

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 429**

51 Int. Cl.:

C10L 1/10 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 1/19 (2006.01)

C10L 1/223 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2014 E 14178522 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2868735**

54 Título: **Gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje**

30 Prioridad:

31.10.2013 US 201361898290 P

12.05.2014 US 201461991927 P

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

16.05.2017

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**SHEA, TIMOTHY MICHAEL;
BENNIS, HANANE BELMOKADDEM;
MACKNAY, MICHAEL CLIFFORD y
DAVIES, TREVOR JAMES**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 612 429 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

Gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a combustible de gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje, más particularmente a una gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje que tiene un contenido bajo en oxígeno.

10 **Antecedentes de la invención**

15 Avgas (gasolina de aviación), es un combustible de aviación utilizado en motores de combustión interna de encendido por chispa para propulsar aviones. Avgas se distingue de Mogas (gasolina para motores), que es la gasolina habitual usada en automóviles y algunos aviones ligeros no comerciales. A diferencia de mogas, que lleva formulada desde la década de 1970 para permitir el uso de convertidores catalíticos de 3 vías para reducir la contaminación, avgas contiene tetraetilo de plomo (TEL), una sustancia tóxica no biodegradable utilizada para evitar la detonación del motor (detonación).

20 Los combustibles de gasolina de aviación actualmente contienen el aditivo tetraetilo de plomo (TEL), en cantidades de hasta 0,53 ml/l o 0,56 g/l, que es el límite permitido por la especificación de la gasolina de aviación 100 de bajo contenido en plomo más utilizada (100LL). El plomo es necesario para satisfacer las exigencias de octanaje alto de los motores de pistón de aviación: la especificación 100LL según la norma ASTM D910 exige un número de octano motor (MON) mínimo de 99,6, en contraste con la especificación de la norma EN 228 para la gasolina de motor europea, que establece un MON mínimo de 85 o la gasolina de motor de Estados Unidos, que requiere una calificación de octanaje mínimo para el combustible sin plomo (R + M)/2 de 87.

30 El combustible de aviación es un producto que se ha desarrollado con esmero y se ha sometido a estrictas regulaciones para la aplicación en aeronáutica. Por lo tanto, los combustibles de aviación deben satisfacer características físico-químicas precisas, definidas por las especificaciones internacionales tales como la norma ASTM D910, especificada por la Administración Federal de Aviación (FAA). La gasolina de automoción no es un reemplazo totalmente viable para avgas en muchas aeronaves, debido a que muchos motores de avión de alto rendimiento y/o con turbo requieren combustible de 100 octanos (MON de 99,6) y es necesario realizar modificaciones con el fin de utilizar combustible de octanaje más bajo. La gasolina de automoción puede vaporizarse en las vías combustible y provocar un bloqueo de vapor (una burbuja en la vía) o cavitación de la bomba de combustible, lo que hace que el motor no disponga de combustible. El bloqueo de vapor se produce normalmente en los sistemas de combustible donde una bomba de combustible accionada mecánicamente montada en el motor extrae combustible de un depósito montado a nivel más bajo que la bomba. La presión reducida en la vía puede provocar que los componentes más volátiles de la gasolina de automoción se conviertan rápidamente en vapor, formando burbujas en la vía del combustible e interrumpiendo el flujo de combustible.

40 En la especificación ASTM D910 no se incluye toda la gasolina satisfactoria para motores alternativos de aviación, sino más bien, se definen los siguientes tipos específicos de gasolina de aviación para uso civil: grado 80; grado 91; grade 100; y grado 100LL. El grado 100 y el grado 100LL se consideran gasolina de aviación de alto octanaje para cumplir el requisito de los exigentes motores de aviación modernos. Además del MON, la especificación D910 para Avgas tiene los siguientes requisitos: densidad; destilación (puntos de ebullición inicial y final, combustible evaporado, temperaturas del evaporado T₁₀, T₄₀, T₉₀, T₁₀+T₅₀); recuperación, residuo y pérdida de volumen; presión de vapor; punto de congelación; contenido de azufre; calor neto de combustión; corrosión en tira de cobre; estabilidad a la oxidación (goma potencial y precipitado de plomo), cambio de volumen durante la reacción al agua y conductividad eléctrica. El combustible Avgas normalmente se prueba según sus propiedades utilizando ensayos

50 ASTM:

Número de octano del motor: ASTM D2700

Índice en mezcla pobre de aviación: ASTM D2700

Número de rendimiento (sobrecarga): ASTM D909

55 Contenido en tetraetilo de plomo: ASTM D5059 o ASTM D3341

Color: ASTM D2392

Densidad: ASTM D4052 o ASTM D1298

Destilación: ASTM D86

Presión de vapor: ASTM D5191 o ASTM D323 o ASTM D5190

60 Punto de congelación: ASTM D2386

Azufre: ASTM D2622 o ASTM D1266

Calor neto de combustión (CNC): ASTM D3338 o ASTM D4529 o ASTM D4809

Corrosión en cobre: ASTM D130

Estabilidad a la oxidación-goma potencial: ASTM D873

65 Estabilidad a la oxidación – Precipitado de plomo: ASTM D873

Reacción al agua – cambio de volumen: ASTM D1094

Conductividad eléctrica: ASTM D2624

Los combustibles de aviación deben tener una presión de vapor baja con el fin de evitar problemas de vaporización (bloqueo de vapor) a las bajas presiones que se encuentran en altitud y por razones obvias de seguridad. Pero la presión de vapor debe ser suficientemente alta para asegurar que el motor arranque fácilmente. La presión de vapor Reid (RVP) debe estar en el intervalo de 38kPa a 49kPa. El punto de destilación final debe ser bastante bajo con el fin de limitar las formaciones de depósitos y sus consecuencias perjudiciales (pérdidas de energía, alteración del enfriamiento). Estos combustibles también deben poseer un calor neto de combustión (CNC) suficiente para asegurar un rango adecuado de la aeronave. Por otra parte, dado que los combustibles de aviación se utilizan en motores que proporcionan un buen rendimiento y que con frecuencia operan con una carga alta, es decir, en condiciones próximas a la detonación, se espera que este tipo de combustible tenga una resistencia muy buena a la combustión espontánea.

