla W/kg	Observaciones
1	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	93,0	1 (0,08910,11)	0,026	5	0,0	3,0	1	Macroemulsión inestable
2	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	93,0	1 (0,89/0,11)	0,026	5	0,0	3,0	≥10000	Macroemulsión estable

5 Las muestras 1 y 2 se prepararon cada una usando 1% en volumen de paquete de tensioactivos, cada una teniendo un HLB de 3,0. Estas muestras se prepararon teniendo un 5% en volumen de agua (310 ppm de salmuera), y cada una se preparó sin el uso de un codisolvente. La muestra 1 se preparó usando turbulencia moderada, mezclando con un impulsor Rushton acoplado a un motor Heidolph, que proporcionó una potencia mecánica promedio o índice de disipación de energía de 1 W/kg, durante 2 minutos (valor local máximo de 100 W/kg). El resultado fue una macroemulsión inestable. La muestra 2 se preparó utilizando alta turbulencia, mezclando con un mezclador Ultraturrax (mezclador rotor-estator), que proporcionó potencia mecánica o índice de disipación de energía de 10.000 W/kg durante 2 minutos. Esto dio por resultado una macroemulsión estable. Así, la intensidad de mezcla de la presente invención es crítica en la obtención de una macroemulsión estable.

La tabla 15 muestra los resultados obtenidos con las Muestras 3, 4, 5 y 6, e ilustra además la criticidad de la intensidad de mezcla.

TABLA 15

Muestra núm.	Tensioactivo	% en vol. de diesel	% en vol. de tensioactivo	% en vol. de monoetanolamina	% en vol. de agua desionizada (310 ppm de salmuera)	% en vol. de n-hexanol	HLB	Intensidad de mezcla W/kg	observaciones
3	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,9	2,0 (1,77/0,23)	0,05	10	0,0	3,0	1	Macroemulsión inestable
4	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,9	2,0 (1,77/0,23)	0,05	10	0,0	8,0	≥10000	Macroemulsión estable
5	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,8	2,0 (1,01/0,99)	0,22	10	0,0	9,6	1	Macroemulsión inestable
6	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,8	2,0 (1,01/0,99)	0,22	10	0,0	9,5	≥10000	Macroemulsión estable

15 Las muestras 3 y 4 se prepararon utilizando el mismo paquete de tensioactivos que tenía un HLB de 3,0, y una intensidad de mezcla promediada en recipiente de 1 W/kg proporcionó una macroemulsión inestable mientras una intensidad de mezcla de 10.000 W/kg produjo una macroemulsión estable. Las muestras 5 y 6 se prepararon utilizando un paquete de tensioactivos diferente que tenía un HLB de 9,5, y se obtuvieron resultados similares. Así, el método de la presente invención puede proporcionar una macroemulsión estable a valores de HLB de 3 y 9,5.

La tabla 16 describe los resultados obtenidos utilizando un paquete de tensioactivos diferente. Este paquete de tensioactivos incluyó 1,2% en volumen de monooleato de éster de sorbitano (HLB = 4,3) y 0,05% en volumen de ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina y tenía un HLB resultante de 3.

TABLA 16

Muestra núm.	Tensioactivo	% en vol. de Diesel	% en vol. de tensioactivo	% en vol. de monoetanolamina	% en vol. de agua desionizada (310 ppm de salmuera)	% en vol. de n-hexanol	HLB	Intensidad de mezcla W/kg	Observaciones
7	Monooleato de éster de sorbitano/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	93,7	1,25 (1,2/0,05)	0,01	5	0,0	3	1	Macroemulsión inestable
8	Monooleato de éster de sorbitano/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	93,7	1,25 (1,2/0,05)	0,01	5	0,0	3	≥10000	Macroemulsión estable

5

Las emulsiones preparadas para las Muestras 7 y 8 fueron emulsiones con 5% de agua, y la Muestra 7 se preparó utilizando una intensidad de mezcla promediada en recipiente de 1 W/kg que dio por resultado una macroemulsión inestable. La Muestra 8 se preparó de acuerdo con la presente invención a una intensidad de mezcla de 10.000 W/kg, sin embargo, dio por resultado una macroemulsión estable.

