

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 178**

51 Int. Cl.:

C10L 1/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2012** **E 12183842 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016** **EP 2568033**

54 Título: **Composiciones de gasolina y método de producción de las mismas**

30 Prioridad:

11.09.2011 FI 20110300

11.09.2011 US 201161533242 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
28.12.2016

73 Titular/es:

NESTE OYJ (100.0%)

Keilaranta 21

02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

RANTANEN-KOLEHMAINEN, LEENA y

AAKKO-SAKSA, PÄIVI

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 595 178 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

Composiciones de gasolina y método de producción de las mismas

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a composiciones de gasolina adecuadas como combustibles de automoción. En particular, la invención se refiere a composiciones de gasolina que contienen hidrocarburos derivados de fuentes renovables de hidrocarburos y a los métodos de producción de dichas gasolinas. La presente invención también se refiere a un método para reducir las emisiones de uno o más contaminantes, seleccionados del grupo que consiste en compuestos insaturados y aromáticos, tales como diolefinas y benceno, de un motor de automóvil.

15 **Descripción de la técnica relacionada**

El etanol es el biocombustible líquido dominante a nivel mundial en la actualidad. Esto es al menos en parte porque está disponible fácilmente. El proceso más común para la producción de bioalcoholes (es decir, alcoholes obtenidos a partir de fuentes renovables) es mediante la fermentación de una fuente de alimentación de tipo azúcar usando levadura. Vías alternativas para la conversión de diversas biomásas a bioalcoholes incluyen el procesamiento termoquímico, por ejemplo la gasificación de biomasa seguida de la síntesis del alcohol, o gasificación seguida de fermentación con bacterias anaeróbicas.

25 Hay una serie de estudios sobre los efectos de las adiciones de etanol a baja concentración sobre las emisiones de escape. El etanol generalmente tiene un impacto positivo en las emisiones de CO y HC del tubo de escape. Por el contrario, las emisiones de NO_x tienden a aumentar cuando se añade etanol a la gasolina. El potencial de formación de ozono tiende a aumentar con mezclas de etanol/gasolina debido a mayores emisiones de evaporación de acetaldehído y NO_x. El contenido de etanol del combustible generalmente no influye en las emisiones de benceno y 1,3-butadieno. Las emisiones de partículas de los vehículos de gasolina generalmente son bajas. El principal inconveniente de la adición de etanol a la gasolina es un aumento de las emisiones de acetaldehído, que se clasifica como una sustancia dañina "tóxica en el aire". Un catalizador puede eliminar eficazmente las emisiones de aldehídos, pero no en todas las condiciones, por ejemplo durante un arranque en frío.

35 La Unión Europea exige que los biocombustibles alcancen una cuota como energía para el transporte de al menos un 10 % en 2020, e incluso a nivel regional se están intentando mayores proporciones.

El uso de etanol en los coches de gasolina convencionales se limita generalmente al 10-15 % en v/v (% en volumen, aproximadamente el 7-10 como porcentaje de equivalente de energía) debido a restricciones técnicas. Los combustibles con un contenido de oxígeno superior a aproximadamente el 4 % en p/p no son necesariamente compatibles con los coches convencionales de encendido por chispa. Hoy en día, por tanto, solo son posibles relaciones de mezcla de etanol más altas mediante el uso de la tecnología del Vehículo de Combustible Flexible (FFV) diseñada para utilizar cualquier proporción, por ejemplo, de etanol y gasolina en la mezcla.

45 Sin embargo, los coches convencionales actuales seguirán formando la mayor parte de las flotas de coches de gasolina durante los próximos 10 a 20 años por lo menos, por lo que es necesario establecer y evaluar las opciones de biocomponentes alternativos para ellos.

Sumario de la invención

50 Un objetivo de la presente invención es eliminar al menos algunos de los problemas relacionados con la tecnología conocida y proporcionar nuevas gasolinas utilizando componentes renovables que tengan un alto contenido de biocomponentes en la gasolina y buena compatibilidad con los coches convencionales.

55 Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un nuevo combustible de gasolina, que se basa al menos parcialmente en hidrocarburos derivados de fuentes renovables sin dejar de cumplir los estrictos límites de emisiones de escape.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un método para reducir las emisiones de un motor de automóvil de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en compuestos insaturados y aromáticos en comparación con la combustión de un combustible convencional a base de hidrocarburos fósiles.

Estos y otros objetivos de la invención y los beneficios asociados a la misma resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la invención.

65 La presente invención se basa en el hallazgo de que se puede formular un combustible de gasolina que contiene una mayor proporción de componentes derivados de fuentes renovables mediante la incorporación de hidrocarburos

parafinicos procedentes de aceites biológicos, grasas o combinaciones de los mismos, opcionalmente junto con compuestos oxigenados en una composición de combustible de hidrocarburo.

Los hidrocarburos particularmente adecuados proceden de un proceso en el que una fuente de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos se hidrotentan en una etapa de hidrotatamiento y opcionalmente se isomerizan en una etapa de isomerización.

Los hidrocarburos parafinicos y opcionalmente isomerizados se mezclan con otros, en particular hidrocarburos fósiles y opcionalmente se mezclan junto con compuestos oxigenados para proporcionar una composición combustible de gasolina.

El uso de la nueva gasolina proporciona un método de reducir las emisiones de un motor de automóvil de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en diolefinas y benceno en comparación con la combustión de un combustible que contiene hidrocarburos derivados solo de fuentes fósiles.

Más específicamente, la presente composición de gasolina se caracteriza por lo que se indica en la parte caracterizadora de la reivindicación 1.

El método de producción de una composición combustible de gasolina se caracteriza por lo que se indica en la parte caracterizadora de la reivindicación 10.

Mediante la invención se obtienen ventajas considerables. Por lo tanto, la presente invención proporciona combustibles con un alto contenido de bioenergía que se pueden utilizar con coches convencionales de gasolina. Como muestran los resultados descritos a continuación, el contenido de bioenergía de la gasolina se puede aumentar hasta un 30 % para su uso con motores convencionales de automóviles de gasolina, que no son necesariamente compatibles con un contenido de oxígeno combustible mayor a aproximadamente el 4 % en p/p.

El uso de alcoholes inferiores, tales como etanol, isobutanol o n-butanol, o éteres de alquilo terciario, como el ETBE, o mezclas de éstos, junto con componentes de hidrocarburos renovables en la gasolina, como se describe en el presente documento, no afecta perjudicialmente a las emisiones de automóviles convencionales. Por el contrario, las combinaciones de un componente renovable con compuestos oxigenados indican una menor toxicidad de escape en comparación con el combustible fósil.

Los bio-hidrocarburos de grado de gasolina de este tipo son ventajosos ya que son totalmente compatibles con la gasolina, los coches y la infraestructura actual convencionales.

A continuación, la invención se examina más de cerca con la ayuda de una descripción detallada y con referencia a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

Las Figuras 1A y 1B muestran los niveles de emisiones de CO, HC, NOx y de partículas de automóviles y los respectivos Valores límite Euro 5 a -7 °C y a temperaturas normales;

Las Figuras 2A y 2B muestran la diferencia en términos absolutos (cambio en g/km) entre biocombustibles y combustibles fósiles no oxigenados. Se comparan las emisiones de 1,3-butadieno y benceno con combustibles fósiles no oxigenados durante el ciclo de ensayo europeo a -7 °C; y

La Figura 3 muestra los factores de riesgo de toxicidad de escape calculados a partir de las emisiones reguladas y no reguladas con biocombustibles en comparación con los combustibles fósiles. Ciclo de ensayo europeo a -7 °C.

Descripción detallada de realizaciones preferidas

La presente invención se refiere a combustibles de gasolina, que comprenden combinaciones de hidrocarburos parafinicos y opcionalmente isomerizados (es decir, alcanos) procedentes de aceites biológicos, grasas o derivados o combinaciones de los mismos, y compuestos oxigenados.

Como se describirá en mayor detalle a continuación, los hidrocarburos pueden proceder de una materia prima seleccionada entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales y aceites animales, algas, levaduras y mohos, y sus mezclas. Ejemplos de aceites y grasas biológicas particularmente adecuados incluyen grasas de pescado y aceites de pescado, aceite de semilla de colza, aceite de colza, aceite de canola, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de semilla de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, manteca de cerdo, sebo, aceite de tren o grasas contenidas en la leche, grasas recicladas de origen vegetal y animal derivadas de la industria alimentaria, y mezclas de dos o más de estas materias primas.

