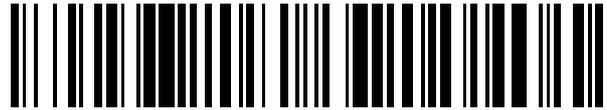


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 652**

51 Int. Cl.:

C10L 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2005 E 05752458 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 1756252**

54 Título: **Uso de combinaciones de combustible diésel de gas a líquidos y derivado de petróleo crudo**

30 Prioridad:

28.04.2004 ZA 200403179

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

21.06.2016

73 Titular/es:

**SASOL TECHNOLOGY (PTY) LTD (100.0%)
1 STURDEE AVENUE, ROSEBANK
2196 JOHANNESBURG, ZA**

72 Inventor/es:

SCHABERG, PAUL WERNER

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 574 652 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

Uso de combinaciones de combustible diésel de gas a líquidos y derivado de petróleo crudo

5 Campo de la invención

La invención se refiere al uso de combustible diésel de gas a líquidos (GTL) como componente de combinación para al menos un combustible diésel derivado de petróleo crudo para reducir las emisiones de NOx y hollín de la composición de diésel resultante.

10

Antecedentes de la invención

Los combustibles sintéticos tales como el combustible diésel GTL (de gas a líquidos) han visto un aumento significativo en el interés en los últimos años. Se considera que son combustibles extremadamente limpios, con cantidades despreciables de azufre y compuestos aromáticos, y no tienen olor y tienen un índice de cetano > 70. El combustible diésel GTL usado en los ejemplos en esta memoria descriptiva de patente se fabricó por medio del proceso Sasol Slurry Phase Distillate (Sasol SPD™), que consiste en tres etapas de proceso, tal como se representa de manera esquemática en la figura 1.

15

20

En la primera etapa, se usa un proceso de reformado autotérmico para convertir el gas natural en el gas de síntesis, una mezcla de CO y H₂. En una segunda etapa, se convierte el gas de síntesis en un denominado crudo de síntesis que contiene predominantemente hidrocarburos parafínicos, mediante un proceso de Fischer-Tropsch. Este crudo de síntesis está principalmente en forma de ceras y destilados, que se refinan adicionalmente en una tercera etapa de mejora del producto por medio de hidroprocesamiento suave, con el fin de producir productos que cumplan con las especificaciones del combustible comercial, tales como el combustible diésel y el queroseno.

25

El documento GB 2387175 A da a conocer una posible reducción de la emisión de hollín de un combustible diésel mediante la oxidación del combustible hasta un determinado punto y mezclándolo luego con determinados compuestos orgánicos que contienen oxígeno. No aborda el problema de la reducción de NOx.

30

El documento WO 03/087273 A1 da a conocer un método de aumento del índice de cetano de un producto de gasóleo basándose en un gasóleo derivado de petróleo mediante la adición de un gasóleo derivado de Fischer-Tropsch que tiene un índice de cetano mayor que el del gasóleo derivado de petróleo. No se menciona la reducción de NOx.

35

El documento WO 01/83848 A da a conocer un método para lograr niveles de emisiones de materiales craqueados que sean equivalentes o superiores a los de combustibles de base a la vez que contengan niveles mayores de compuestos aromáticos y poliaromáticos, donde los combustibles de base son combustibles de base derivados de petróleo convencionales.

40

Sumario de la invención

La invención proporciona el uso de un combustible diésel de gas a líquidos (GTL), diésel GTL que tiene una densidad a 15°C por debajo de 0,78 kg/l, un contenido en azufre de menos de 1 mg/kg, compuestos poliaromáticos por debajo del 0,1% en masa y un índice de cetano por encima de 65, como componente de combinación para al menos un combustible diésel derivado de petróleo crudo para reducir las emisiones de NOx y hollín de la composición de combustible diésel resultante, caracterizado porque el combustible diésel derivado de petróleo crudo tiene una densidad a 15°C por debajo de 0,85 kg/l, un contenido en azufre de menos de 10 mg/kg, un contenido en compuestos poliaromáticos por debajo del 5% en masa y un índice de cetano de desde 51 hasta 60 con lo cual las emisiones de NOx y hollín de la composición de combustible diésel resultante, cuando se quema en un motor, se reducen de manera no lineal hasta un grado mayor de lo que se esperaría cuando se considera la razón de combinación del diésel GTL con respecto al combustible diésel derivado de petróleo crudo.

