

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 453**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.12.2008 PCT/EP2008/067809**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2009 WO09083466**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008 E 08867287 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2231831**

54 Título: **Composiciones de combustible líquido**

30 Prioridad:

02.01.2008 EP 08100029

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

06.06.2018

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR THE HAGUE, NL**

72 Inventor/es:

**CLARK, RICHARD HUGH;
ORLEBAR, CAROLINE NICOLA;
PRICE, RICHARD JOHN y
WARDLE, ROBERT WILFRED MATTHEWS**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 671 453 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 combustible líquido

Campo de la invención

5 La presente invención proporciona una composición de combustible líquido adecuada para uso en un motor de combustión interna de ignición por chispa (SI).

Antecedentes de la invención

10 El documento GB 2433265 A (DEREK LOWE) describe un combustible con baja toxicidad para motores de cuatro tiempos, en el que el combustible incluye 80-99 % de etanol y 1-20 % de fracciones de hidrocarburos volátiles que son solubles en etanol. Las fracciones de hidrocarburos volátiles se describen como seleccionadas ventajosamente del grupo que comprende pentano, iso-pentano, butano, iso-butano, propano y combinaciones de estos.

15 El documento WO 2004/050803 A1 (GREG BINIONS) describe una composición de combustible líquido que comprende 10-80 % en volumen de un primer componente que comprende al menos dos compuestos no hidrocarburos orgánicos alifáticos; 20-65 % en volumen de un segundo componente que comprende al menos un hidrocarburo y que tiene un contenido aromático de menos del 15 % en volumen del segundo componente total; 1-35 % en volumen de un tercer componente que comprende un oxigenato; 0,01 a 20 % en volumen de agua, en el que al menos un compuesto en la composición de combustible es miscible tanto con agua como con hidrocarburos para proporcionar una composición de una única fase. Se describen compuestos preferidos para uso en el primer componente que incluyen etil alcohol, propil alcohol, butil alcohol, octil alcohol, butanona, metil isobutil cetona, acetato de etilo, isopropil alcohol e isobutil alcohol. Se describen naftas ligeras y algunos tipos de gasolina como adecuadas para el segundo componente y también se describen hidrocarburos saturados o insaturados de cadena lineal cuyo número de átomos de carbono es 9 o menor que pueden usarse en lugar de todo o una parte de una nafta poco aromática para el segundo componente. Se describe que los éteres que generalmente tienen al menos dos grupos hidrocarburo teniendo cada uno siete, preferiblemente seis, o menos átomos de carbono en la cadena de hidrocarburo, son compuestos adecuados para el tercer componente, con metilciclopentadienil tricarbonyl manganeso (MMT), metil butil terciario éter (MTBE), amil terciario metil éter (TAME), etil butil terciario éter (ETBE) y dibutil éter descritos como éteres preferidos.

20 El documento WO 2004/055134 A2 (ALAN EASTMAN ET AL.) describe un combustible combustible que comprende:

(A) un componente alcohol en el intervalo de aproximadamente 55 % a aproximadamente 70 % en peso;

(B) un componente nafta en el intervalo de aproximadamente 30 % a aproximadamente 45 % en peso.

30 El documento WO 2004/055134 A2 afirma "El término nafta (o gasolina), tal y como se usa en la presente memoria, puede referirse a composiciones de hidrocarburos. Estas composiciones de hidrocarburos incluyen mezclas de hidrocarburos con un intervalo de ebullición a presión atmosférica de aproximadamente 40-205°C (100-400°F) y pueden estar comprendidas por alcanos, olefinas, naftalenos, aromáticos, etc."

35 El documento WO 2006/031319 A2 (CONOCOPHILIPS) describe el uso de nafta de Fischer-Tropsch como un desnaturalizante, en particular, como un desnaturalizante para etanol. El etanol desnaturalizado del documento WO 2006/031319 A2 puede mezclarse entonces con gasolina para proporcionar una composición de combustible. En los ejemplos del documento WO 2006/031319 A2, el ejemplo 2 combina aproximadamente 19,0 litros (5,0 galones) de etanol al 100% en volumen (200 proof) con aproximadamente 0,38 litros (0,1 galones) de nafta de Fischer-Tropsch para formar un alcohol desnaturalizado. El alcohol desnaturalizado del ejemplo 2 se mezcla entonces con aproximadamente 193,0 litros (51,0 galones) de gasolina; la gasolina resultante es adecuada para uso en automóviles.

40 En ningún lugar de los documentos GB 2433265 A, WO 2004/050803 A1 o WO 2004/055134 A2 se describe el uso de nafta derivada de Fischer-Tropsch en composiciones de combustible.