En una realización preferida, la concentración de los hidrocarburos parafínicos y opcionalmente isomerizados, o al menos parcialmente isomerizados, procedentes de aceites biológicos, grasas o derivados o combinaciones de los mismos en el combustible oscila del 5 al 20 % en volumen, preferentemente de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 15 % en volumen, calculado a partir del volumen total del combustible. El contenido de energía que se obtiene por la incorporación de los hidrocarburos será descrito a continuación.

En el presente contexto, el término "procedentes de" se utiliza para designar la fuente de hidrocarburos. Los hidrocarburos se obtienen a partir de la fuente o alimentación indicada mediante su procesamiento adecuado, en particular, procesamiento químico adecuado, tal como se explicará a continuación con más detalle. Por lo tanto, el término "proceden de" en la práctica se utiliza como sinónimo de "obtenido de" o "obtenible a partir de".

En otra realización preferida, los compuestos oxigenados se seleccionan entre etil-terc-butil-éter (ETBE).

Debe tenerse en cuenta que, como componente de la gasolina, el butanol en sus formas isoméricas tiene muchas ventajas sobre el etanol: mayor contenido energético, menor presión de vapor, riesgo más bajo de separación de fases y ser menos agresivo con los materiales. Existen algunas diferencias entre los isómeros de butanol, por ejemplo, el octanaje del isobutanol es más alto que el del n-butanol.

El etanol además se puede convertir en etil-terc-butil-éter (ETBE) mediante reacción catalítica con isobutileno, que en la actualidad es una fuente de alimentación fósil. Del mismo modo, el metanol se procesa a metil-terc-butil-éter (MTBE). Tanto el ETBE como el MTBE tienen propiedades combustibles excelentes como componentes de la gasolina, por ejemplo altos índices de octanaje, bajas presiones de vapor, sin riesgo de separación de fases y un buen rendimiento con los materiales. Como componentes de la gasolina, los éteres son preferibles a los alcoholes.

En el presente contexto, el etil-terc-butil-éter es un compuesto oxigenado particularmente preferido.

Así, en una realización particular, el compuesto oxigenado se selecciona entre

- ETBE que puede estar presente en una concentración del 7 al 25 % en volumen, preferentemente del 15 al 22 % en volumen;

En una realización preferida, la concentración de oxígeno es del 5 % en peso como máximo, preferentemente de aproximadamente el 0,1 al 4,5 % en peso. El porcentaje se calcula a partir de la masa total de la composición.

El combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que un componente bio-hidrocarbonado se incorpora a la composición de combustible, preferentemente en combinación con compuestos oxigenados, tiene un contenido significativo de bioenergía. Preferentemente, el contenido de bioenergía es de al menos del 14 por ciento de equivalente de energía (% de E_{eq}), en particular, es de aproximadamente el 15 al 35 % de E_{eq} . El porcentaje de equivalente de energía se calcula sobre la base de los valores de calentamiento de acuerdo con la Directiva Europea de Energías Renovables 2009/28/CE.

En una realización particular, se proporciona una composición combustible de gasolina que presenta, en combinación,

- un valor de octanaje $(R + M)/2$ de al menos 85;
- un contenido total de compuestos aromáticos del 35 % en volumen como máximo y menos del 0,5 % en peso de benceno;
- una presión de vapor de 69 ± 2 kPa;
- una concentración de oxígeno no superior al 5 % en peso; y
- al menos el 14 % de equivalente de energía de hidrocarburos C_2 a C_{14} parafínicos y isomerizados o al menos parcialmente isomerizados, en particular hidrocarburos C_3 a C_{12} , por lo general hidrocarburos C_5 a C_{12} , procedentes de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos.

Se ha encontrado que los nuevos combustibles producen bajas emisiones de diolefinas y benceno. Esto proporciona un método para reducir las emisiones de un motor de automóvil de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en diolefinas y benceno en comparación con la combustión de un combustible que contiene hidrocarburos derivados solo de fuentes fósiles, que comprende las etapas de

- a) la introducción en el motor de automóvil de una gasolina que comprende hidrocarburos parafínicos y opcionalmente isomerizados procedentes de aceites biológicos, grasas o combinaciones de los mismos, y compuestos oxigenados;
- b) la combustión de la gasolina en el motor;
- c) la introducción de al menos algunas de las emisiones de escape resultantes del motor en un convertidor catalítico; y
- d) la descarga de las emisiones del convertidor catalítico a la atmósfera.

Preferentemente, los presentes combustibles que se utilizan en un motor de automóvil seleccionado entre motores de inyección multi-punto 1 (MPFI) y motores de inyección directa (FSI), ambos capaces de utilizar consistentemente un combustible que contiene un máximo del 4 % en peso de oxígeno o menos.

5 La presente composición de hidrocarburos generalmente comprende o incluso consiste en o consiste esencialmente en hidrocarburos C_2 a C_{14} . En una realización, las composiciones se basan en hidrocarburos C_3 a C_{12} , por lo general en hidrocarburos C_5 a C_{12} , en otra realización las composiciones comprenden o consisten en, o consisten esencialmente en hidrocarburos ligeros tales como hidrocarburos alifáticos C_2 a C_8 .

10 En una realización preferida, los hidrocarburos presentes no contienen prácticamente compuestos insaturados (al menos el 95 % en volumen, preferentemente al menos el 98 % en volumen) de los hidrocarburos son parafínicos.

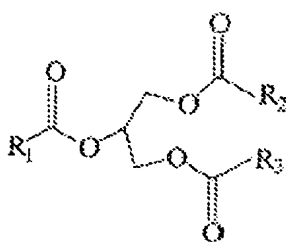
En otra realización preferida, una parte, preferentemente una parte importante de los hidrocarburos es parafinas/alcanos isomerizados (ramificados). En particular, al menos aproximadamente el 15 % en volumen, adecuadamente al menos el 40 % en volumen, ventajosamente al menos el 50 % en volumen, normalmente al menos el 75 % en volumen están ramificados, calculado a partir del volumen total de los hidrocarburos. En la práctica, la proporción de dichas parafinas isomerizadas en la presente composición de hidrocarburos derivados de aceites o grasas biológicas o combinaciones de los mismos puede ser tan alta como del 80 % en volumen o incluso más alta (del 85 al 95 % en volumen). La parte restante de las parafinas normalmente son lineales (no ramificadas).

20 El punto de ebullición de la presente composición de hidrocarburo cae en el intervalo estipulado para las gasolinas. Normalmente se encuentra entre aproximadamente 40 y aproximadamente 220 °C, en particular entre aproximadamente 50 y 200 °C, por ejemplo entre aproximadamente 60 y 150 °C.

25 Los presentes hidrocarburos proceden de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos. En particular, los hidrocarburos se producen a partir de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos por un proceso explicado en más detalle a continuación.

30 El material de alimentación puede comprender o consistir en o consistir esencialmente en diversos aceites y/o grasas procedentes de fuentes biológicas y renovables, por ejemplo, grasas y aceites procedentes de plantas y/o animales y/o pescado y/o insectos y compuestos sus derivados así como aceites y grasas y aceites obtenidos a partir de procesos microbiológicos. Dichos aceites y grasas normalmente comprenden o consisten esencialmente en ácidos grasos C_{10} - C_{24} , sus derivados, tales como ésteres de ácidos grasos así como triglicéridos de ácidos grasos o combinaciones de los mismos. Los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos, tales como ésteres se pueden producir por hidrólisis de dichos aceites y grasas o por sus reacciones de fraccionización o transesterificación de triglicéridos o por procesos microbiológicos que utilizan algas o microbios, tales como levaduras, mohos o bacterias.

La unidad estructural básica de dicho aceite o grasa es un triglicérido, pero normalmente también están comprendidos en el mismo diglicéridos y ácidos grasos libres. Los triglicéridos son un triéster de glicerol con tres moléculas de ácidos grasos, que tiene la estructura presentada en la siguiente fórmula I:



Fórmula I. Estructura de triglicérido

45 En la Fórmula I, R_1 , R_2 y R_3 son cadenas de alquilo. Los ácidos grasos que se encuentran en los triglicéridos naturales son casi exclusivamente ácidos grasos de número par de carbonos. Por lo tanto R_1 , R_2 y R_3 normalmente son grupos alquilo C_5 - C_{23} , principalmente grupos alquilo C_{11-19} y muy habitualmente grupos alquilo C_{15} o C_{17} . R_1 , R_2 y R_3 pueden contener dobles enlaces carbono-carbono. Estas cadenas de alquilo pueden ser saturadas, insaturadas o poliinsaturadas.