10 La tabla 17 describe los resultados obtenidos utilizando dos paquetes de tensioactivos adicionales para emulsiones con 10% en volumen de agua.

TABLA 17

Muestra núm.	Tensioactivo	% en vol. de Diesel	% en vol. de tensioactivo	% en vol. de monoetanolamina	% en vol. de agua desionizada (310 ppm de salmuera)	% en vol. de n-hexanol	HLB	Intensidad de mezcla W/kg	Observaciones
9	Monooleato de éster de sorbitano/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,5	2,5 (2,4/0,3)	0,02	10	0,0	3,0	1	Macroemulsión inestable
10	Monooleato de éster de sorbitano/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,5	2,6 (2,0/0,5)	0,02	10	0,0	3,0	≥10000	Macroemulsión estable
11	Monooleato de éster de sorbitano/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,3	2,6 (1,6/0,9)	0,2	10	0,0	9,5	1	Macroemulsión inestable
12	Monooleato de éster de sorbitano/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,3	2,5 (1,6/0,9)	0,2	10	0,0	9,5	≥10000	Macroemulsión estable

Las muestras 9 y 10 se prepararon ambas utilizando paquetes de tensioactivos que incluían 2,4% en volumen de monooleato de éster de sorbitano y 0,1% en volumen de ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina. Este tensioactivo tenía una HLB de 3,0. La muestra 9 se preparó utilizando una intensidad de mezcla promediada en recipiente de 1 W/kg, y resultó una macroemulsión inestable. La muestra 10 se preparó utilizando intensidad de

mezcla de 10.000 W/kg, y resultó una macroemulsión estable.

Las muestras 11 y 12 muestran resultados similares cuando el paquete de tensioactivos se modifica para tener un HLB de 9,5.

Así, como se demuestra anteriormente, las macroemulsiones de combustible Diesel pueden prepararse de acuerdo con la presente invención a concentraciones de tensioactivo enormemente reducidas y teniendo valores de HLB de entre 3 y 10. Además, no se necesitan disolventes o codisolventes para formar una macroemulsión estable.

Ejemplo 5

La incorporación de agua se alcanza tanto en microemulsiones como en macroemulsiones, ajustando el equilibrio hidrófilo a lipófilo del paquete de tensioactivos y las condiciones de mezcla. Esta versatilidad permite el desarrollo de las formaciones de combustible de coste más efectivo, dependiendo de las necesidades del mercado actual, en base al efecto sinérgico entre la concentración de tensioactivo y el índice de disipación de energía en el procedimiento de mezcla. Este ejemplo demuestra dichas formulaciones diferentes que pueden prepararse.

Se prepararon emulsiones del 10% en volumen de agua en combustible Diesel utilizando un paquete de tensioactivos que incluía ácido oleico neto y ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina. La tabla 18 describe los resultados obtenidos para las Muestras 1 y 2.

TABLA 18

Muestra núm.	Tensioactivo	% en vol. de Diesel	% en vol. de tensioactivo	% en vol. de monoetanolamina	% en vol. de agua desionizada (310 ppm de salmuera)	% en vol. de n-hexanol	HLB	Intensidad de mezcla W/kg	observaciones
1	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	81,3	7 (3,8/3,2)	0,70	10	1,0	8,9	≥10000	Microemulsión
2	Ácido oleico neto/ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina	87,8	2 (1,08/0,92)	0,2	10	0,0	8,9	≥10000	Macroemulsión estable

Como se muestra, la Muestra 1 se preparó usando 7% en volumen del paquete de tensioactivos para proporcionar un HLB de 8,9, con 10% en volumen de agua y 1% en volumen de codisolvente n-hexanol. La intensidad de mezcla fue alta, esto es 10.000 W/kg, y resultó una microemulsión estable. La muestra 2 se preparó utilizando las mismas condiciones, aunque con 2% en volumen del paquete de tensioactivos y sin codisolvente de ningún tipo. Esto dio por resultado una macroemulsión estable. Así, a través del ajuste de las cantidades de tensioactivo y codisolvente, puede prepararse selectivamente la microemulsión y la macroemulsión para encontrar las necesidades particulares del mercado.

La tabla 19 describe una comparación similar utilizando un paquete de tensioactivos de ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina y trioleato de éster de sorbitano (HLB = 1,8).