45 El documento WO 94/04476 A describe un proceso para la preparación de nafta derivada de Fischer-Tropsch adecuada para la producción de gasolina por la adición de éteres o alcoholes para llevar el contenido de oxígeno hasta un mínimo del 2 %. Se afirma que el RON de dicha nafta es del orden de 90.

50 Las propiedades de destilación de los componentes de nafta derivada de Fischer-Tropsch son comparables a las de la gasolina. A pesar de esto, los componentes de nafta derivada de Fischer-Tropsch no se han considerado generalmente adecuados para uso directamente en composiciones de combustible gasolina debido a que sus números de octanos son demasiado bajos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que determinadas composiciones de combustible líquido que comprenden nafta derivada de Fischer-Tropsch y alcohol tienen, sorprendentemente, altos números de octanos y son adecuadas para uso en un motor de combustión interna, en particular, en un motor de combustión interna de ignición por chispa.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona una composición de combustible líquido adecuada para uso en un motor de combustión interna, como se define en la reivindicación 1.

5 La presente invención también proporciona un proceso para preparar una composición de combustible líquido, como se define en la reivindicación 9.

La presente invención proporciona además un método para operar un motor de combustión interna, método que se define en la reivindicación 10.

Descripción Detallada de la invención

La composición de combustible líquido que proporciona la presente invención comprende:

- 10 (a) de 50 a 90% v/v de un alcohol C₁-C₄;
- (b) de 10 a 50% v/v de una nafta derivada de Fischer-Tropsch que tiene un Número de Octano de Investigación, como se mide por ASTM D2699 y un Número de Octano del Motor, como se mide por ASTM D2700 siendo independientemente como máximo 60; y, opcionalmente
- 15 (c) hasta 10% v/v de un componente hidrocarburo C₃-C₆; en el que la composición de combustible tiene un Número de Octano de Investigación, como se mide por ASTM D2699 en el intervalo de 80 a 120 y un Número de Octano del Motor, como se mide por ASTM D2700 en el intervalo de 65 a 110.

20 El alcohol C₁-C₄ puede ser cualquier alcohol monohídrico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o mezcla de estos; preferiblemente, el alcohol C₁-C₄ puede ser cualquier alcohol monohídrico completamente saturado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono o mezcla de estos. El alcohol C₁-C₄ puede ser un alcohol primario, secundario o terciario, o mezcla de estos; preferiblemente, el alcohol C₁-C₄ es un alcohol primario o secundario, o mezcla de estos; más preferiblemente, el alcohol C₁-C₄ es un alcohol primario o mezcla de alcoholes primarios; incluso más preferiblemente, el alcohol C₁-C₄ es un alcohol primario lineal o mezcla de alcoholes primarios lineales.

El alcohol C₁-C₄ puede derivar de cualquier fuente natural o sintética conocida. Convenientemente, el alcohol C₁-C₄ puede derivar de una fuente natural, por ejemplo, por fermentación de biomasa.

25 Convenientemente, al menos el 50 % v/v del alcohol C₁-C₄ es etanol, preferiblemente al menos el 80 % v/v del alcohol C₁-C₄ es etanol, más preferiblemente al menos el 90% v/v del alcohol C₁-C₄ es etanol, incluso más preferiblemente al menos el 95 % v/v, al menos el 98 % v/v o incluso al menos el 99 % v/v del alcohol C₁-C₄ es etanol y lo más preferiblemente el alcohol C₁-C₄ es etanol.

30 La concentración del alcohol C₁-C₄ en la composición de combustible líquido está en el intervalo de 50 a 90 % v/v. Preferiblemente, la concentración del alcohol C₁-C₄ en la composición de combustible líquido se corresponde con una combinación de uno de los parámetros (i) a (v) y uno de los parámetros (vi) a (ix) siguientes:-

- (i) al menos 60 % v/v,
 - (ii) al menos 65 % v/v,
 - (iii) al menos 68 % v/v,
 - 35 (iv) al menos 69 % v/v,
 - (v) al menos 70 % v/v,
- siendo progresivamente más preferidas las características (i), (ii), (iii), (iv) y (v); y
- (vi) hasta 90 % v/v,
 - (vii) hasta 89 % v/v,
 - 40 (viii) hasta 88 % v/v,
 - (ix) hasta 87 % v/v,
 - (x) hasta 85 % v/v,
- siendo progresivamente más preferidas las características (vi), (vii), (viii), (ix) y (x).

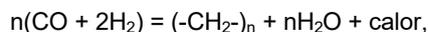
Los ejemplos de combinaciones específicas de las características anteriores son (i) y (vi), (i) y (vii), (i) y (viii), (i) y (ix), (i) y (x), (ii) y (vi), (ii) y (vii), (ii) y (viii), (ii) y (ix), (ii) y (x), (iii) y (vi), (iii) y (vii), (iii) y (viii), (iii) y (ix), (iii) y (x), (iv) y (vi), (iv) y (vii), (iv) y (viii), (iv) y (ix), (iv) y (x), (v) y (vi), (v) y (vii), (v) y (viii), (v) y (ix) y (v) y (x).