Por otra parte, para el combustible de aviación se determinan dos características que son comparables a los números de octano: una el MON o número de octano del motor, relativo al funcionamiento con una mezcla ligeramente pobre (potencia de crucero), la otra, el índice de octano. El número rendimiento o PN, relativo al uso con una mezcla claramente más rica (despegue). Con el objetivo de garantizar los requisitos de alto octanaje, en la etapa de producción de combustible de aviación, generalmente se añade un compuesto de plomo orgánico y, más particularmente, tetraetilo de plomo (TEL). Sin el TEL añadido, el MON es típicamente de aproximadamente 91. Como se ha señalado anteriormente en la norma ASTM D910, el combustible de aviación de 100 octanos requiere un número de octano del motor (MON) mínimo de 99,6. El perfil de la destilación de la composición de combustible de aviación sin plomo de alto octanaje debería tener una T10 de 75 °C como máximo, una T40 de 75 °C como mínimo, una T50 de 105 °C como máximo y una T90 de 135 °C como máximo.

El documento US 2013/111805 describe una gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje. Existen diferencias en los componentes y los intervalos de los componentes de la gasolina en comparación con los de la composición de la presente invención.

Al igual que en el caso de los combustibles para vehículos terrestres, las administraciones tienden a reducir el contenido de plomo, o incluso prohibir este aditivo, debido a que es perjudicial para la salud y el medio ambiente. Por lo tanto, la eliminación del plomo de la composición de combustible de aviación se está convirtiendo en un objetivo.

Sumario de la invención

Se ha encontrado que es difícil producir un combustible de aviación sin plomo de alto octanaje que cumpla la mayor parte de la especificación ASTM D910 para el combustible de aviación de alto octanaje. Además del MON de 99,6, también es importante que no repercuta negativamente en el rango de vuelo de la aeronave, la presión de vapor, el perfil de temperaturas y los puntos de congelación que cumplen los requisitos de encendido del motor de la aeronave y el funcionamiento continuo a gran altitud.

De acuerdo con ciertos de sus aspectos, una realización de la presente invención proporciona una composición de combustible de aviación sin plomo que tiene un MON de al menos 99,6, contenido de azufre de menos de 0,05 % en peso, contenido de CHN de al menos 97,2 % en peso, menos de 2,8 % en peso de contenido de oxígeno, una T10 de, como máximo, 75 °C, una T40 de, como mínimo, 75 °C, una T50 de, como máximo, 105 °C, una T90 de, como máximo, 135 °C, un punto de ebullición final de menos de 210 °C, un calor ajustado de combustión de, al menos, 43,5 MJ/kg, una presión de vapor en el intervalo de 38 a 49 kPa, que comprende una mezcla que comprende:

de 15 % en volumen a 40 % en volumen de tolueno que tiene un MON de al menos 107;
 de 2 % en volumen a 10 % en volumen de toluidina;
 de 30 % en volumen a 55 % en volumen de al menos un alquilato o mezcla de alquilato que tiene un intervalo de ebullición inicial de 32 °C a 60 °C y un intervalo de ebullición final de 105 °C a 140 °C, que tiene una T40 de menos de 99 °C, una T50 de menos de 100 °C, una T90 de menos de 110 °C, comprendiendo el alquilato o la mezcla de alquilato isoparafinas de 4 a 9 átomos de carbono, 3-20 % en volumen de isoparafinas C5, 3-15 % en volumen de isoparafinas C7 y 60-90 % en volumen de isoparafinas C8, basado en el alquilato o mezcla de alquilato, y menos de 1 % en volumen de C10+, en base al alquilato o mezcla de alquilato;
 de 4 % en volumen a 10 % en volumen de un acetato de alquilo ramificado que tiene grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 4 a 8 átomos de carbono; y
 de 8 % en volumen a 26 % en volumen de isopentano en una cantidad suficiente para alcanzar una presión de vapor en el intervalo de 38 a 49 kPa;

donde la composición de combustible contiene menos de 1 % en volumen de compuestos aromáticos C8; y donde el calor ajustado de combustión se calcula como sigue:

$$HOC^* = (HOC_v / \text{densidad}) + (\% \text{ incremento del intervalo} / \% \text{ incremento de la carga} + 1)$$

donde HOC^* es el calor ajustado de combustión (MJ/kg), HOC_v es la densidad de energía volumétrica (MJ/l) obtenida de la medición del calor real de combustión, la densidad es la densidad del combustible (g/l), % del incremento del intervalo es el incremento en porcentaje en el rango de aeronaves en comparación con 100 LL (HOC_{LL}) calculado utilizando HOC_v y HOC_{LL} para un volumen de combustible fijo y % del incremento de carga es el correspondiente incremento en porcentaje de la capacidad de la carga debido a la masa del combustible.

Las características y las ventajas de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica.

Descripción detallada de la invención

Los inventores han encontrado que se puede producir un combustible de aviación sin plomo de contenido bajo en oxígeno de alto octanaje que tiene un contenido de oxígeno de menos de 2,8 % en peso basado en la mezcla de combustible de aviación sin plomo que cumple la mayoría de las especificaciones de la norma ASTM D910 para el combustible de aviación de 100 octanos mediante una mezcla que comprende de aproximadamente 15 % en volumen a aproximadamente 40 % en volumen de tolueno con un Mon alto, de aproximadamente 2 % en volumen a aproximadamente 10 % en volumen de toluidina; de aproximadamente 30 % en volumen a aproximadamente 55 % en volumen de al menos un alquilato o mezcla de alquilato que tiene cierta composición y propiedades y de 8 % en volumen a 26 % en volumen de isopentano y de aproximadamente 4 % en volumen a aproximadamente 10 % en volumen de un acetato de alquilo ramificado que tiene grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 4 a 8 átomos de carbono. El combustible de aviación sin plomo de alto octanaje de la invención tiene un MON de al menos 99,6.