50

La composición de combustible diésel resultante puede tener menos de 10 mg/kg de azufre.

55

La composición de combustible diésel resultante puede tener menos del 5% en masa de compuesto aromático policíclicos.

60

El combustible diésel derivado de petróleo crudo puede ser un combustible que cumple con la especificación de la norma EN590.

El intervalo de razón volumétrica de diésel GTL:derivado de petróleo crudo puede ser de desde 1:9 hasta 9:1.

El intervalo de razón volumétrica de diésel GTL:derivado de petróleo crudo puede ser de desde 1:5 hasta 5:1.

65

La razón molar de H:C de la composición de combustible diésel resultante puede ser de desde 1,85:1 hasta 2,05:1.

ES 2 574 652 T3

La razón molar de H:C de la composición de combustible diésel resultante puede ser de desde 1,9:1 hasta 2,00:1.

5 La composición de combustible diésel resultante puede tener una temperatura de destilación del 10% según la norma ASTM D86 de desde 180°C hasta 220°C.

10 El documento GB 2387175 A da a conocer una posible reducción de la emisión de hollín de un combustible diésel mediante la oxidación del combustible hasta un determinado punto y mezclándolo luego con determinados compuestos orgánicos que contienen oxígeno (véanse el resumen y la página 25, líneas 22 a 25). Los combustibles diésel pueden derivarse de diversas fuentes incluyendo petróleo o síntesis de Fischer-Tropsch.

15 El documento WO 03/087273 A1 da a conocer un método para aumentar el índice de cetano de un producto de gasóleo basándose en un gasóleo derivado de petróleo mediante la adición de un gasóleo derivado de Fischer-Tropsch que tiene un índice de cetano mayor que el del gasóleo derivado de petróleo. La cantidad de gasóleo derivado de Fischer-Tropsch añadido para alcanzar un índice de cetano objetivo es menor que la cantidad que se añadiría si el aumento del índice de cetano de la combinación fuese lineal.

20 La temperatura de destilación del 10% según la norma ASTM D86 de la composición de combustible diésel resultante puede ser de desde 200°C hasta 215°C.

La composición de combustible diésel resultante puede tener un punto de inflamación de entre 60°C y 80°C, normalmente de desde 65°C hasta 78°C.

25 La composición de combustible diésel resultante puede tener una densidad a 15°C de desde 0,77 kg/l hasta 0,84 kg/l.

La composición de combustible diésel resultante puede tener una densidad a 15°C de desde aproximadamente 0,8 kg/l hasta aproximadamente 0,82 kg/l.

30 La composición de combustible diésel resultante puede tener un poder calorífico inferior de desde 42.500 kJ/kg hasta 43.800 kJ/kg, habitualmente de desde 43.100 kJ/kg hasta 43.600 kJ/kg, normalmente de desde 43.200 kJ/kg hasta 43.500 kJ/kg.

35 El uso de combustible diésel de gas a líquidos como componente de combinación para una composición de combustible diésel que, cuando se quema en un motor, tiene emisiones de NO_x y hollín reducidas, produce una composición que comprende tanto combustible diésel derivado de petróleo crudo que cumple con la especificación de la norma europea EN590 para combustible diésel libre de azufre (denominado diésel de la UE) como combustible diésel de gas a líquidos (GTL), en el que la razón de combinación volumétrica de combustible diésel derivado de petróleo crudo con respecto a diésel de gas a líquidos puede oscilar entre 1:99 y 99:1 y la composición puede tener
40 una razón molar de H:C de entre 1,8:1 y 2,1:1.

Se obtienen reducciones en las emisiones tanto de NO_x como de hollín que son mayores que la indicada mediante la razón de combinación del diésel GTL en el combustible diésel derivado de petróleo crudo.