50 La grasa natural utilizada en la invención normalmente es una grasa o aceite animal o vegetal (en el presente documento, los aceites se definen como grasas) seleccionada entre: el grupo del ácido láurico-mirístico (C_{12} a C_{14}), incluyendo grasas de la leche, así como aceite de coco, aceite de semilla de palma, aceite de babasú, aceite de manteca de moscatel, aceite de semilla de laurel; del grupo del ácido palmítico (C_{16}), incluyendo grasas de animales terrestres, así como aceite de palma y sebo de stillingia; el grupo del ácido esteárico (C_{18}) incluidas las grasas de animales terrestres, así como manteca de cacao, manteca de karité y sebo de Borneo; el grupo del ácido oleico y linoleico (C_{18} insaturado) que incluye aceites de ballena y de pescado, así como aceite de resina (fracción de ácidos grasos), aceite de colza o de canola, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite

de girasol, aceite de semilla de amapola, aceite de semilla de algodón y aceite de soja; el grupo del ácido linolénico (C_{18} insaturado) que incluye, además, aceite de linaza, aceite de perilla y aceite de cáñamo; el grupo del ácido erúico (C_{22} insaturado) que incluye aceites de ballena y de pescado, así como el aceite de colza y aceite de semilla de mostaza; el grupo del ácido eleosteárico (C_{18} insaturados conjugados), incluidos los aceites de ballena y de pescado, así como aceite de madera de China; y grasas con ácidos grasos sustituidos (ácido ricinoleico, C_{18}), tales como aceite de ricino. Los aceites o grasas adecuados también son los aceites de semillas de *Jatropha*, así como grasas y aceites procedentes de procesos que utilizan microbios, tales como algas, bacterias, levaduras y mohos.

Los derivados de grasas naturales incluyen mono- o diglicéridos de ácidos grasos C_{10} a C_{28} , ácidos grasos C_{10} a C_{28} , anhídridos de ácidos grasos C_{10} a C_{28} , ésteres de ácidos grasos no glicéridos C_{10} a C_{28} , alcoholes grasos C_{10} a C_{28} , aldehídos grasos C_{10} a C_{28} y cetonas grasas C_{10} a C_{28} . Los ácidos grasos C_{10} a C_{28} , sus mono- y diglicéridos, así como sus anhídridos normalmente se preparan por hidrólisis del triglicérido correspondiente. Los ésteres de ácidos grasos no glicéridos C_{10} a C_{28} se preparan principalmente a partir de los triglicéridos por transesterificación. Los alcoholes, aldehídos y cetonas grasos C_{10} a C_{28} se preparan por reducción, por lo general por hidrogenación, de los ácidos grasos correspondientes.

Los derivados de grasas naturales también incluyen cualquiera de las grasas y derivados naturales mencionados anteriormente, cuya cadena de hidrocarburo ha sido modificada, por ejemplo por sustitución, ramificación o saturación.

Las grasas naturales o sus derivados se pueden proporcionar en forma pura o como parte de una fuente de alimentación que contiene otros componentes. Preferentemente, la fuente de alimentación contiene al menos el 20 % en peso, más preferentemente al menos el 30 % en peso, en particular al menos el 40 % en peso, de la grasa natural pura o derivado graso. Los metales contaminantes se pueden eliminar de la fuente de alimentación, por ejemplo, por tratamiento con ácidos minerales. El fósforo que se produce principalmente en forma de fosfátidos se puede eliminar por desgomado, y la cantidad de ácidos grasos libres se puede reducir, por ejemplo, por destilación en seco o arrastre de vapor. Finalmente, la fuente de alimentación se puede blanquear o desodorizar o ambas.

Los triglicéridos también se pueden prehidrogenar con el fin de reducir el contenido de insaturación, azufre y nitrógeno.

Una composición de hidrocarburos para su uso en las presentes composiciones de combustible de gasolina se puede obtener a partir de la fuente de alimentación de grasas biológicas anterior por varios procesos.

Así, en una primera forma de realización, la fuente de alimentación se somete a una etapa de desoxigenación.

En este documento, por "desoxigenación" se entiende la eliminación parcial o completa del oxígeno de las moléculas de triglicéridos, ácidos grasos, análogos de ácidos grasos o sus derivados mencionados anteriormente. La operación de desoxigenación puede implicar, por ejemplo, hidrogenación (reacción con hidrógeno), hidrólisis (reacción con agua), descarbonilación (eliminación de carbonilo como monóxido de carbono) y/o descarboxilación (eliminación de carboxilo como dióxido de carbono).

Los productos de una etapa de desoxigenación comprenden hidrocarburos alifáticos C_9 a C_{28} , preferentemente hidrocarburos alifáticos C_{11} a C_{24} , más preferentemente hidrocarburos alifáticos C_{11} a C_{20} , en particular hidrocarburos alifáticos C_{15} a C_{18} .

De acuerdo con una forma de realización, que se describe con más detalle en el documento WO 2010/043765, cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia, la desoxigenación usando monóxido de carbono como agente reductor incluye una temperatura de 150 a 350 °C y una presión de 0,1 a 150 bar (10 kPa a 15 MPa). Preferentemente, la temperatura se encuentra entre 200 y 300 °C. La presión preferentemente se encuentra entre 1 y 100 bar (100 kPa a 10 MPa). Como catalizador se puede utilizar un complejo de metal o de carbonilo metálico, en el último caso, la presión varía, preferentemente, de 2 a 100 bar (200 kPa a 10 MPa). La desoxigenación normalmente se lleva a cabo en presencia de agua. La cantidad molar de agua utilizada es de +25 % molar con respecto a la cantidad molar de monóxido de carbono utilizada. El monóxido de carbono se utiliza en una cantidad correspondiente a, al menos, la cantidad estequiométrica calculada a partir del contenido de oxígeno de la fuente de alimentación.

Ventajosamente, las condiciones de reacción en la etapa de desoxigenación se seleccionan a fin de mantener la fuente de alimentación y los productos en fase líquida. El tiempo de reacción típico normalmente se encuentra entre 1 y 30 horas.

Los productos de una etapa de desoxigenación son hidrocarburos alifáticos C_9 a C_{28} , preferentemente hidrocarburos alifáticos C_{11} a C_{24} , en particular hidrocarburos alifáticos C_{11} a C_{20} , normalmente hidrocarburos alifáticos C_{15} a C_{18} .

Los hidrocarburos C_9 a C_{28} obtenidos de la desoxigenación normalmente muestran bajas cantidades de insaturación e impurezas de heteroátomos. Dichos hidrocarburos son especialmente adecuados para el hidrocrackeo a fin de

formar hidrocarburos inferiores. Opcionalmente, el hidrocrqueo se lleva a cabo después de una etapa de purificación.

5 En el hidrocrqueo se forman hidrocarburos alifáticos ligeros como la gasolina. Por lo tanto, se prefiere producir hidrocarburos alifáticos C₂ a C₁₄ mediante la etapa de hidrocrqueo, tales como hidrocarburos alifáticos C₂ a C₈, es decir, gasolina ligera.

10 El hidrocrqueo es un proceso de craqueo que utiliza un catalizador, presión de hidrógeno y temperaturas moderadas. El hidrocrqueo se diferencia principalmente del craqueo térmico y catalítico en que su producto contiene relativamente pocas olefinas y compuestos aromáticos. Además, los heteroátomos perjudiciales (S y N) de los compuestos en la etapa de hidrocrqueo son reducidos por el hidrógeno en derivados menos perjudiciales, tales como H₂S y NH₄⁺, u opcionalmente se eliminan. Esto es ventajoso, porque la insaturación puede dar lugar a subproductos no deseados y las impurezas de heteroátomos pueden alterar las reacciones de craqueo reales.