Además, la composición del combustible de aviación sin plomo contiene menos de 1 % en volumen, preferentemente menos de 0,5 % en volumen de aromáticos C8. Se ha encontrado que los compuestos aromáticos C8, tales como xileno, pueden tener problemas de compatibilidad de materiales, en particular en las aeronaves más antiguas. Además, se ha encontrado que el combustible de aviación sin plomo que contiene compuestos aromáticos C8 tiende a tener dificultades para cumplir el perfil de temperatura de la especificación D910. En una realización, el combustible de aviación sin plomo es de menos de 0,2 % en volumen de alcoholes. En otra realización, el combustible de aviación sin plomo contiene éteres no cíclicos. En otra realización, el combustible de aviación sin plomo no contiene alcohol de punto de ebullición inferior a 80 °C. Además, la composición de combustible de aviación sin plomo tiene un contenido de benceno entre 0 % en volumen y 5 % en volumen, preferiblemente menos de 1 % en volumen.

Además, en algunas realizaciones, el cambio de volumen del combustible de aviación sin plomo donde se analizó la reacción en agua está dentro de +/- 2 ml, como se define en la norma ASTM D1094.

El combustible sin plomo de alto octanaje no contendrá plomo y, preferiblemente, no contendrá ningún otro equivalente de plomo de refuerzo de octano metálico. Se entiende que el término "sin plomo" contiene menos de 0,01 g/l de plomo. El combustible de aviación sin plomo de alto octanaje tendrá un contenido de azufre de menos de 0,05 % en peso. En algunas realizaciones, es preferente que tenga un contenido de cenizas de menos de 0,0132 g/l (0,05 g/galón) (ASTM D-482).

De acuerdo con la especificación actual de la norma ASTM D910, el NHC debe estar cerca o por encima de 43,5 mJ/kg. El valor del calor neto de combustión se basa en un combustible de aviación de baja densidad actual y no mide con precisión el alcance del vuelo para el combustible para aviones de mayor densidad. Se ha encontrado que para la gasolina de aviación sin plomo que presenta densidades altas, el calor de combustión se puede ajustar para la densidad más alta del combustible para predecir con mayor precisión el rango de vuelo de una aeronave.

Actualmente, existen tres métodos de ensayo de ASTM aprobados para la determinación del calor de combustión dentro de la especificación de la norma ASTM D910. Solo el método de la norma ASTM D4809 da como resultado una determinación real de este valor a través de la combustión del combustible. Los otros métodos (normas ASTM D4529 y ASTM D3338) son cálculos con valores de otras propiedades físicas. Estos métodos se han considerado todos equivalentes dentro de la especificación de la norma ASTM D910.

Actualmente el calor neto de combustión para los combustibles de aviación (o energía específica) se expresa por gravimetría MJ/kg. Las gasolinas de aviación actuales que contienen plomo tienen una densidad relativamente baja en comparación con muchas formulaciones sin plomo alternativas. Los combustibles de mayor densidad tienen un contenido de energía gravimétrica inferior, pero un contenido de energía volumétrica más alto (MJ/l).

El contenido de energía volumétrica más alto permite almacenar mayor energía en un volumen fijo. El espacio puede estar limitado en aeronaves de aviación general y, por tanto, los que tienen una capacidad del depósito de combustible limitada o prefieren volar con los depósitos llenos, pueden lograr una mayor autonomía de vuelo. Sin embargo, cuanto más denso es el combustible, mayor es el aumento de peso del combustible transportado. Esto podría dar lugar a un potencial de compensación de la carga útil sin combustible de la aeronave. Mientras que la relación de estas variables es compleja, las formulaciones de esta realización se han diseñado para satisfacer mejor los requisitos de la gasolina de aviación. Dado que, en parte, la densidad afecta al rango de la aeronave, se ha encontrado que un rango de aeronave más preciso, normalmente calibrado utilizando calor de combustión, se puede

predecir mediante el ajuste de la densidad de la avgas utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{HOC}^* = (\text{HOC}_v / \text{densidad}) + (\% \text{ incremento del intervalo} / \% \text{ incremento de la carga} + 1)$$

5 donde HOC * es el calor ajustado de combustión (MJ/kg), HOC_v es la densidad de energía volumétrica (MJ/l) obtenida de la medición del calor real de combustión, la densidad es la densidad del combustible (g/l), % del incremento del intervalo es el incremento en porcentaje en el rango de aeronaves en comparación con 100 LL (HOC_{LL}) calculado utilizando HOC_v y HOC_{LL} para un volumen de combustible fijo y % del incremento de carga es el correspondiente incremento en porcentaje de la capacidad de la carga debido a la masa del combustible.

10 El calor ajustado de combustión será de al menos 43,5 MJ/kg y tienen una presión de vapor en el intervalo de 38 a 49 kPa. La composición del combustible sin plomo de alto octanaje tendrá, además, un punto de congelación de -58 °C o menos. Además, el punto de ebullición final de la composición de combustible sin plomo de alto octanaje debería ser inferior a 210 °C, preferiblemente como máximo 200 °C medido con una recuperación mayor que 98,5 % medida usando la norma ASTM D-86. Si el nivel de recuperación es bajo, el punto de ebullición final no se puede medir de manera efectiva para la composición (es decir, todavía queda mayor de ebullición residual en lugar de medirse). La composición de combustible de aviación sin plomo de alto octanaje de la invención tiene un contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno (contenido CHN) de al menos 97,2 % en peso, preferiblemente de al menos 97,5 % en peso y menos de 2,8 % en peso, preferiblemente 2,5 % en peso de oxígeno. Convenientemente, el combustible de aviación sin plomo tiene un contenido de compuestos aromáticos medido de acuerdo con la norma ASTM D5134 de más de 15 % en peso a aproximadamente 35 % en peso.