45 Por tanto, más del 70% de la reducción en las emisiones tanto de NO_x como de hollín que puede obtenerse con combustible diésel GTL puro, puede obtenerse con una razón de diésel GTL:derivado de petróleo crudo de 1:1.

50 Más del 40% de la reducción en las emisiones tanto de NO_x como de hollín que puede obtenerse con diésel GTL puro, puede obtenerse con una razón de diésel GTL:derivado de petróleo crudo de 1:4.

Sin embargo, en algunas realizaciones, la reducción en las emisiones de NO_x puede ser menor que la reducción en las emisiones de hollín, y viceversa.

55 En algunas realizaciones, la reducción en NO_x puede ser mínima, sin embargo, el NO_x se reducirá mediante el uso de diésel GTL según la invención.

Las propiedades de la composición y las razones de combinación de los componentes son tal como se describió anteriormente para la composición.

60 Ejemplos que conlleva la invención

65 Se ha estudiado el efecto de combinaciones de combustible diésel GTL en emisiones de escape y en el rendimiento del motor. Se usó combustible diésel de la UE como combustible de referencia, siendo además el material de base para las combinaciones. En la tabla 1 se muestran las propiedades de los combustibles de prueba usados en la investigación.

Tabla 1 Propiedades de los combustibles investigados en este estudio

Propiedad	Unidades	GTL combustible diésel GTL al 100%	UE50 Combinación UE:GTL a 50:50	UE80 Combinación UE:GTL a 80:20	UE Combustible diésel libre de azufre europeo 2005
Densidad 15HC	a kg/l	0,768	0,802	0,821	0,836
Densidad a 20°C	kg/l	0,765	0,798	0,817	0,832
Índice de cetano		71	62	58	54
Azufre total	mg/kg	< 1	4	6	7
IBP de la destilación según D86	°C	169	157	174	193
5%	°C	180	193	204	214
10%	°C	187	201	212	221
20%	°C	200	215	225	233
30%	°C	219	231	240	248
40%	°C	235	248	256	264
50%	°C	251	264	270	277
60%	°C	267	277	282	287
70%	°C	283	291	294	299
80%	°C	297	305	307	313
90%	°C	312	322	324	332
95%	°C	321	337	339	354
FBP	°C	329	346	350	360
Punto de inflamación	°C	59	66	76	82
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	1,97	2,54	2,79	2,95
CFPP	°C	-19	-18	-17	-17
Punto de enturbiamiento	°C	-18	-17	-15	-14
Compuestos aromáticos totales*	% m/m	0,1	13,5	21,5	26,8
Compuestos aromáticos bi y policíclicos*	% m/m	0,0	2,3	3,7	4,6
Contenido en hidrógeno*	% m/m	15,0	14,3	13,8	13,5
Razón H/C (molar)*	-	2,10	1,98	1,91	1,86
Poder calorífico inferior*	MJ/kg	43,8	43,5	43,2	43,1
Diámetro de cicatriz de desgaste HFRR	µm	370	< 400	< 400	394

* Valores para combinaciones calculadas según la razón de combinación

5 Se realizaron pruebas en dinamómetro con un vehículo Mercedes Benz™ E220 CDI, usando la prueba de emisión nuevo ciclo de conducción europeo (NEDC) y sin ningún cambio con respecto a la calibración del motor en el nivel de emisión UE3 básica ni en el hardware del motor. Se sometió a prueba el vehículo con su calibración convencional sin ninguna adaptación, con diésel de la UE, la combinación 1:1 y para el combustible GTL puro. En la tabla 2 se muestran los datos relevantes del vehículo de prueba.