TABLA 19

Muestra núm.	Tensioactivo	% en vol. de Diesel	% en vol. de tensioactivo	% en vol. de monoetanolamina	% en vol. de agua desionizada (310 ppm de salmuera)	% en vol. de n-hexanol	HLB	Intensidad de mezcla W/kg	observaciones
3	Ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina/trioleato de éster de sorbitano	81,07	(24)	0,43	10	2,5	7,2	≥10000	Microemulsión
4	Ácido oleico neutralizado al 100% con monoetanolamina/trioleato de éster de sorbitano	87,4	2 (0,62/1,8)	0,14	10	0,0	7,2	≥10000	Macroemulsión estable

Estas muestras se prepararon además conteniendo 10% en volumen de agua, y el paquete de tensioactivos tenía un HLB de 7,2. Además, ambas muestras se prepararon usando una intensidad de mezcla de 10.000 W/kg. La muestra 3 incluyó 6% en volumen del paquete de tensioactivos y 2,5% en volumen de codisolvente n-hexanol, y resultó una microemulsión estable. La muestra 4 se preparó utilizando 2,5% en volumen del paquete de tensioactivos y sin codisolvente y resultó una macroemulsión estable. Así, como sucede con la Tabla 18, pueden obtenerse microemulsiones y macroemulsiones deseables para encontrar las necesidades del mercado ajustando la cantidad de tensioactivo y codisolvente a usar.

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la modificación química de un paquete de tensioactivos para así proporcionar una propiedad adicional a la emulsión final, en este caso para mejorar las propiedades de auto-ignición de la microemulsión.

Un derivado de nitro-olefina de ácido oleico se preparó para usar como un componente tensioactivo como sigue. Un matraz que contenía una disolución de ácido oleico (10 g; 0,035 moles) en 1,2-dicloroetano (200 ml) se evacuó. Entonces, el matraz se rellenó con gas monóxido de nitrógeno y la disolución se agitó a presión atmosférica de monóxido de nitrógeno a temperatura ambiente durante 3 horas. El monóxido de nitrógeno se liberó, y el disolvente se eliminó en un vacío para así proporcionar un derivado de nitro-olefina de ácido oleico (60%) que se identificó por $<1>H$ RMN, $<13>C$ RMN y análisis IR.

Se preparó una microemulsión de 10% en volumen de agua en combustible Diesel con la muestra 1 usando un paquete de tensioactivos que incluye ácido oleico neutralizado al 50% con monoetanolamina para así proporcionar un HLB de 3, y con la muestra 2 preparada utilizando derivado de nitro-olefina de ácido oleico neutralizado al 50% con monoetanolamina para proporcionar un HLB de 3,0. La tabla 20 describe los resultados del análisis de ambas muestras.

TABLA 20

Muestra núm.	Tensioactivo	% en vol. de Diesel	% en vol. de tensioactivo	% en vol. de monoetanolamina	% en vol. de agua desionizada (310 ppm de salmuera)	% en vol. de n-hexanol	Intensidad de mezcla W/kg	Número de cetanos
1	Ácido oleico neutralizado al 50% con monoetanolamina	79	9	1	10	1	1	41,6
2	Derivado de nitro-olefina de ácido oleico neutralizado al 50% con monoetanolamina	79	9	1	10	1	1	45,2

Como se muestra en la Tabla 20, las microemulsiones se prepararon teniendo 9% en volumen del paquete de tensioactivos y usando 1% en volumen de codisolvente n-hexanol, a una intensidad de mezcla promediada en recipiente de 1 W/kg. Cada muestra dio por resultado una microemulsión estable. Nótese, sin embargo, que la

Muestra 1 tuvo un número de cetanos de 41,6, mientras que la Muestra 2 preparada utilizando el paquete de tensioactivos modificados químicamente tuvo un número de cetanos aumentado de 45,2. Así, es claro que el componente tensioactivo de ácido oleico puede modificarse químicamente, por ejemplo para incorporar un grupo nitró, para así mejorar la funcionalidad del paquete de tensioactivos y la microemulsión resultante.