25 Se ha encontrado que el combustible de aviación sin plomo con un contenido bajo de oxígeno de alto octanaje de la invención no solo cumple el valor del MON para el combustible de aviación de 100 octanos, sino que también cumple el punto de congelación y el perfil de temperatura T10 de, como máximo, 75 °C, una T40 de al menos 75 °C, una T50 de, como máximo, 105 °C y una T90 de, como máximo, 135 °C, la presión de vapor, el calor ajustado de combustión y el punto de congelación. Además del MON, es importante cumplir la presión de vapor, el perfil de temperatura y el calor de combustión mínimo ajustado para el encendido de motores de las aeronaves y la puesta en marcha suave del avión a una altitud mayor. Preferiblemente, el valor de la goma potencial es inferior a 6 mg/100 ml.

35 Es difícil cumplir la especificación exigente para el combustible de aviación sin plomo de alto octanaje. Por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2008/0244963 divulga un combustible de aviación sin plomo con un MON mayor que 100, con los componentes principales del combustible hecho de avgas y un componente menor de al menos dos compuestos del grupo de los ésteres de al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico y al menos un mono- o poliol, anhídridos de al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico. Estos compuestos oxigenados tienen un nivel combinado de al menos 15 % v/v, ejemplos típicos de 30 % v/v, cumplen el valor del MON. Sin embargo, estos combustibles no cumplen muchas de las otras especificaciones, tales como el calor de combustión (medido o ajustado) al mismo tiempo, incluyendo incluso el MON en muchos ejemplos. Otro ejemplo, la patente de Estados Unidos n.º 8.313.540 divulga un combustible para turbinas biogénico que comprende mesitileno y al menos un alcano con un MON mayor que 100. Sin embargo, estos combustibles tampoco cumplen muchas de las otras especificaciones, tales como el calor de combustión (medido o ajustado), el perfil de temperatura y la presión de vapor al mismo tiempo.

45 Tolueno

50 El tolueno se produce de forma natural a niveles bajos en el petróleo crudo y normalmente se produce en los procesos de fabricación de gasolina a través de un reformador catalítico, en un craqueador de etileno o haciendo coque a partir de carbón. La separación final, ya sea a través de destilación o extracción con disolvente, se lleva a cabo en uno de los muchos procesos disponibles para la extracción de los aromáticos BTX (benceno, tolueno e isómeros de xileno). El tolueno utilizado en la invención debe ser un grado de tolueno que tiene un MON de al menos 107 y que contiene menos de 1 % en volumen de compuestos aromáticos C8. Además, el componente tolueno tiene, preferiblemente, un contenido de benceno entre 0 % en volumen y 5 % en volumen, preferiblemente menos del 1 % en volumen.

55 Por ejemplo, un reformado de aviación es, generalmente, un corte de hidrocarburos que contiene al menos 70 % en peso, idealmente al menos 85 % en peso de tolueno y también contiene compuestos aromáticos C8 (de 15 a 50 % en peso de etilbenceno, xilenos) y los compuestos aromáticos C9 (de 5 a 25 % en peso propilbenceno, metilbencenos y trimetilbencenos). Dicho reformado tiene un valor típico de MON en el intervalo de 102-106, y se ha encontrado que no es adecuado para su uso en la presente invención.

65 El tolueno está, preferiblemente, presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 15 % en volumen, preferiblemente al menos aproximadamente 18 % en volumen, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 % en volumen a, como máximo, aproximadamente 40 % en volumen, preferiblemente a como máximo aproximadamente 35 % en volumen, más preferiblemente a, como máximo, aproximadamente 30 % en volumen, basado en la composición del combustible de aviación sin plomo.

Toluidina

Existen tres isómeros de toluidina (C₇H₉N), o-toluidina, m-toluidina, y p-toluidina. La toluidina se puede obtener de la reducción de p-nitrotolueno. La toluidina está disponible comercialmente en Aldrich Chemical. Los isómeros meta y para puros son deseables en la avgas sin plomo de alto octanaje, así como combinaciones con anilina, tales como se encuentran en el aceite de anilina para el rojo. La toluidina está, preferiblemente, presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 2 % en volumen, preferiblemente al menos aproximadamente 3 % en volumen, más preferiblemente al menos aproximadamente 4 % en volumen a, como máximo, aproximadamente 10 % en volumen, preferiblemente a como máximo aproximadamente 7 % en volumen, más preferiblemente a, como máximo, aproximadamente 6 % en volumen, basado en la composición del combustible de aviación sin plomo. El componente de amina aromática que incluye toluidina puede estar presente en la composición de combustible en una cantidad de aproximadamente 2 % en volumen a aproximadamente 10 % en volumen del componente de amina aromática. El componente de amina aromática contiene al menos de aproximadamente 2 % en volumen, en base a la composición de combustible de toluidina. El resto del componente de amina aromática puede ser otras aminas aromáticas, tales como anilina.