Tabla 2 Datos del motor y el vehículo de prueba

Designación del vehículo	Mercedes E 220 CDI Limusina
Año del modelo	2003
Transmisión	Caja de cambios manual de 6 velocidades
Masa del vehículo en bruto	2.145 kg
Designación del motor	MB OM646, nivel de emisión UE3
Cilindrada, configuración	2,2 l, 4 cilindros en línea, 4 válvulas por cilindro

Razón de compresión	18:1
Administración del combustible	Inyección de combustible por conducto común (presión máxima 1.600 bar)
Administración del aire	Turboalimentado (VNT), con refrigerador intermedio
Control de emisiones	EGR refrigerada, control de remolino de entrada, catalizadores de oxidación bajo suelo y acoplamiento cerrado
Par nominal	340 Nm a 2.000 rev/min
Potencia nominal	110 kW a 4.200 rev/min

5 En la figura 2 se representan los resultados de las pruebas de emisión del vehículo sin adaptar para el diésel de la UE, UE50 y combustible diésel GTL. Se presentan los resultados promedio para las series de prueba como porcentajes en relación con el combustible de referencia diésel de la UE. FC indica el consumo de combustible volumétrico.

Se observó para el combustible diésel GTL puro, una reducción inesperadamente alta de >90% para emisiones de CO y HC.

10 Las reducciones de CO y HC para la combinación al 50% son aproximadamente proporcionales a la razón de combinación. Se redujeron ligeramente las emisiones de NOx, con la combinación al 50% mostrando de nuevo aproximadamente la mitad de la reducción del combustible diésel GTL puro. Se aplica lo mismo para los datos de HC+NOx.

15 Se redujeron las emisiones de PM en hasta el 30% con el diésel GTL. Sorprendentemente, fue evidente una fuerte característica no lineal con la combinación al 50% (UE50), que mostró una reducción de aproximadamente el 22%.

20 Se investigó entonces el potencial para reducciones de emisiones adicionales con los combustibles de prueba e incluyendo la optimización de un número limitado de parámetros de software en la unidad de control del motor (ECU) del motor. Para este fin, se usó un motor montado sobre un banco de pruebas. Se llevaron a cabo series de prueba en estado estacionario en cinco puntos de funcionamiento característicos para el ciclo de prueba de emisiones NEDC. Los parámetros de software investigados fueron la tasa de recirculación de gases de escape (EGR), el inicio de la inyección piloto (SOPI) y el inicio de la inyección principal (SOMI). En la tabla 3 se muestran los cinco puntos de funcionamiento.

25

Tabla 3 Puntos de prueba de motor en estado estacionario elegidos para reflejar las características de NEDC

Punto de prueba del motor	Velocidad del motor (rev/min)	bmep (bar)	Potencia (kW)	Descripción
1	1.000	0	0	Pseudo en reposo Puntos de funcionamiento característicos para la prueba de emisiones NEDC
2	1.600	3,3	9	
3	2.000	2	7	
4	2.000	5	18	
5	2800	4	20	

30 La figura 3 muestra dos ejemplos de resultados obtenidos a partir del trabajo del banco de pruebas en estado estacionario. La figura representa datos representativos para el efecto del combustible diésel GTL y sus combinaciones sobre la característica de intercambio de NOx-hollín en dos puntos de funcionamiento, concretamente a 1.600 rev/min y 3,3 bar bmep (presión eficaz media de freno), y a 2.000 rev/min y 5 bar bmep. En este caso, se varió la tasa de EGR, mientras se mantuvieron SOPI y SOMI constantes e iguales a los valores de referencia. Se calcularon los niveles de emisión de hollín a partir de los niveles de humo de escape determinados mediante mediciones de FSN (índice de humo en el filtro).

35

Es evidente que el diésel GTL presenta una reducción significativa en cuanto a tanto emisiones de hollín como de NOx para todas las tasas de EGR sometidas a prueba. La emisión de hollín aumenta para valores de NOx decrecientes siguiendo el patrón esperado, y permite una amplia variedad de posibles calibraciones del software alternativas. Sorprendentemente, es evidente de nuevo el fuerte comportamiento no lineal de la combinación UE50 (este combustible presenta casi los mismos beneficios que como combustible diésel GTL puro).

40

Se usó un método de diseño de experimentos (DOE) para optimizar numéricamente los tres parámetros de software simultáneamente. Se verificaron las predicciones de DOE mediante experimentos reales y se muestra en la figura 4 un ejemplo de los resultados de la optimización simultánea de los tres parámetros de calibración en cada uno de los puntos de funcionamiento del motor. En este caso, la optimización se ha realizado para minimizar las emisiones de NOx con el combustible diésel GTL. Se obtuvieron reducciones de entre el 30% y el 75%, sin comprometer las otras emisiones, cuando se comparó con el diésel de la UE.