15 Un hidrocarburo alifático C₂ a C₁₄ procedente de una etapa de hidrocrqueo o proporcionado de otro modo preferentemente se isomeriza a fin de refinarlo en un combustible ligero de alta calidad. Cuando se isomeriza un hidrocarburo C₂ a C₁₄ obtenido, por ejemplo, después de las etapas de desoxigenación y de hidrocrqueo descritos previamente, se obtiene un producto que tiene mucho mejor octanaje.

20 La isomerización de los hidrocarburos obtenidos se puede llevar a cabo a una temperatura de entre 100 y 500 °C, preferentemente entre 150 y 400 °C, en particular de 200 a 300 °C. La presión puede estar en el intervalo de 1 y 20 MPa, más preferentemente entre 2 y 15 MPa, en particular entre 2 y 10 MPa.

25 La isomerización de los hidrocarburos se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador a base de un componente de transferencia de hidrógeno y un componente ácido. Ventajosamente, el componente de transferencia de hidrógeno (hidrogenación y/o deshidrogenación) es un metal de transición seleccionado entre los Grupos 5-10 de la Tabla Periódica (IUPAC1990), seleccionado más preferentemente entre Ni, Pd, Pt, Co, Mo y V, y lo más preferentemente es platino. El ácido se selecciona entre alúmina clorada y zeolitas protonadas de 10 y 12 miembros, incluso más preferentemente se selecciona entre zeolitas protonadas PSH-3, beta y MCM-22. Más
30 preferentemente, el componente ácido es mordenita protonada, beta-zeolita protonada o ZSM-12 protonada.

El contenido preferido de metal de transición del catalizador usado en la isomerización es del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso.

35 Con respecto a las etapas combinadas de desoxigenación, hidrocrqueo e isomerización como etapas de procesamiento de una fuente de alimentación que comprende aceites biológicos, grasas y derivados y combinaciones de los mismos se hace referencia a la publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2011/0015459.

40 Basándose en lo anterior, de acuerdo con una realización preferida, los hidrocarburos isomerizados del presente combustible tienen su origen (en particular, se obtienen) en un proceso en el que una fuente de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos se hidrotratan en una etapa de hidrotratamiento y se isomerizan en una etapa de isomerización.

45 En particular, los presentes hidrocarburos isomerizados pueden proceder de una grasa natural o un derivado de la misma por un proceso que implica las etapas de

- proporcionar una grasa natural o un derivado de la misma;
- desoxigenar dicha grasa natural o derivado de la misma para producir un hidrocarburo alifático C₉ a C₂₈;
- 50 – hidrocrquear dicho hidrocarburo alifático C₉ a C₂₈ obtenido de este modo para dar un producto que comprende un hidrocarburo alifático C₂ a C₁₄;
- isomerizar dicho hidrocarburo alifático C₂ a C₁₄ obtenido de este modo en una composición de hidrocarburo alifático isomerizado C₂ a C₁₄, y
- recuperar dicho hidrocarburo isomerizado C₂ a C₁₄.

55 Más arriba, se describe la provisión de un componente de bio-hidrocarburo a partir de aceites biológicos, grasas y derivados y combinaciones de los mismos con referencia particular a un procesamiento dirigido principalmente a la producción de hidrocarburos ligeros, tales como gasolina, a partir de dicha fuente de alimentación. Se debe señalar que también se pueden obtener fracciones de gasolina adecuadas mediante otro proceso. Por ejemplo, se obtiene
60 un producto adecuado del hidroprocesamiento BTL como producto secundario de la corriente de producto principal que comprende diésel renovable.

Un proceso adecuado se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2007/0010682. El proceso para la fabricación de hidrocarburos en el intervalo de diésel comprende las etapas de hidrotratamiento de
65 una alimentación y su isomerización, en el que una alimentación fresca que contiene más del 5 % en peso de ácidos

grasos libres y al menos un agente de dilución se hidrotrata a una temperatura de reacción de 200 a 400 °C en un reactor de hidrotratamiento en presencia de catalizador. La relación del agente de dilución a alimentación fresca normalmente es de 5 a 30:1.

- 5 Al igual que en el caso del proceso descrito anteriormente, los hidrocarburos preferentemente se someten a una isomerización que produce la ramificación de la cadena de hidrocarburo y da lugar a un mejor rendimiento del aceite obtenido como producto a bajas temperaturas. La isomerización produce predominantemente ramificaciones metilo. La severidad de las condiciones de isomerización y la elección del catalizador controlan la cantidad de ramificaciones de metilo formado y la distancia entre sí y, por lo tanto las propiedades en frío de la fracción de biodiésel producida. El producto obtenido de la etapa de hidrotratamiento se isomeriza en condiciones de isomerización con un catalizador de isomerización.

10 En la etapa de isomerización, la presión varía en el intervalo de 20 a 150 bar (2 MPa a 15 MPa), preferentemente en el intervalo de 30 a 100 bar (3 MPa a 10 MPa), y la temperatura varía entre 200 y 500 °C, preferentemente entre 280 y 400 °C.

15 Se pueden utilizar catalizadores de isomerización conocidos en la técnica. Los catalizadores de isomerización adecuados contienen un tamiz molecular y/o un metal seleccionado del Grupo VIII de la Tabla Periódica y/o un vehículo. Preferentemente, el catalizador de isomerización contiene SAPO-11 o SAPO-41 o ZSM-22 o ZSM-23 o ferrierita y Pt, Pd o Ni y Al_2O_3 o SiO_2 . Los catalizadores de isomerización típicos son, por ejemplo, Pt/SAPO-11/ Al_2O_3 , Pt/ZSM-22/ Al_2O_3 , Pt/ZSM-23/ Al_2O_3 y Pt/SAPO-11/ SiO_2 . La mayoría de estos catalizadores requieren la presencia de hidrógeno para reducir la desactivación del catalizador.

20 Por el proceso anterior, se obtiene un producto isomerizado, que es una mezcla de hidrocarburos ramificados y preferentemente parafinas ramificadas con un punto de ebullición en el intervalo de 180 a 350 °C, el intervalo del combustible diésel, y que tienen un átomo de carbono menos que la cadena de ácido graso original. Además también se produce un poco de gasolina que tiene un intervalo de ebullición de aproximadamente 40 a 220 °C, y esa gasolina es adecuada para su uso en la presente invención.

30 Además, la presente invención también proporciona un método para producir una composición combustible de gasolina, que comprende las etapas de

- proporcionar un primer componente de la gasolina;
- proporcionar un segundo componente de gasolina parafínica que comprende hidrocarburos C_2 a C_{14} parafínicos y opcionalmente isomerizados procedentes de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos;
- proporcionar un compuesto oxigenado; y
- mezclar el primer componente de la gasolina, el segundo componente de gasolina y el compuesto oxigenado para producir una composición combustible de gasolina que contiene una concentración de oxígeno no superior al 5 % en peso; y al menos el 14 % de equivalente de energía de dichos hidrocarburos isomerizados C_2 a C_{14} .

45 La etapa de proporcionar un segundo componente de gasolina parafínica comprende preferentemente el hidrotratamiento en una etapa de hidrotratamiento y la isomerización en una etapa de isomerización de una alimentación de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos.

50 Como se ha indicado anteriormente, el presente componente de gasolina derivado de un aceite o grasa biológica natural del tipo indicado anteriormente supone de un 5 a un 20 % en volumen, preferentemente de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 15 % en volumen, del volumen total del combustible; y el compuesto oxigenado correspondientemente del 5 al 25 % en volumen. Juntos, la bio-gasolina y el compuesto oxigenado representan de un 15 a un 40 % en volumen del combustible. La porción restante de combustible, es decir, del 55 al 90 % en volumen, preferentemente del 60 al 85 % en volumen, está formada por gasolina convencional.

55 La gasolina convencional (más arriba "primer" componente de la gasolina) puede ser una mezcla convencional de alcanos, de cadena lineal, ramificada y cíclica (5 a 12 átomos de carbono), tales como heptanos, isooctano y ciclopentano, junto con algunos compuestos aromáticos, tales como acetato de benceno, derivados de fuentes fósiles. La concentración máxima de compuestos aromáticos en la composición final de la gasolina es del 35 % en volumen, y en algunas realizaciones de aproximadamente el 27 al 35 % en volumen.

60 En una realización, los hidrocarburos convencionales son parafinas lineales y cíclicas isomerizadas de bajo contenido de compuestos aromáticos.