Alquilato y mezcla de alquilato

El término alquilato típicamente se refiere a parafina de cadena ramificada. La parafina de cadena ramificada típicamente deriva de la reacción de isoparafina con olefina. Se dispone de varios grados de isoparafinas de cadena ramificada y mezclas. El grado se identifica mediante el intervalo del número de átomos de carbono por molécula, el peso molecular promedio de las moléculas y el intervalo del punto de ebullición del alquilato. Se ha encontrado que es deseable un cierto corte de la corriente de alquilato y su mezcla con isoparafinas, tales como isooctano para obtener o proporcionar el combustible de aviación sin plomo de alto octanaje de la invención. Estos alquilatos o mezcla de alquilatos se pueden obtener mediante destilación o tomando un corte de los alquilatos estándar disponibles en la industria. Opcionalmente se mezcla con isooctano. El alquilato o mezcla de alquilato tienen un intervalo del punto de ebullición inicial de aproximadamente 32 °C a aproximadamente 60 °C y un intervalo de ebullición final de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 140 °C, preferiblemente a aproximadamente 135 °C, más preferiblemente a aproximadamente 130 °C, lo más preferiblemente a aproximadamente 125 °C), que tiene una T40 de menos de 99 °C, preferiblemente, como máximo, 98 °C, una T50 de menos de 100 °C, una T90 de menos de 110 °C, preferiblemente, como máximo, 108 °C, comprendiendo el alquilato o mezcla de alquilato isoparafinas de 4 a 9 átomos de carbono, aproximadamente 3-20 % en volumen de isoparafinas C5, basado en el alquilato o mezcla de alquilato, de aproximadamente 3-15 % en volumen de isoparafinas C7, basado en el alquilato o mezcla de alquilato, y aproximadamente 60-90 % en volumen de isoparafinas C8, basado en el alquilato o mezcla de alquilato, y menos de 1 % en volumen de C10+, preferiblemente menos de 0,1 % en volumen, basado en el alquilato o mezcla de alquilato; el alquilato o mezcla de alquilato está presente, preferiblemente, en la mezcla en una cantidad de aproximadamente 30 % en volumen, preferiblemente al menos aproximadamente 39 % en volumen, más preferiblemente al menos aproximadamente 42 % en volumen a, como máximo, aproximadamente 55 % en volumen, preferiblemente a, como máximo, aproximadamente 49 % en volumen, más preferiblemente a, como máximo, aproximadamente 47 % en volumen basado en la composición de combustible de aviación sin plomo.

Isopentano

El isopentano puede estar presente en una cantidad de al menos 8 % en volumen en una cantidad suficiente para alcanzar una presión de vapor en el intervalo de 38 a 49 kPa. El alquilato o mezcla de alquilato también contiene isoparafinas C5, por lo que esta cantidad variará típicamente entre 5 % en volumen y 25 % en volumen, dependiendo del contenido de C5 del alquilato o mezcla de alquilato. El isopentano debe estar presente en una cantidad para alcanzar una presión de vapor en el intervalo de 38 a 49 kPa para cumplir la norma de la aviación. El contenido total de isopentano en la mezcla puede estar en el intervalo de 14 % a 26 % en volumen, preferiblemente en el intervalo de 12 % a 18 % en volumen, basado en la composición de combustible de aviación sin plomo.

Codisolvente

El combustible de aviación sin plomo puede contener un acetato de alquilo ramificado que tiene un grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 4 a 8 átomos de carbono como un codisolvente. El codisolvente adecuado puede ser, por ejemplo, acetato de t-butilo, acetato de iso-butilo, acetato de etilhexilo, acetato de isoamilo y acetato de t-butilamino, o mezclas de los mismos. Los combustibles de aviación sin plomo que contienen aminas aromáticas tienden a tener una naturaleza significativamente más polar que los combustibles tradicionales de base de gasolina de aviación. Como resultado, tienen una mala solubilidad en los combustibles a temperaturas bajas, que pueden aumentar drásticamente los puntos de congelación de los combustibles. Considérese, por ejemplo, un combustible base de gasolina de aviación que comprende 10 % v/v de isopentano, 70 % v/v de alquilato ligero y 20 % v/v de tolueno. Esta mezcla tiene un MON de aproximadamente 90 a 93 y un punto de congelación (ASTM D2386) de menos de -76 °C. La adición de 6 % p/p (aproximadamente 4 % v/v) de la amina aromática (anilina) aumenta el MON a 96,4. Al mismo tiempo, sin embargo, el punto de congelación de la mezcla resultante (de nuevo medido mediante ASTM D2386) aumenta a -12,4 °C. La especificación estándar actual para la gasolina de aviación, como se define en la norma ASTM D910, estipula un punto de congelación máximo de -58 °C. Por lo tanto, la simple sustitución de

TEL con una cantidad relativamente grande de un propulsor de octano aromático alternativo no sería una solución viable para un combustible de gasolina de aviación sin plomo. Se ha encontrado que los acetatos de alquilo de cadena que tienen un grupo alquilo de 4 a 8 átomos de carbono disminuyen dramáticamente el punto de congelación del combustible de aviación sin plomo para cumplir la norma ASTM D910 actual de combustible de aviación.

El acetato de alquilo ramificado está presente en una cantidad de aproximadamente 4 % en volumen, preferiblemente de aproximadamente 8 % en volumen, a aproximadamente 10 % en volumen basado en la composición de combustible de aviación sin plomo. Preferiblemente, el cambio de volumen de la reacción al agua está dentro de +/- 2 ml de combustible de aviación. El cambio de volumen de la reacción al agua es grande para el etanol, lo que hace que el etanol no sea adecuado para la gasolina de aviación.

Mezcla

Para la preparación de la gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje, la mezcla puede estar en cualquier orden, siempre y cuando se mezclen suficientemente. Es preferible mezclar los componentes polares en el tolueno, después, los componentes no polares para completar la mezcla. Por ejemplo, la amina aromática y el codisolvente se mezclan en tolueno, seguidas de isopentano y el componente alquilato (alquilado o mezcla de alquilato).