- 5 Debería apreciarse que se ha proporcionado una macroemulsión de agua en hidrocarburo, lo que muestra características ventajosas cuando se compara con combustibles convencionales, y que los métodos para formar de forma ventajosa dichas emulsiones también se han proporcionado.

- 10 Esta invención puede realizarse en otras formas o llevarse a cabo por otras vías sin separarse de las características esenciales de las mismas. La presente realización se va a considerar por lo tanto como ilustrativa en todos los aspectos y no restrictiva, estando el alcance de la invención indicado por las reivindicaciones añadidas, y todos los cambios que vienen en el significado y rango de equivalencia se pretende que estén abarcados en ella.

REIVINDICACIONES

1. Una macroemulsión estable de agua en hidrocarburo líquido que comprende una fase acuosa, una fase hidrocarbonada líquida y un paquete de tensioactivos que tiene un HLB de entre 3 y 10 y que tiene un componente tensioactivo lipófilo que tiene un HLB de entre 1 y 8 y un componente tensioactivo hidrófilo que tiene un HLB de entre 10 y 18, en donde dicha fase acuosa y dicho paquete de tensioactivos están presentes a una relación en volumen de dicha fase acuosa a dicho paquete de tensioactivos de al menos aproximadamente 1, en donde dicha fase acuosa está presente en una cantidad de entre 5% en volumen y 15% en volumen con respecto al volumen de dicha emulsión, y en donde dicho componente hidrófilo y dicho componente lipófilo están presentes en una interfase entre dicha fase acuosa y dicha fase hidrocarbonada líquida y en donde dicho componente lipófilo comprende un derivado de nitro-olefina de ácido oleico.
2. La macroemulsión según la reivindicación 1, en donde dicha macroemulsión tiene un tamaño de gota promedio de entre 0,5 y 2,0 micras.
3. La macroemulsión según la reivindicación 1 o 2, en donde dicha macroemulsión está esencialmente libre de codisolventes.
4. La macroemulsión de la reivindicación 1, en donde dicha fase acuosa y dicho paquete de tensioactivos están presentes a una relación en volumen de dicha fase acuosa a dicho paquete de tensioactivos de al menos 2,5.
5. La macroemulsión de la reivindicación 1, en donde dicho paquete de tensioactivos está presente en una cantidad en volumen de menos que o igual a 4% respecto al volumen de dicha macroemulsión.
6. La macroemulsión según la reivindicación 1, en donde dicho componente tensioactivo hidrófilo se selecciona del grupo que consiste en ácido oleico neutralizado con monoetanolamina, amina grasa polietoxilada y mezclas de las mismas.
7. Un método para formar una macroemulsión estable de agua e hidrocarburo líquido, que comprende las etapas de:
proporcionar una fase hidrocarbonada líquida;
proporcionar una fase acuosa;
proporcionar un paquete de tensioactivos que tiene un HLB de entre 3 y 10 y que tiene un componente lipófilo que tiene un HLB de entre 1 y 8 y un componente hidrófilo que tiene un HLB de entre 10 y 18; y
mezclar dicha fase acuosa, dicha fase hidrocarbonada y dicho paquete de tensioactivos a una relación en volumen de dicha fase acuosa a dicho tensioactivo de al menos 1, con dicha fase acuosa en una cantidad de entre 5% en volumen y 15% en volumen con respecto al volumen de dicha macroemulsión, y a una intensidad de mezcla de al menos 10.000 W/kg, para así proporcionar una macroemulsión estable de agua en hidrocarburo líquido en donde dicho componente hidrófilo y dicho componente lipófilo están presentes en una interfase entre dicha fase acuosa y dicha fase hidrocarbonada líquida, y en donde dicho componente lipófilo comprende un derivado de nitro-olefina de ácido oleico.
8. El método según la reivindicación 7, en donde dicha relación en volumen de dicha fase acuosa a dicho paquete de tensioactivos es al menos 2,5.
9. El método según la reivindicación 7 u 8, en donde dicho paquete de tensioactivos está presente en una cantidad en volumen de menos que o igual a 4% en volumen con respecto a dicha macroemulsión.
10. El método según una de las reivindicaciones 7 a 9, en donde dicha macroemulsión tiene un tamaño de gota promedio de entre 0,5 micras y 2,0 micras.
11. El método según la reivindicación 7, en donde dicha macroemulsión está esencialmente libre de codisolventes.
12. El método según la reivindicación 7, en donde dicho componente tensioactivo hidrófilo se selecciona del grupo que consiste en ácido oleico neutralizado con monoetanolamina, amina grasa polietoxilada y mezclas de las mismas.
13. El método según una de las reivindicaciones 7 a 12 o la macroemulsión estable de agua en hidrocarburo líquido según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde dicha fase hidrocarbonada se selecciona del grupo que consiste en combustible Diesel, combustible Diesel sintético Fischer-Tropsch y parafinas C10 a C20.