45

Se usaron los datos medidos en los cinco puntos de prueba en estado estacionario para predecir las emisiones a lo largo del ciclo de prueba de NEDC. Se usaron factores empíricos para tener en cuenta las diferencias entre el

50

funcionamiento del motor transitorio y en estado estacionario. Se han normalizado y combinado todos los resultados de los puntos de funcionamiento seleccionados en una gráfica universal, mostrada en la figura 5, para imitar el comportamiento en una prueba de NEDC con una calibración optimizada para cada combustible. Parece ser posible una reducción sorprendentemente grande en hollín y NOx para el combustible diésel GTL y las combinaciones UE50 y UE80. Estas reducciones son posibles sin cambios de hardware con respecto al motor.

El GTL puro permitiría una reducción de hollín y NOx simultánea de al menos el 35% en comparación con la calibración de diésel de la UE. Parece posible una reducción de NOx del 45% para una emisión de hollín de motor constante. Debido a la respuesta no lineal con las combinaciones de GTL, podrían obtenerse con combustibles UE80 y UE50 reducciones en hollín y NOx que son mayores que las esperadas cuando se considera la razón de combinación. En la figura 6 se representa gráficamente esta respuesta no lineal.

Una combinación de GTL al 50% recuperaría aproximadamente el 85% de los beneficios de hollín/NOx de GTL puro, mientras que una combinación de GTL al 20% recuperaría aproximadamente el 48% del beneficio. Debe observarse que los resultados mostrados hasta la fecha se han facilitados únicamente mediante una adaptación del software sencilla y económica. Se espera que sean posibles mejoras adicionales si se tienen en cuenta adicionales cambios de hardware, por ejemplo en sistema de inyección y/o en el diseño de la cámara de combustión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de combustible diésel de gas a líquidos (GTL) que tiene una densidad a 15°C por debajo de 0,78 kg/l, un contenido en azufre de menos de 1 mg/kg, compuestos poliaromáticos por debajo del 0,1% en masa y un índice de cetano por encima de 65, como componente de combinación para al menos un combustible diésel derivado de petróleo crudo para reducir las emisiones de NOx y hollín de la composición de combustible diésel resultante, caracterizado porque el combustible diésel derivado de petróleo crudo tiene una densidad a 15°C por debajo de 0,85 kg/l, un contenido en azufre de menos de 10 mg/kg, un contenido en compuestos poliaromáticos por debajo del 5% en masa y un índice de cetano de desde 51 hasta 60, con lo cual las emisiones de NOx y hollín de la composición de combustible diésel resultante, cuando se quema en un motor, se reducen de manera no lineal hasta un grado mayor de lo que se esperaría cuando se considera la razón de combinación del diésel GTL con respecto al combustible diésel derivado de petróleo crudo.
- 10
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, en el que se usa una razón de diésel GTL derivado de petróleo crudo de 1:1, siendo las reducciones en las emisiones tanto de NOx como de hollín para dicha razón mayores del 70% de la reducción obtenida con un combustible diésel GTL al 100%.
- 20 3. Uso según la reivindicación 1, en el que se usa una razón de diésel GTL:derivado de petróleo crudo de 1:4, siendo las reducciones en las emisiones tanto de NOx como de hollín para dicha razón mayores del 40% de la reducción obtenida con un combustible diésel GTL al 100%.
- 25 4. Uso según la reivindicación 1, en el que la razón de diésel GTL con respecto a derivado de petróleo crudo es de desde 99:1 hasta 1:99 y la composición de combustible diésel producido tiene una razón molar de H:C de entre 1.8:1 y 2.1:1.
5. Uso según la reivindicación 4, en el que la razón molar de H:C es de desde 1.9:1 hasta 2,00: 1.