Ejemplos

Materiales

- 5 La matriz de combustible incluye 13 biocombustibles y un combustible fósil. Los combustibles de ensayo representaban diferentes contenidos de bioenergía, contenidos de oxígeno y químicas de combustibles (Tabla 1). Los combustibles, excepto el combustible comercial E85, se mezclaron con componentes de refinería de gasolina fósil y biocomponentes de gasolina. Los combustibles fueron analizados por Neste Oil (Porvoo, Finlandia).
- 10 Los biocomponentes utilizados en la mezcla de combustible fueron etanol, isobutanol, n-butanol, ETBE y un componente de bio-hidrocarburo. Un componente de gasolina parafínica, sin oxígeno, sin componentes aromáticos y sin azufre de Neste Oil Renewable se seleccionó para representar bio-hidrocarburos líquidos de diferentes procesos. Este componente de biogasolina es un producto de aceite vegetal tratado con hidrógeno (HVO) fabricado a partir de aceites vegetales y grasas animales utilizando la tecnología de hidrotratamiento NExBTL de Neste Oil. El producto
- 15 principal de la tecnología NExBTL es diésel renovable, pero normalmente se forma gasolina renovable como producto secundario. Con respecto a la tecnología NExBTL, se hace referencia a la Publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2007/0010682.
- 20 La matriz de combustible de ensayo se dividió en dos grupos: combustibles con alto contenido de oxígeno (contenido de oxígeno del 6 al 30 % en p/p) y combustibles con bajo contenido de oxígeno (contenido de oxígeno del 0 al 4 % en p/p). Se analizaron únicamente cinco combustibles que contienen altos niveles de oxígeno con el coche de FFV. La matriz de combustible de bajo nivel de oxígeno contenía nueve combustibles y se analizó utilizando tanto coches convencionales como el coche FFV. La gasolina de hidrocarburo fósil sin oxígeno se utilizó como combustible de referencia en las dos sub-matrices.
- 25 El contenido de bioenergía de los biocombustibles era un parámetro importante en la matriz de combustible. Se calculó la bioenergía como porcentaje de equivalente de energía (% E_{eq}) utilizando los valores de poder calorífico inferior (LHV en MJ/l), que figuran en la Directiva Europea de Energía Renovable 2009/28/CE, tanto para el biocomponente como para gasolina fósil, y las concentraciones de biocomponente analizado para cada mezcla de combustible.
- 30 La energía fósil se sustituyó con un 7 al 56 % de E_{eq} de bioenergía. Se utilizaron tres niveles de sustitución de bioenergía (7, 14 y 21 % E_{eq}). El nivel del 7 % de E_{eq} de bioenergía representa los biocomponentes que se utilizan actualmente, el etanol (10 % en v/v) y el ETBE (22 % en v/v), mientras que el nivel del 14 % de E_{eq} representa alternativas de butanol o de bio-hidrocarburo a concentraciones del 15-17 % en v/v. El nivel más alto de bioenergía, el 21 % de E_{eq} , estaba diseñado para representar alternativas de biocomponentes tanto oxigenados como no oxigenados. El nivel de bioenergía del 21 % de E_{eq} se logró mediante la adición del 15 % en v/v de bio-hidrocarburo no oxigenado (14 % de E_{eq}) al componente oxigenado o puramente por el aumento del contenido de compuestos oxigenados del combustible. El combustible comercial E85 representa el valor más alto de sustitución de bioenergía,
- 35 el 56 % de E_{eq} .
- 40 Cuando se mezclaron combustibles, su contenido de compuestos aromáticos, densidades, contenidos de azufre y presiones de vapor se mantuvieron lo más constante posible. El contenido de compuestos aromáticos de los combustibles de alto contenido de oxígeno era del 16 al 21 % en v/v, mientras que el contenido de compuestos aromáticos de los combustibles de bajo contenido de oxígeno era del 27-35 % en v/v. El contenido de benceno estaba por debajo del 0,5 % en p/p en todos los combustibles. La densidad de todos los combustibles mezclados era de 740 a 756 kg/m³. El contenido de azufre de todos los combustibles estaba por debajo de 10 mg/km.
- 45 La presión de vapor de las gasolinas era de 69 ± 2 kPa, excepto para el combustible comercial E85 (35 kPa). Los números de investigación de octano (RON) estaban dentro del intervalo de medición del método ASTM D2699 con combustibles que contienen bajos niveles de oxígeno, mientras que el valor RON de los combustibles que contienen altos niveles de oxígeno debe considerarse únicamente a título indicativo. Los números de motor de octano (MON) en ambos grupos de combustible eran de 86 a 92 y dentro del intervalo de medición del método ASTM D2700. El E85 (56) era un combustible de calidad comercial, y no se midieron sus números de octano. Por lo general, el E85
- 50 de calidad comercial cumple con la norma sueca SS 155480, con un RON de aproximadamente 104 y un MON de aproximadamente 88.
- 55 Los combustibles se etiquetaron utilizando la abreviatura de biocomponente y el contenido de bioenergía correspondiente de la mezcla. Por ejemplo, el combustible E + eth (19) es una mezcla de etanol (E) y ETBE (eth) con un contenido de bioenergía del 19 % de E_{eq} . Se utilizaron las abreviaturas iB, nB y R para el isobutanol, n-butanol y el componente de gasolina Renovable, respectivamente. Se utilizó el etiquetado E10, E30 y E85 reconocido generalmente para combustibles que contienen etanol que representan aproximadamente el 10, el 30 y el 85 % en v/v de etanol.

Tabla 1. Combustibles de ensayo ^a.

	Bioenergía, % de E _{eq}	Volumen ^b , % en v/v	Oxígeno, % en p/p	LHV MJ/kg
Alto contenido de oxígeno				
E85 (56)	56	85	29,8	28,9
E30 (20)	20	31	11,3	38,2
E + eth (19)	19	39	10,3	38,4
iB + eth (20)	20	36	7,3	40,1
iB (21)	21	25	5,8	40,9
Bajo contenido de oxígeno				
Fósiles (0)	0	0	0,1	43,6
E10 (7)	7	10	3,7	41,4
iB (14)	14	16	3,8	41,6
nB (15)	15	17	4,0	41,5
eth (7)	7	21	3,5	41,5
R (14)	14	15	0,0	43,4
R + E (22)	22	26	4,0	41,4
R + eth (21)	21	35	3,4	41,6
R + iB (28)	28	32	3,8	41,5
^a E = etanol, eth = ETBE, iB = isobutanol, nB = n-butanol, R = componente renovable. El número entre paréntesis indica el contenido de bioenergía del combustible como %E _{eq} . ^b volumen de etanol, i-butanol, n-butanol, ETBE y componente renovable				

El trabajo experimental se llevó a cabo con tres coches: un coche de inyección multi-punto de combustible (MPFI), un coche de inyección directa (FSI) y un coche de FFV. Los coches MPFI y FSI representan coches convencionales, que no son necesariamente compatibles con combustibles que contienen más de aproximadamente el 4 % en p/p de oxígeno (que corresponde a un 11 % en v/v de etanol). Un coche FFV tolera gasolina que contiene un alto nivel de oxígeno, por ejemplo, hasta el 85 % de etanol.

El coche MPFI estaba equipado con un motor DOHC de 16 válvulas que incluye válvulas de sincronización variable (VVT-i) y válvulas de admisión de elevación variable (Valvematic). Estas características permiten el ajuste de la sincronización de las válvulas de admisión y de escape, y el ajuste eficiente del flujo de aire en el motor. Esto mejora la eficiencia de combustión del motor y ayuda a mejorar el consumo de combustible. El coche FSI estaba equipado con un motor de baja cilindrada que combina la inyección directa de gasolina con turbocompresor. Esto mejora la eficiencia de combustión del motor, dando una salida de potencia mucho más alta que la de los motores convencionales, de aspiración natural. El rendimiento del coche FFV se ha optimizado para el combustible que contiene el 85 % de etanol.

Los ensayos se llevaron a cabo con catorce combustibles y tres coches a -7 °C. En general, se llevaron a cabo tres ensayos replicados con cada combinación de combustible y coche. Los combustibles que contienen más del 4,0 % en p/p de oxígeno se analizaron exclusivamente con el coche de FFV. Se excluyeron dos combustibles, eth (7) y Nb (15), de la matriz de ensayo con el coche MPFI.