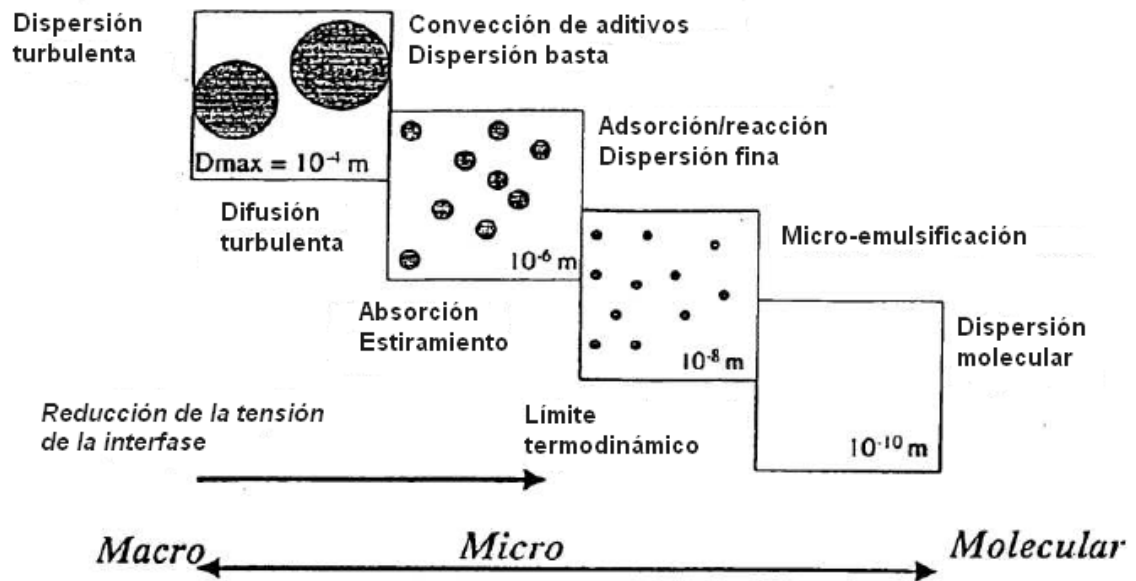


Fig.1

Fig.2

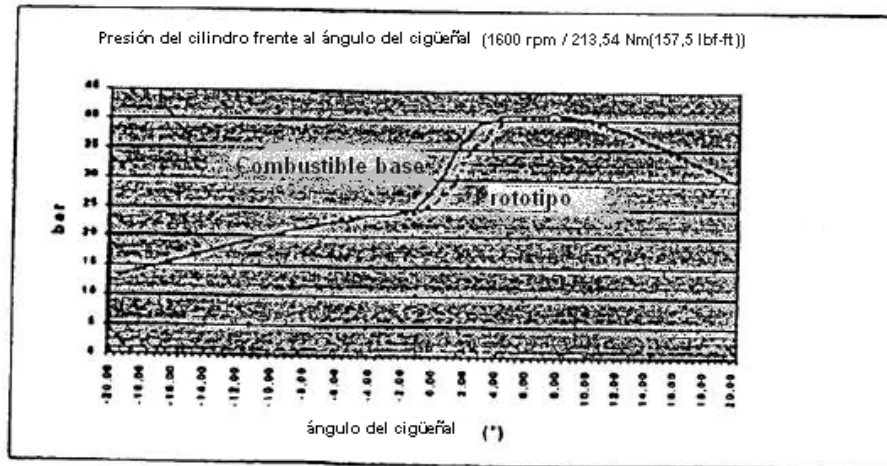


Fig.3