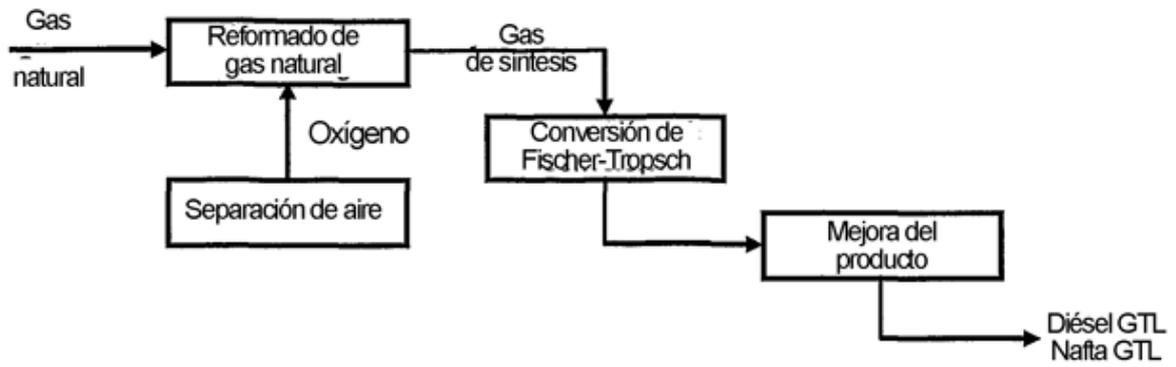


Fig. 1 Representación esquemática del procedimiento de producción de GTL

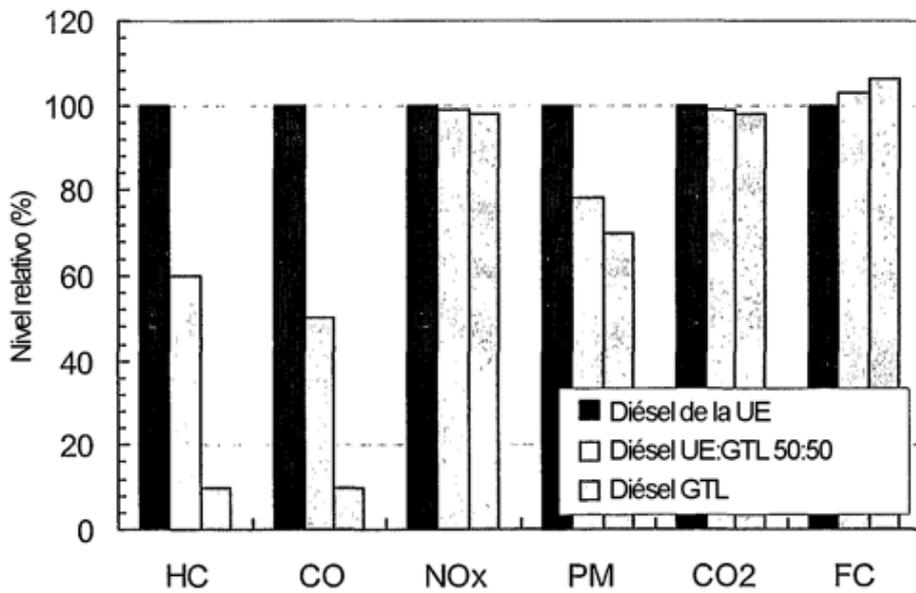


Fig. 2 Resultados de las pruebas en dinamómetro de chásis en el NEDC

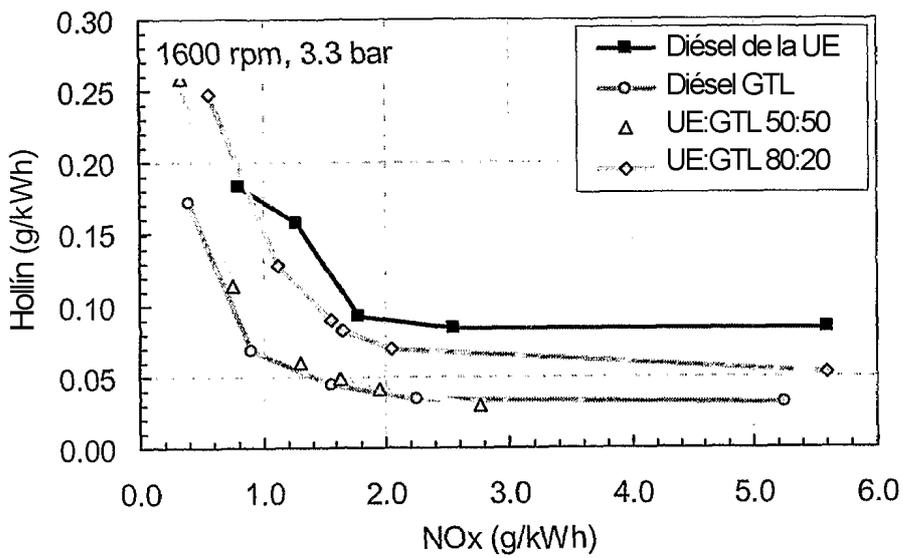