Métodos

Los ensayos se llevaron a cabo en el laboratorio de ensayo de emisiones de motores y vehículos en VTT, Finlandia. Los coches se pusieron a prueba en un dinamómetro de chasis en una celda de ensayo climática. Todos los equipos utilizados para la medición de las emisiones de gases regulados (dilución y recogida de escape, análisis de concentración, etc.) se ajustan a las especificaciones de la Directiva 70/220/CEE y sus enmiendas (ensayo europeo). Además, se registraron varios parámetros a intervalos de un segundo, por ejemplo, velocidad, monóxido de carbono (CO), hidrocarburos totales (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx). El dinamómetro y el equipo básico que se utiliza para el registro de los parámetros de ensayo se describen en la Tabla 2.

Los ensayos normalizados se llevaron a cabo de acuerdo con el ciclo de conducción europeo de emisiones de escape. En el cálculo de los resultados se utilizaron los verdaderos contenidos de oxígeno y densidades de los combustibles.

Tabla 2. Instalaciones de ensayo para emisiones reguladas

Dinamómetro de chasis	Froude Consine 1,0 m, DC, 100 kW
Muestreador de volumen constante	AVL CVS i60 LD, de tipo Venturi
CO, HC, NO _x , CO ₂	Pierburg AMA 2000, banco triple

Se utiliza un muestreador de alta capacidad para recoger una masa suficiente de partículas (cf. Kokko, J., Rantanen, L., Pentikäinen, J., Honkanen, T., Aakko, P. y Lappi, M., "Reduced Particulate Emissions With Reformulated Gasoline", SAE Technical Paper 2000-01-2017, 2000).

El gas de escape diluido para el análisis de hidrocarburos individuales se recogió en las mismas bolsas Tedlar que se utilizaron para la medición de las emisiones reguladas. El gas de escape diluido se extrajo de las bolsas y se introdujo en el cromatógrafo de gases. Los hidrocarburos C₁ a C₈ de los gases de escape diluidos se sometieron a especiación usando un cromatógrafo de gases HP 5890 Serie II (Al₂O₃, columna de KCl/PLOT). Los hidrocarburos se identificaron por los tiempos de retención, y se analizaron cuantitativamente utilizando un método convencional externo. Los hidrocarburos analizados fueron metano, etano, eteno, propano, propeno, acetileno, isobuteno, 1,3-butadieno, benceno, tolueno, etil benceno y m-, p- y o-xilenos.

Los factores de riesgo para la toxicidad de escape se calcularon por separado para las emisiones reguladas y no reguladas. Los factores de riesgo para las emisiones reguladas se calcularon utilizando la ecuación (1). Los factores de riesgo para las emisiones reguladas se calcularon utilizando los costes externos de las emisiones definidos por la Directiva 2009/33/CE de NMHC, NO_x y PM. Se utilizaron los valores nacionales definidos en Finlandia para las emisiones de CO y HC. En total, los costes externos utilizados en el cálculo fueron los siguientes: CO 29 €/tonelada, HC 62 €/tonelada, NMHC 1000 €/tonelada, NO_x 4400 €/tonelada y PM 87.000 €/tonelada.

$$\text{"Factor de riesgo regulado"} = \sum (F_x * E_x) \quad (1)$$

F = Costes externos de emisión, €/tonelada

E = Emisión de gases de escape, tonelada/km

x = CO, HC, NMHC, NO_x, PM

Los factores de riesgo para las emisiones no reguladas se calcularon utilizando la ecuación (2). Las unidades de factor de riesgo (URF) definidos por la OEHHA ("Technical Support Document for Cancer Potency Factors", Agencia de Protección Ambiental de California. Oficina de Evaluación de Riesgos de Salud Ambiental, mayo de 2009), fueron los siguientes: 17 x 10⁻⁵ para el 1,3-butadieno, 2,9 x 10⁻⁵ para el benceno, 0,6 x 10⁻⁵ para el formaldehído y 0,27 x 10⁻⁵ para el acetaldehído. Las emisiones de material particulado ya se tuvieron en cuenta en la ecuación (1) (URF es de 30 x 10⁻⁵ para PM acuerdo con la OEHHA).

$$\text{"Factor de riesgo no regulado"} = \sum (\text{URF} * c)_x \quad (2)$$

URF = unidad de factor de riesgo (OEHHA, 2009), (µg/m³)⁻¹

c = concentración en el gas de escape, µg/m³

x = formaldehído, acetaldehído, benceno y 1,3-butadieno

Los factores de riesgo para la toxicidad total de escape para cada combustible se calcularon como la suma de los factores normalizados para las emisiones reguladas y no reguladas. Los factores para las emisiones reguladas y no reguladas se normalizaron por separado, por lo que el factor para el combustible fósil (0) es de 1 para cada vehículo. Esto compensa los niveles de emisión de diferentes coches.

En cuanto al cálculo de la emisión de HC para el coche FFV, hay que señalar que las emisiones de hidrocarburos totales se midieron con un detector de ionización de llama (FID). Además de los hidrocarburos, todos los compuestos que contienen carbono, así como los compuestos oxigenados, producen una respuesta con un FID. Este asunto se trata en Sandström-Dahl, C., Erlandsson, L., Gåsste, J. y Lindgren, M., "Measurement Methodologies for Hydrocarbons, Ethanol and Aldehyde Emissions from Ethanol Fuelled Vehicles", SAE Technical Paper 2010-01-1557, 2010.

El modelo de coche FFV analizado requiere una adaptación especial para el combustible. Las instrucciones recibidas del fabricante incluían la conducción en carretera antes del pre-acondicionamiento en un dinamómetro de chasis.

Resultados

Las emisiones reguladas de los vehículos MPFI, FSI y FFV durante el ciclo de ensayo europeo a -7 °C se muestran en las Figuras 1A y 1B. También se presentan los Valores límite Euro 5 para vehículos ligeros. La estabilidad de dos coches se analizó midiendo uno de los combustibles de ensayo al principio y al final del período de medición de dos meses. La estabilidad de los coches era relativamente buena, con solo un cierto incremento en las emisiones de CO

y HC del coche FSI.

En general, las emisiones de CO y HC fueron relativamente bajas para todos los coches cuando se compara con los límites Euro 5 a -7 °C. Las emisiones de CO estaban muy por debajo del límite de 15 g/km a -7 °C. Las emisiones de HC cumplen el valor límite de 1,8 g/km en casos distintos de la combinación de E85 (56)/FFV. Las emisiones de CO y HC procedentes de los tres coches fueron bastante similares, mientras que las emisiones de NOx y PM fueron más diversas. Las emisiones de NOx para todos los automóviles se consideraron relativamente bajas, teniendo en cuenta la temperatura de medición (-7 °C). Los resultados de PM variaban de 3 a 17 mg/km, y dependían del automóvil.

En cuanto a las emisiones no reguladas cabe señalar que el formaldehído, acetaldehído, 1,3-butadieno y el benceno se consideran cancerígenos para los seres humanos por inhalación. Por tanto, el efecto combinado de estas emisiones se evaluó usando cálculos de factores de riesgo como se ha explicado anteriormente en la sección del método.

Los factores de unidades de riesgo de toxicidad, definida por la OEHHA, dan al 1,3-butadieno la unidad de riesgo más alta entre los compuestos no regulados medidos en este estudio. Para el benceno la unidad de riesgo es menor que para el 1,3-butadieno, pero mayor que el de las especies de aldehído. Cuando se tienen en cuenta los niveles de las emisiones de estos compuestos en los gases de escape, el 1,3-butadieno y el benceno se convierten en los compuestos prioritarios en este estudio en la evaluación de los factores de riesgo de emisiones gaseosas no reguladas.

Las emisiones de formaldehído y acetaldehído eran previsiblemente mayores para los combustibles que contienen oxígeno que para el combustible fósil (0). Las mayores emisiones se registraron para el combustible E85 (56), con emisiones de acetaldehído de hasta 98 mg/km y emisiones de formaldehído de 7 mg/km. Con combustibles que contienen bajo contenido de oxígeno, las emisiones de formaldehído estaban por debajo de 2 mg/km y las emisiones de acetaldehído estaban por debajo de 4 mg/km. El nivel de emisiones de formaldehído fue mayor para los combustibles que contienen butanol que para los combustibles que contienen etanol o ETBE. Las emisiones de acetaldehído estaban en su punto más alto con los combustibles que contienen etanol y/o ETBE.