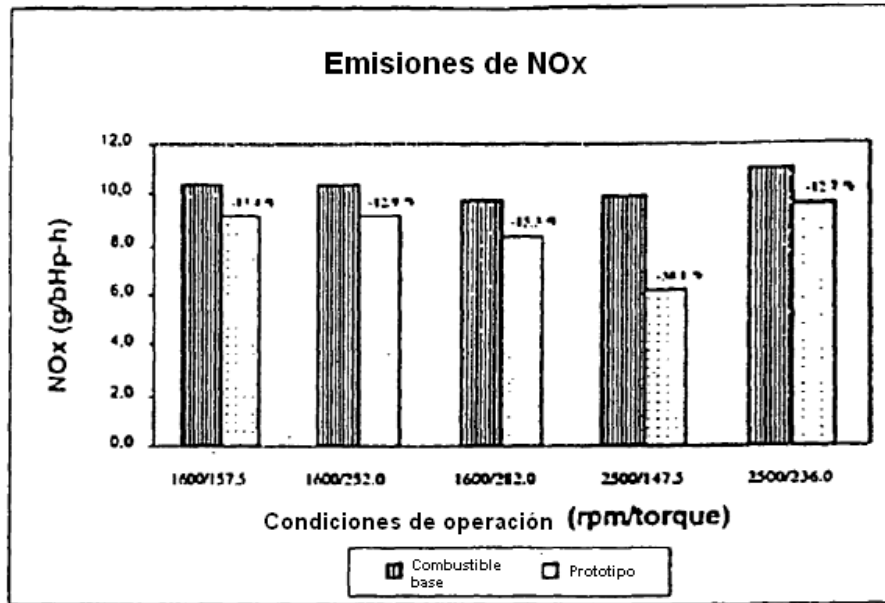


Fig.4

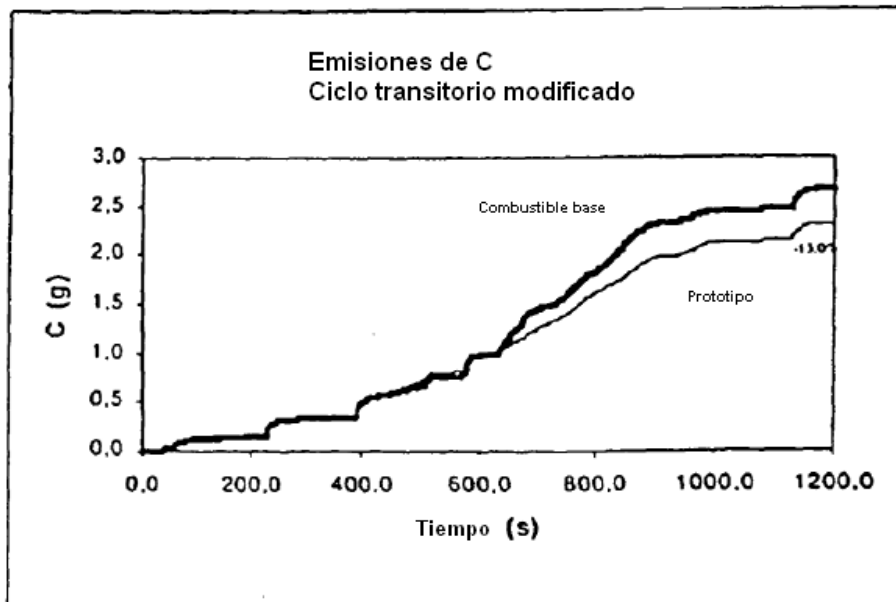


Fig. 5