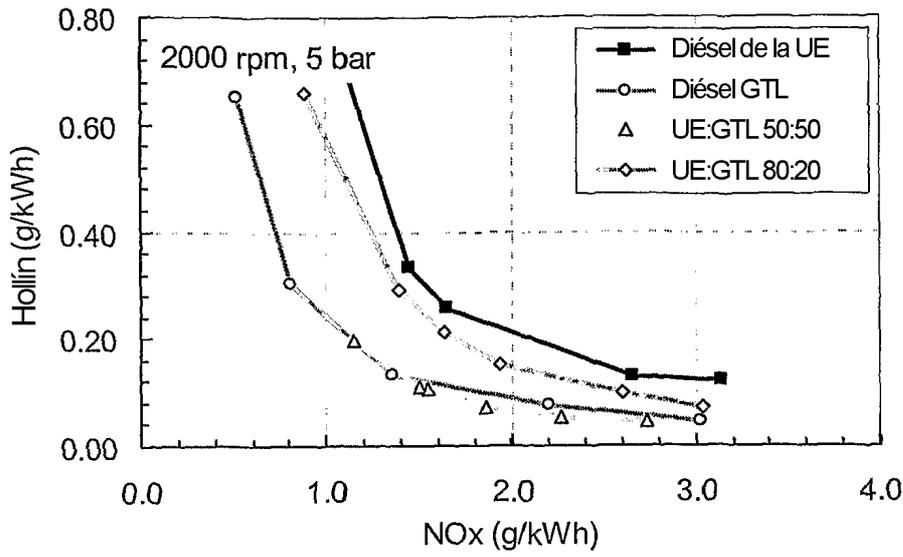


Fig. 3 Compensación de hollín y NOx en dos puntos de funcionamiento: 1.600 rev/min y 3.3 bar bmep, y 2.000 rev/min y 5 bar bmep

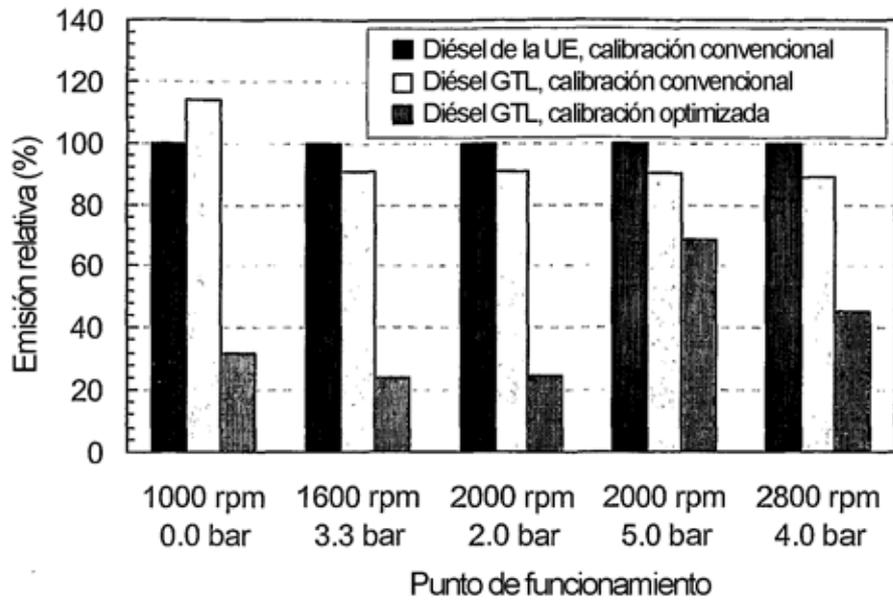


Fig. 4 Emisiones de NOx relativas con combustible diésel GTL tras la optimización de calibración