Con el fin de satisfacer otras necesidades, el combustible de aviación sin plomo de acuerdo con la invención puede contener uno o más aditivos que una persona experta en la técnica puede seleccionar para la adición de aditivos estándar utilizados en el combustible de aviación. Debe mencionarse, pero de manera no limitante, los aditivos tales como antioxidantes, agentes anti-formación de hielo, aditivos antiestáticos, inhibidores de la corrosión, colorantes y sus mezclas.

También se describe un método para hacer funcionar un motor de aeronave y/o de una aeronave dirigida por un motor de este tipo, donde el método implica la introducción en una región de combustión del motor y la formulación de combustible de gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje descrito en el presente documento. El motor de aeronave es, de forma adecuada, un motor de pistón de encendido por chispa. Un motor de aeronave de pistón puede ser, por ejemplo, del tipo en línea, rotatorio, de tipo V, radial u horizontalmente opuesto.

Aunque la invención es susceptible de diversas modificaciones y formas alternativas, las realizaciones específicas de la misma se muestran a modo de ejemplos descritos en el presente documento con detalle. Debe entenderse que no se pretende que la descripción detallada de la misma limite la invención a la forma particular divulgada, pero, por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caigan dentro del alcance de la presente invención como se define en las reivindicaciones adjuntas. La presente invención se ilustrará mediante por la siguiente realización ilustrativa, que se proporciona solo para fines ilustrativos y no debe interpretarse como limitación de la invención reivindicada de ninguna manera.

Realización ilustrativa

Métodos de ensayo

Los siguientes métodos de ensayo se utilizaron para la medición de los combustibles de aviación.

Número de octano del motor: ASTM D2700
 Contenido en tetraetilo de plomo: ASTM D5059
 Densidad: ASTM D4052
 Destilación: ASTM D86
 Presión de vapor: ASTM D323
 Punto de congelación: ASTM D2386
 Azufre: ASTM D2622
 Calor neto de combustión (CNC): ASTM D3338
 Corrosión en cobre: ASTM D130
 Estabilidad a la oxidación-goma potencial: ASTM D873
 Estabilidad a la oxidación – Precipitado de plomo: ASTM D873
 Reacción al agua – cambio de volumen: ASTM D1094
 Análisis detallado de hidrocarburos (ASTM 5134)

Ejemplos 1 – 4

Las composiciones de combustible de aviación de la invención se mezclaron del siguiente modo: El tolueno que tiene un MON de 107 (de VP Racing Fuels Inc.) se mezcló con toluidina (de Chemsol) mientras se mezclaba.

El isoocetano (de Univar NV) y el alquilato de corte estrecho que tiene las propiedades que se muestran en la tabla siguiente (de Shell Nederland Chemie BV) se vertieron en la mezcla sin ningún orden en particular. Después, se

añadió acetato de t-butilo (de Univar NV), seguido de isopentano (de Matheson Tri-Gas, Inc.) para completar la mezcla.

Tabla 1

Propiedades de la mezcla de alquilato de corte estrecho	
IBP (ASTM D86, °C)	39,1
FBP (ASTM D86, °C)	115,1
T40 (ASTM D86, °C)	94,1
T50 (ASTM D86, °C)	98
T90 (ASTM D86, °C)	105,5
% en vol de iso-C5	14,52
% en vol de iso-C7	7,14
% en vol de iso-C8	69,35
% en vol C10+	0

5

Ejemplo 1

Isopentano al 18 % en volumen
 Alquilato de intervalo estrecho al 32 % en volumen
 Tolueno de MON alto al 35 % en volumen
 m-toluidina al 6 % en volumen
 Acetato de t-butilo al 9 5 en volumen

10

Propiedad	
MON	102,5
RVP (kPa)	47,02
Punto de congelación (grados C)	< -60,5
Contenido de plomo (g/gal)	< 0,01
Densidad (g/ml)	0,78
Calor neto de combustión (MJ/kg)	42,968
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	44,77
Contenido de oxígeno (% m)	2,48
Reacción al agua (ml)	0
T10 (grados C)	63,16
T40 (grados C)	99,61
T50 (grados C)	103,16
T90 (grados C)	115,83
FBP (grados C)	160,27

15 **Ejemplo 2**

Isopentano al 18 % en volumen
 Alquilato de intervalo estrecho al 36 % en volumen
 Tolueno de MON alto al 30 % en volumen
 m-toluidina al 6 % en volumen
 Acetato de t-butilo al 10 5 en volumen

20

Propiedad	
MON	102,3
RVP (kPa)	48,68
Punto de congelación (grados C)	< -65,5
Contenido de plomo (g/gal)	< 0,01
Densidad (g/ml)	0,779
Calor neto de combustión (MJ/kg)	43,206
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	45,07
Contenido de oxígeno (% m)	2,76
T10 (grados C)	60,38
T40 (grados C)	97,83
T50 (grados C)	101,94
T90 (grados C)	113,83
FBP (grados C)	160,72

Ejemplo 3

25

- 5 Isopentano al 18 % en volumen
 Alquilato de intervalo estrecho al 41 % en volumen
 Tolueno de MON alto al 25 % en volumen
 m-toluidina al 6 % en volumen
 Acetato de t-butilo al 10,5 en volumen

Propiedad	
MON	102,3
RVP (kPa)	49,2
Punto de congelación (grados C)	< -65,5
Contenido de plomo (g/gal)	<0,01
Densidad (g/ml)	0,77
Calor neto de combustión (MJ/kg)	43,435
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	45,34
Contenido de oxígeno (% m)	2,76
T10 (grados C)	60,6
T40 (grados C)	96
T50 (grados C)	100,9
T90 (grados C)	112,8
FBP (grados C)	154,3