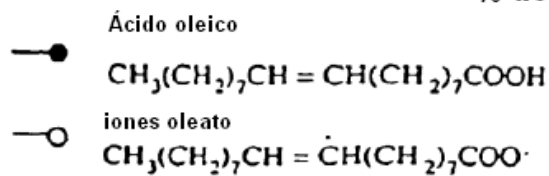
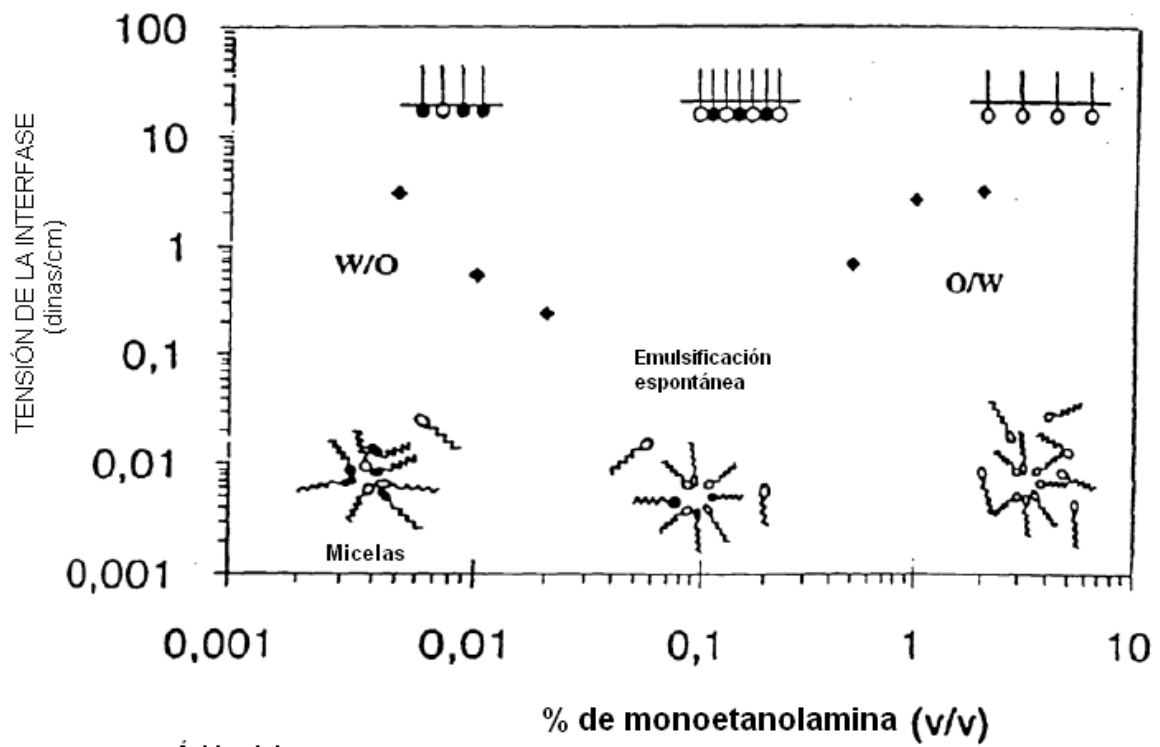
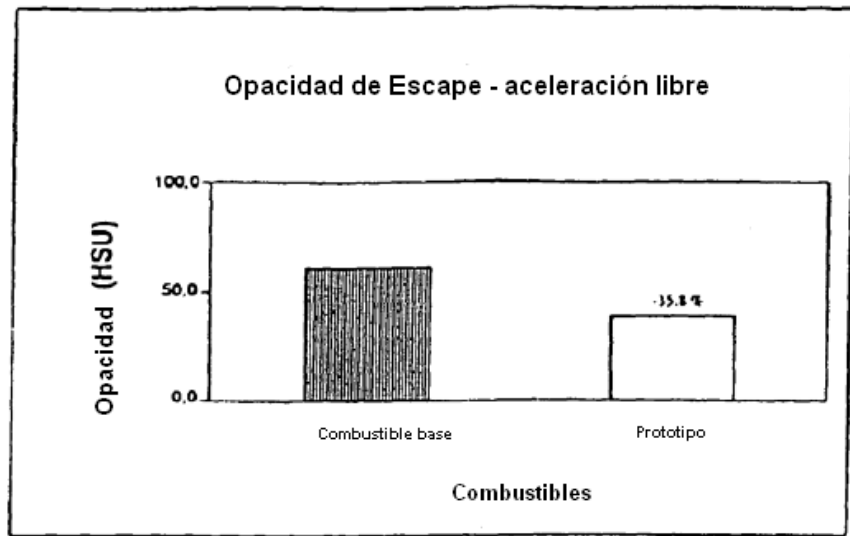


Fig. 6