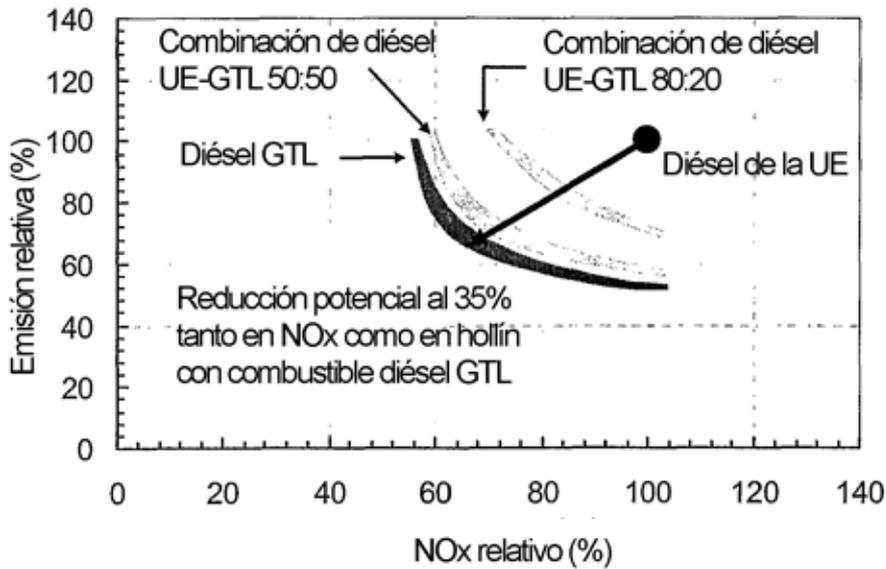


Fig. 5 Compensación de NOx y hollín proyectada para todos los combustibles GTL investigados con adaptación de software optimizado individual computado

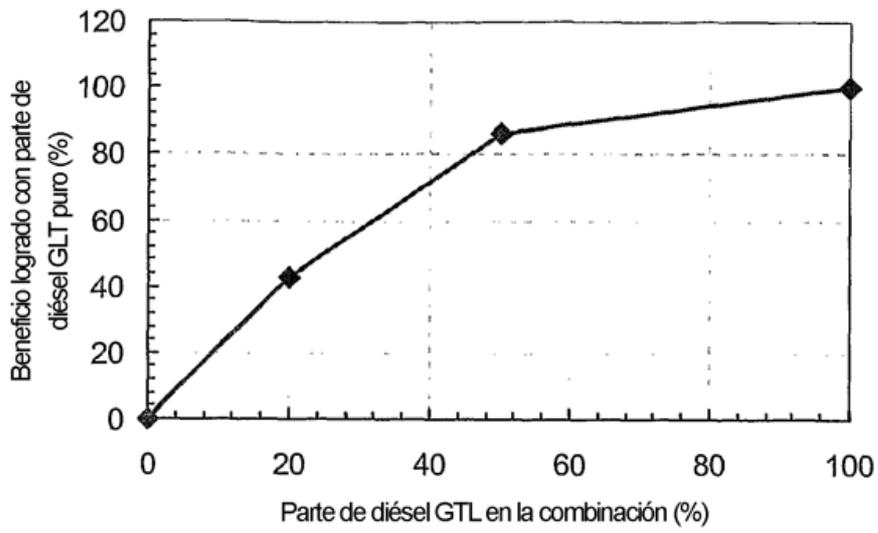


Fig. 6 Respuesta no lineal en las reducciones de emisión proyectadas con combinaciones de combustible diésel europeo libre de azufre y GTL