Ejemplo 4

- 10 Isopentano al 18 % en volumen
 Alquilato de intervalo estrecho al 23 % en volumen
 Isooctano al 20 % en volumen
 Tolueno de MON alto al 25 % en volumen
 m-toluidina al 5 % en volumen
 15 Acetato de isobutilo al 9 % en volumen

Propiedad	
MON	101,7
RVP (kPa)	45,85
Punto de congelación (grados C)	< -65,5
Contenido de plomo (g/gal)	<0,01
Densidad (g/ml)	0,76
Calor neto de combustión (MJ/kg)	43,492
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	45,4
Contenido de oxígeno (% m)	2,48
T10 (grados C)	63,2
T40 (grados C)	98,9
T50 (grados C)	102,7
T90 (grados C)	114,2
FBP (grados C)	188,4

Propiedades de una mezcla de alquilato

- 20 Las propiedades de una mezcla de alquilato que contiene 1/2 de alquilato de corte estrecho (que tiene propiedades como se muestra anteriormente y 1/2 de isooctano se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

Propiedades de la mezcla de alquilato	
IBP (ASTM D86, °C)	54,0
FBP (ASTM D86, °C)	117,5
T40 (ASTM D86, °C)	97,5
T50 (ASTM D86, °C)	99,0
T90 (ASTM D86, °C)	102,5
% en vol de iso-C5	5,17
% en vol de iso-C7	3,60
% en vol de iso-C8	86,83
% en vol C10+	0,1

- 25 Ejemplos comparativos A-I

Ejemplos comparativos A y B

5 Se proporcionan las propiedades de una gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje que utiliza grandes cantidades de materiales oxigenados como se describe en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2008/0244963 como mezcla X4 y mezcla X7. El reformado contenía 14 % en volumen de benceno, 39 % en volumen de tolueno y 47 % en volumen de xileno.

Ejemplo comparativo A Mezcla X4	% Vol	Ejemplo comparativo B Mezcla X7	% Vol
Isopentano	12,25	Isopentano	12,25
Alquilato de aviación	43,5	Alquilato de aviación	43,5
Reformado	14	Reformado	14
Carbonato de dietilo	15	Carbonato de dietilo	8
m-toluidina	3	m-toluidina	2
MIBK	12,46	MIBK	10
		fenatol	10

Propiedad	Mezcla X4	Mezcla X7
MON	100,4	99,3
RVP (kPa)	35,6	40,3
Punto de congelación (grados C)	-51,0	-70,0
Contenido de plomo (g/gal)	< 0,01	< 0,01
Densidad (g/ml)	0,778	0,781
Calor neto de combustión (MJ/kg)	38,017	39,164
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	38,47	39,98
Contenido de oxígeno (% m)	8,09	6,16
T10 (grados C)	73,5	73
T40 (grados C)	102,5	104
T50 (grados C)	106	108
T90 (grados C)	125,5	152,5
FBP (grados C)	198	183

10 La dificultad en el cumplimiento de muchas de las especificaciones de la norma ASTM D-910 es clara dados estos resultados. Tal enfoque al desarrollo de una gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje generalmente resulta en gotas inaceptables en el valor del calor de combustión (> 10 % por debajo de la especificación de la norma ASTM D910) y el punto de ebullición final. Incluso después de ajustar para la mayor densidad de estos combustibles, el calor de combustión ajustado se mantiene demasiado bajo.

15 Ejemplos comparativos C y D

20 Una gasolina de aviación sin plomo de alto octanaje que utiliza grandes cantidades de mesitileno como se describe como Swift 702 en la patente de Estados Unidos n.º 8313540 se proporciona como Ejemplo Comparativo C. Una gasolina sin plomo de alto octanaje tal como se describe en el Ejemplo 5 de la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos n.º US20080134571 y US20120080000 se proporcionan como el ejemplo comparativo D.

Ejemplo comparativo C	% Vol	Ejemplo comparativo D	% Vol
Isopentano	17	Isopentano	3,5
Mesitileno	83	Isooctano	45,5
		tolueno	23
		xilenos	21
		m-toluidina	7

Propiedad	Ejemplo comparativo C	Ejemplo comparativo D
MON	105	102
RVP (kPa)	35,16	18,20
Punto de congelación (grados C)	-20,5	<-65,5
Contenido de plomo (g/gal)	< 0,01	< 0,01
Densidad (g/ml)	0,830	0,792
Calor neto de combustión (MJ/kg)	41,27	42,22
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	42,87	43,88
T10 (grados C)	74,2	100,5
T40 (grados C)	161,3	107,8
T50 (grados C)	161,3	110,1
T90 (grados C)	161,3	145,2
FBP (grados C)	166,8	197,8

ES 2 612 429 T3

Como puede verse a partir de las propiedades, el punto de congelación es demasiado alta para el Ejemplo Comparativo C y el RVP es demasiado bajo para los Ejemplos Comparativos D.

Ejemplos comparativos E-I

5 Otros ejemplos comparativos donde se variaron los componentes se proporcionan a continuación. Como se puede ver a partir de los ejemplos anteriores y siguientes, la variación en la composición dio lugar a, al menos, uno de MON demasiado bajo, siendo el RVP demasiado alto o bajo, siendo el punto de congelación demasiado alto o

10 siendo el calor de combustión demasiado bajo.