Las emisiones de 1,3-butadieno estaban por debajo de 3,6 mg/km para todos los combustibles y todos los coches. Por lo general, las emisiones de 1,3-butadieno para los biocombustibles son inferiores o al mismo nivel que para el combustible fósil (0), pero con algunas excepciones. Se observaron mayores emisiones de 1,3-butadieno para el iB (14) con el coche MPFI, y el nB (15) con los coches FSI y FFV.

Sin embargo, y esto es importante, cuando se mezcla la misma cantidad de isobutanol como en el combustible iB (14) con hidrocarburo renovable (R + iB (28)), las emisiones de 1,3-butadieno disminuyeron en comparación con el combustible fósil (0) en los tres coches. Como era de esperar, esto también se observó en los cálculos del factor de riesgo de combustible, como se analizará más adelante.

Las Figuras 2A y 2B muestran las emisiones de 1,3-butadieno y benceno en comparación con el combustible fósil no oxigenado durante el ciclo de ensayo europeo a -7 °C; la diferencia se indica en términos absolutos (cambio g/km) entre biocombustibles y combustibles fósiles no oxigenados.

Los resultados indican que la combinación del componente de gasolina renovable con compuestos oxigenados en la gasolina tiene un efecto beneficioso sobre la formación de 1,3-butadieno en motores.

El coche FSI tenía las emisiones de benceno más altas a aproximadamente 20 mg/km. Con los coches MPFI y FFV, las emisiones de benceno estaban por debajo de 10 mg/km, con excepción del combustible E85 (56), lo que resultó en emisiones de benceno de hasta 17 mg/km, independientemente del bajo contenido de benceno del combustible.

Los factores de riesgo de toxicidad de escape se calcularon por separado utilizando las emisiones reguladas y no reguladas. El factor de riesgo basado en la toxicidad de las emisiones no reguladas de gases de escape se evaluó mediante el cálculo de la suma ponderada de las emisiones de 1,3-butadieno, benceno, formaldehído y acetaldehído. El material particulado y las emisiones de NOx eran las emisiones reguladas más importantes que afectan al factor de riesgo no regulado.

La mayoría de los biocombustibles tenían factores de riesgo de toxicidad de escape totales inferiores o similares a los de los combustibles fósiles para todos los coches analizados (Figura 3). Esto se aplica a combustibles que contienen etanol, isobutanol, ETBE y/o componentes renovables.

El factor de riesgo calculado utilizando emisiones reguladas era menos sensible a los cambios de emisión entre los combustibles de lo que lo era el factor de riesgo de toxicidad de emisiones no reguladas. Por lo tanto, solo se observaron diferencias notables en los factores de riesgo con el factor de riesgo no regulado, con algunas excepciones en el factor de riesgo de las emisiones reguladas.

El combustible E85 (56) era claramente más nocivo que la gasolina fósil, con un factor de riesgo de toxicidad de escape total significativamente mayor (3,2 vs. 2,0). Esto se debió principalmente a las emisiones de acetaldehído, benceno y PM. Cuando el contenido de etanol del combustible se redujo del 85 al 30 % en v/v, el factor de riesgo de toxicidad de escape se redujo.

5 Dos combustibles eran mejores que los otros en la disminución de la toxicidad calculada utilizando el factor de riesgo de emisión. Por un lado, el combustible que contiene un componente de gasolina renovable y ETBE (R + eth (21)) tenía un menor factor de riesgo que el de los combustibles fósiles (0,6-7 vs. 1,0) en todos los coches, debido principalmente a las menores emisiones de 1,3-butadieno y benceno. Por otra parte, el combustible de alto
10 contenido de oxígeno E + eth (19) dio como resultado un menor factor de riesgo (0,6 vs. 1,0) en el coche FFV debido principalmente a las bajas emisiones de 1,3-butadieno.

Los resultados muestran que hay muchas opciones para aumentar el contenido de bioenergía de la gasolina hasta en un 30 % sin aumentar el contenido de oxígeno de la gasolina a un nivel más alto del que pueden tolerar los
15 coches de gasolina convencionales. Esto significa que se pueden utilizar varios combustibles con un alto contenido de bioenergía y químicas diferentes con los coches de gasolina convencionales. En la mayoría de los casos, utilizar etanol, isobutanol, n-butanol, ETBE o mezclas de los mismos, junto con componentes de hidrocarburos renovables en la gasolina no afecta de manera significativa o perjudicial a las emisiones de los automóviles convencionales.

20 En realizaciones particularmente preferidas, la combinación de un componente renovable con compuestos oxigenados indicaba una menor toxicidad de escape en comparación con el combustible fósil.

REIVINDICACIONES

1. Combustible de gasolina, que comprende un primer componente de gasolina que es una mezcla convencional de alcanos de cadena lineal, ramificados y cíclicos que tienen de 5 a 12 átomos de carbono, junto con algunos compuestos aromáticos, derivados de fuentes fósiles, y un segundo hidrocarburo parafínico procedente de aceites, grasas o derivados biológicos o combinaciones de los mismos, y compuestos oxigenados, en donde
 - la concentración de los hidrocarburos procedentes de aceites, grasas o derivados biológicos o combinaciones de los mismos oscila del 5 al 20 % en volumen; y
 - los compuestos oxigenados se seleccionan entre
 - etil terc-butil éter (ETBE) presente en una concentración del 7-25 % en volumen, preferentemente de aproximadamente el 15 al 22 % en volumen;
 - en donde el contenido de bioenergía del combustible es al menos el 14 por ciento de equivalente de energía (% de E_{eq}), preferentemente de aproximadamente el 15 al 35 % de E_{eq} , calculándose dicho porcentaje de equivalente de energía sobre la base de los valores caloríficos dados en la Directiva Europea de Energías Renovables 2009/28/CE, y en donde
 - la concentración máxima de compuestos aromáticos en el combustible de gasolina es del 35 % en volumen.
2. El combustible según la reivindicación 1, que comprende
 - hidrocarburos parafínicos procedentes de la hidrogenación de aceites, grasas, o derivados biológicos o combinaciones de los mismos, o
 - hidrocarburos procedentes de la hidrogenación de aceites, grasas o derivados biológicos o combinaciones de los mismos que son parafínicos e isomerizados.
3. El combustible según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la concentración de los hidrocarburos procedentes de aceites, grasas o derivados biológicos o combinaciones de los mismos oscila de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 15 % en volumen.
4. El combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de oxígeno es del 5 % en peso como máximo, preferentemente de aproximadamente el 0,1 al 4,5 % en peso.
5. El combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que
 - los hidrocarburos proceden de la hidrogenación de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos y comprenden hidrocarburos parafínicos C_2 a C_{14} , o,
 - en particular, los hidrocarburos proceden de un proceso en el que una fuente de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos se hidrotratan en una etapa de hidrotratamiento y se isomerizan en una etapa de isomerización.
6. El combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los hidrocarburos proceden de una grasa natural o de un derivado de la misma por un proceso que implica una etapa de desoxigenación de una fuente de alimentación que contiene dicha grasa natural o un derivado de la misma poniendo en contacto la fuente de alimentación con un agente reductor, como monóxido de carbono, para producir un hidrocarburo alifático.
7. El combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los hidrocarburos proceden de una grasa natural o de un derivado de la misma por un proceso que implica una etapa de hidrocrqueo de un producto intermedio que comprende hidrocarburos alifáticos C_9 a C_{28} para dar un producto de hidrocarburos alifáticos C_2 a C_{14} , dichos hidrocarburos alifáticos C_2 a C_{14} obtenidos por hidrocrqueo que opcionalmente se isomerizan para formar una composición de hidrocarburos que comprende hidrocarburos isomerizados C_2 a C_{14} .
8. El combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que los hidrocarburos se obtienen como producto secundario de un proceso en el que se hidrotrata una fuente de alimentación de aceites o grasas biológicos o combinaciones de los mismos, preferentemente a una temperatura de reacción de 200 a 400 °C en presencia de un catalizador.
9. El combustible de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los hidrocarburos proceden de una fuente de alimentación seleccionada entre aceites vegetales, grasas vegetales, grasas animales y aceites animales, y aceite procedente de algas, levadura o moho, y sus mezclas, en particular procedente de grasas de pescado y aceites de pescado, aceite de semilla de colza, aceite de colza, aceite de canola, aceite de resina, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de ricino, aceite de coco, manteca de cerdo, sebo, aceite de tren o grasas contenidas en la leche, grasas recicladas de origen vegetal y animal derivadas de la industria alimentaria, y mezclas de dos o más

de estas materias primas.