Ejemplo comparativo E	% Vol	Ejemplo comparativo F	% Vol
Isopentano	10	Isopentano	15
Alquilato de aviación	60	isooctano	60
m-xileno	30	tolueno	25

Propiedad	Ejemplo comparativo E	Ejemplo comparativo F
MON	93,6	95,4
RVP (kPa)	40	36,2
Punto de congelación (grados C)	< -80	< -80
Contenido de plomo (g/gal)	< 0,01	< 0,01
Calor neto de combustión (MJ/kg)	43,11	43,27
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	44,70	44,83
T10 (grados C)	68,4	76,4
T40 (grados C)	106,8	98,7
T50 (grados C)	112	99,7
T90 (grados C)	134,5	101,3
FBP (grados C)	137,1	115,7

Ejemplo comparativo G	% Vol	Ejemplo comparativo H	% Vol
Isopentano	15	Isopentano	10
Isooctano	75	Alquilato de aviación	69
Tolueno	10	tolueno	15
		m-toluidina	6

Propiedad	Ejemplo comparativo G	Ejemplo comparativo H
MON	96	100,8
RVP (kPa)	36,9	44,8
Punto de congelación (grados C)	< -80	-28,5
Contenido de plomo (g/gal)	< 0,01	< 0,01
Calor neto de combustión (MJ/kg)	44,01	43,53
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	45,49	45,33
T10 (grados C)	75,3	65
T40 (grados C)	97,1	96,3
T50 (grados C)	98,4	100,6
T90 (grados C)	99,1	112,9
FBP (grados C)	111,3	197,4

Ejemplo comparativo I	% Vol
Isopentano	15
Alquilato de intervalo estrecho	24
Isooctano	25
Tolueno	25
Anilina	6
2-etil hexanol	5

15

Propiedad	Ejemplo comparativo I
MON	100,9
RVP (kPa)	43,02
Punto de congelación (grados C)	-27,5
Contenido de plomo (g/gal)	<0,01
Densidad (g/ml)	0,756
Calor neto de combustión (MJ/kg)	42,91
Calor neto de combustión ajustado (MJ/kg)	44,59
T10 (grados C)	68,9
T40 (grados C)	101,1

ES 2 612 429 T3

Propiedad	Ejemplo comparativo I
T50 (grados C)	103,4
T90 (grados C)	149,1
FBP (grados C)	178,3

REIVINDICACIONES

1. Una composición de combustible de aviación sin plomo que tiene un MON de al menos 99,6, un contenido de azufre de menos de 0,05 % en peso, un contenido de CHN de al menos 97,2 % en peso, menos de 2,8 % en peso de contenido de oxígeno, una T10 de, como máximo, 75 °C, una T40 de, como mínimo, 75 °C, una T50 de, como máximo, 105 °C, una T90 de, como máximo, 135 °C, un punto de ebullición final de menos de 210 °C, un calor ajustado de combustión de, al menos, 43,5 MJ/kg, una presión de vapor en el intervalo de 38 a 49 kPa, que comprende:
- 5
- 10 de 15 % en volumen a 40 % en volumen de tolueno que tiene un MON de al menos 107;
de 2 % en volumen a 10 % en volumen de toluidina;
de 30 % en volumen a 55 % en volumen de al menos un alquilato o mezcla de alquilato que tiene un intervalo de ebullición inicial de 32 °C a 60 °C y un intervalo de ebullición final de 105 °C a 140 °C, que tiene una T40 de menos de 99 °C, una T50 de menos de 100 °C, una T90 de menos de 110 °C, comprendiendo el alquilato o la
- 15 mezcla de alquilato isoparafinas de 4 a 9 átomos de carbono, 3-20 % en volumen de isoparafinas C5, 3-15 % en volumen de isoparafinas C7 y 60-90 % en volumen de isoparafinas C8, basado en el alquilato o mezcla de alquilato, y menos de 1 % en volumen de C10+, en base al alquilato o mezcla de alquilato;
de 4 % en volumen a 10 % en volumen de un acetato de alquilo ramificado que tiene grupo alquilo de cadena ramificada que tiene de 4 a 8 átomos de carbono; y
- 20 de 8 % en volumen a 26 % en volumen de isopentano en una cantidad suficiente para alcanzar una presión de vapor en el intervalo de 38 a 49 kPa;
- donde la composición de combustible contiene menos de 1 % en volumen de compuestos aromáticos C8; y
donde el calor ajustado de combustión se calcula como sigue:
- 25
- $$\text{HOC}^* = (\text{HOC}_v / \text{densidad}) + (\% \text{ incremento del intervalo} / \% \text{ incremento de la carga} + 1)$$
- donde HOC* es el calor ajustado de combustión (MJ/kg), HOC_v es la densidad de energía volumétrica (MJ/l) obtenida de la medición del calor real de combustión, la densidad es la densidad del combustible (g/l), % del
- 30 incremento del intervalo es el incremento en porcentaje en el rango de aeronaves en comparación con 100 LL (HOC_{LL}) calculado utilizando HOC_v y HOC_{LL} para un volumen de combustible fijo y un % del incremento de carga es el correspondiente incremento en porcentaje de la capacidad de la carga debido a la masa del combustible.
2. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con la reivindicación 1, donde el contenido total de isopentano es de 14 % en volumen a 26 % en volumen.
- 35
3. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que tiene una goma potencial de menos de 6 mg/100 ml.
- 40
4. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde menos de 0,2 % en volumen de alcanoles y éteres están presentes.
5. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un aditivo de combustible de aviación.
- 45
6. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el punto de congelación es inferior a -58 °C.
7. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde no hay presente ningún alcohol de cadena lineal ni ningún éter no cíclico.
- 50
8. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el punto de ebullición final es de, como máximo, 200 °C.
9. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el alquilato o mezcla de alquilato tienen un contenido de C10+ de menos de 0,1 % en volumen basado en el alquilato o mezcla de alquilato.
- 55
10. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además anilina.
- 60
11. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que tiene reacción al agua dentro de +/-2 ml como se define en la norma ASTM D1094.
12. Una composición de combustible de aviación sin plomo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde el acetato de alquilo ramificado se selecciona del grupo que consiste en acetato de t-butilo, acetato de iso-

butilo, acetato de etilhexilo, acetato de iso-amilo, acetato de t-butilamilo y mezclas de los mismos.