10. Un método para producir una composición combustible de gasolina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas de

- 5
 - proporcionar un primer componente de gasolina que es una mezcla convencional de alcanos, de cadena lineal, ramificada y cíclica que tiene de 5 a 12 átomos de carbono, junto con algunos compuestos aromáticos;
 - proporcionar un segundo componente de gasolina parafínica que comprende hidrocarburos parafínicos C₂ a C₁₄ procedentes de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos, opcionalmente
- 10obtenidos después de la hidrogenación de dichos aceites, grasas o combinaciones de los mismos;
- proporcionar un compuesto oxigenado; y
- mezclar el primer componente de la gasolina, el segundo componente de la gasolina y el compuesto oxigenado para producir una composición combustible de gasolina que contiene una concentración de oxígeno no superior al 5 % en peso; y al menos el 14 % de equivalente de energía de dichos hidrocarburos C₂ a C₁₄,
- 15en el que la etapa de proporcionar un segundo componente de gasolina parafínica comprende preferentemente el hidrotratamiento en una etapa de hidrotratamiento y la isomerización en una etapa de isomerización de una fuente de aceites biológicos, grasas naturales o combinaciones de los mismos.

11. Un método para reducir las emisiones de un motor de automóvil de uno o más contaminantes seleccionados del grupo que consiste en diolefinas y benceno en comparación con la combustión de un combustible que contiene componentes derivados solo de fuentes fósiles, que comprende

- a) la introducción en dicho motor de automóvil de una gasolina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o producida por un método según la reivindicación 10;
- 25b) la combustión de la gasolina en dicho motor;
- c) la introducción de al menos algunas de las emisiones de escape resultantes del motor en un convertidor catalítico; y
- d) la descarga de las emisiones del convertidor catalítico a la atmósfera,
- 30en el que el motor del automóvil preferentemente es un motor de inyección de combustible multi-punto (MPFI) o un motor de inyección directa (FSI), capaz de usar de forma consistente un combustible que contiene un máximo del 4 % en masa de oxígeno o menos.

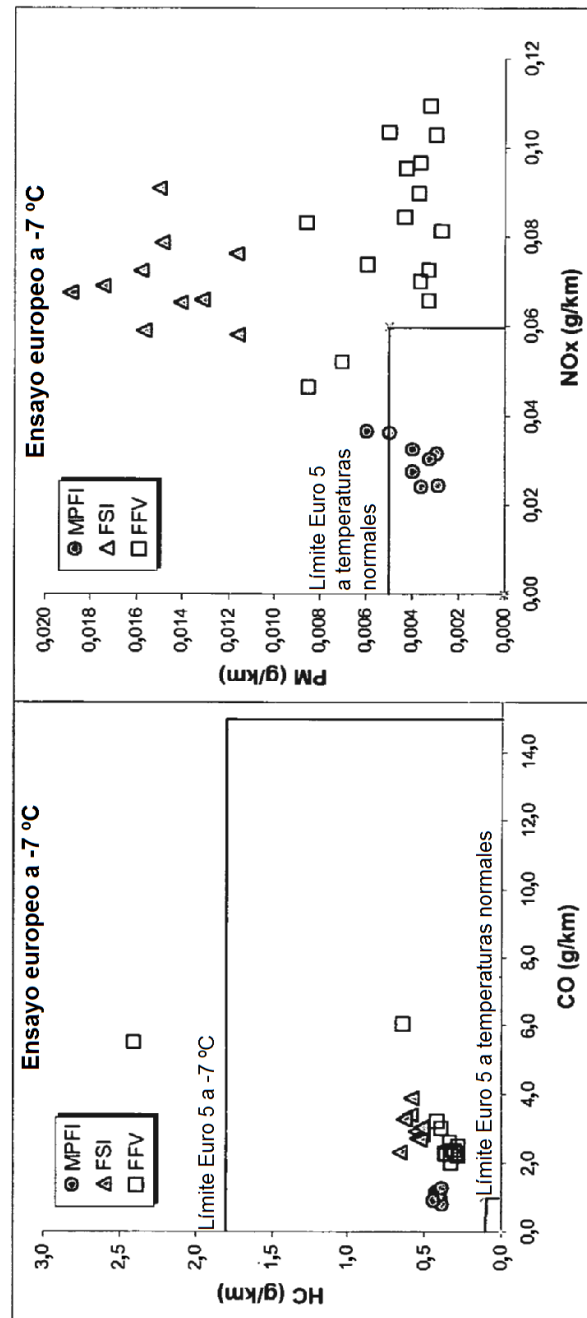
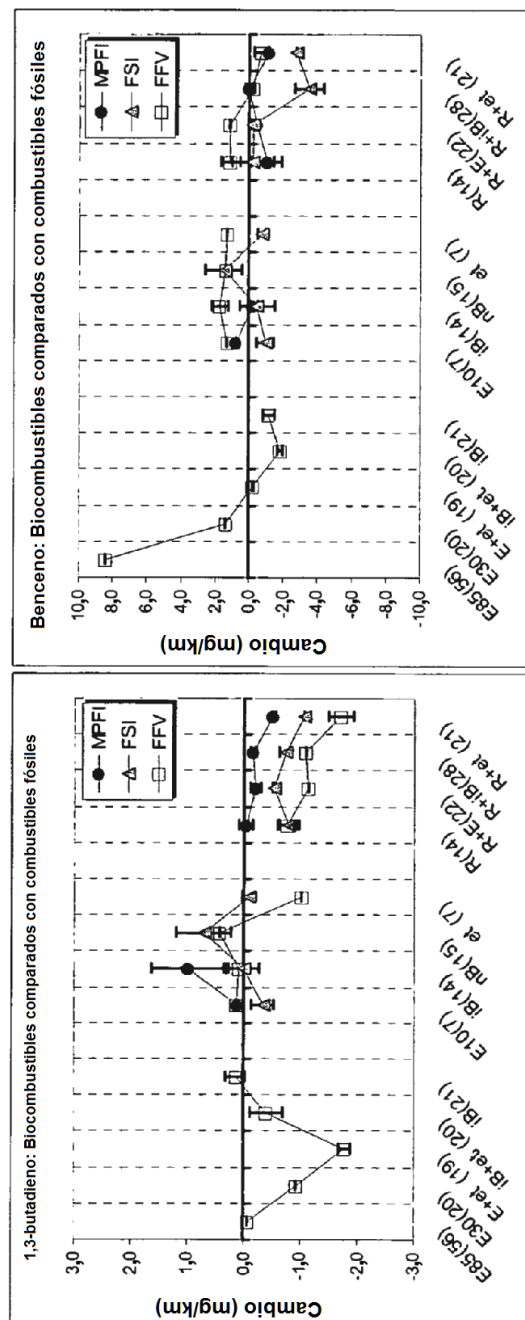


Fig. 1A

Fig. 1B



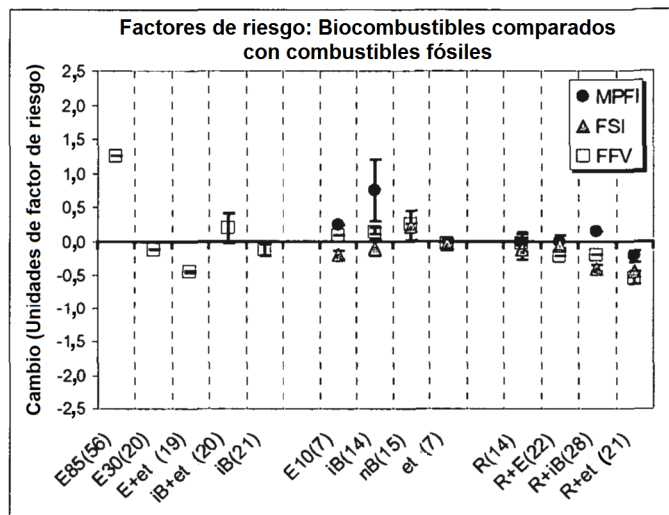


Fig. 3