5 Si el alcohol C₁-C₄ comprende un desnaturalizante, la concentración de alcohol C₁-C₄ en la composición de combustible líquido de la presente invención se basa en la concentración del alcohol C₁-C₄ excluyendo el desnaturalizante. Si el alcohol C₁-C₄ comprende cantidades menores de agua, la concentración de alcohol C₁-C₄ en la composición de combustible líquido de la presente invención se basa en la concentración del alcohol C₁-C₄ excluyendo el agua.

10 Además del alcohol C₁-C₄, la composición de combustible líquido de la presente invención contiene una nafta derivada del producto de un proceso de síntesis de Fischer-Tropsch (una "nafta derivada de Fischer-Tropsch").

Por "derivada de Fischer-Tropsch" se quiere decir que la nafta es, o deriva de, un producto de un proceso de síntesis de Fischer-Tropsch (o proceso de condensación de Fischer-Tropsch). Una nafta derivada de Fischer-Tropsch también puede referirse como una nafta GTL (Gas a Líquido).

15 La reacción de Fischer-Tropsch convierte monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) en hidrocarburos de cadena más larga, habitualmente parafínicos;



en presencia de un catalizador apropiado y, típicamente, a temperaturas elevadas (p. ej., 125 a 300°C, preferiblemente, 175 a 250°C) y/o presiones elevadas (p. ej., 5 a 100 bares, preferiblemente, 12 a 50 bares). Si se desea, pueden emplearse relaciones de hidrógeno:monóxido de carbono distintas de 2:1.

20 El monóxido de carbono y el hidrógeno pueden derivar ellos mismos de fuentes orgánicas o inorgánicas, naturales o sintéticas, típicamente bien de gas natural o de metano derivado orgánicamente. Los gases que se convierten en gas de síntesis, que se convierten entonces en componentes de combustible líquido usando la síntesis de Fischer-Tropsch pueden incluir, en general, gas natural (metano), LPG (p. ej., propano o butano), "condensados" tales como etano y productos gaseosos derivados de carbón, biomasa y otros hidrocarburos.

25 La nafta derivada de Fischer-Tropsch puede obtenerse directamente de la reacción de Fischer-Tropsch o derivar indirectamente de la reacción de Fischer-Tropsch, por ejemplo, por fraccionamiento de los productos de la síntesis de Fischer-Tropsch y/o por hidrotratamiento de los productos de la síntesis de Fischer-Tropsch. El hidrotratamiento puede implicar hidrocrackeo para ajustar el intervalo de ebullición (véanse, p. ej., los documentos GB-B-2077289 y EP-A-0147873) y/o hidroisomerización que puede mejorar las propiedades de flujo en frío mediante el incremento de la proporción de parafinas ramificadas. EP-A-0583836 describe un proceso de hidrotratamiento de dos etapas en el que un producto de la síntesis de Fischer-Tropsch se somete en primer lugar a hidroconversión en condiciones tales que no experimenta sustancialmente isomerización o hidrocrackeo (esto hidrogena los componentes olefínicos y que contienen oxígeno) y después al menos parte del producto resultante se hidroconvierte en condiciones tales que se producen hidrocrackeo e isomerización para rendir un combustible de hidrocarburo sustancialmente parafínico.

30

35 La o las fracciones deseadas pueden aislarse posteriormente, por ejemplo, por destilación.

Pueden emplearse otros tratamientos posteriores a la síntesis, tales como polimerización, alquilación, destilación, craqueo-descarboxilación, isomerización e hidroconformado, para modificar las propiedades de los productos de la condensación de Fischer-Tropsch, como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-4125566 y US-A-4478955.

40 Los catalizadores típicos para la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos parafínicos comprenden, como el componente catalíticamente activo, un metal del Grupo VIII de la tabla periódica, en particular, rutenio, hierro, cobalto o níquel. Dichos catalizadores adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0583836 (páginas 3 y 4).

45 Un ejemplo de un proceso basado en Fischer-Tropsch es la SMDS (Síntesis de Destilados Medios Shell) descrita por van der Burgt et al en "The Shell Middle Distillate Synthesis Process", artículo presentado en el 5th Synfuels Worldwide Symposium, Washington DC, noviembre de 1985 (véase también la publicación de noviembre de 1989 del mismo título de Shell International Petroleum Company Ltd, Londres, Reino Unido). Este proceso (algunas veces referido también como la tecnología "Gas a Líquidos" o "GTL" de Shell) produce productos en el intervalo de destilados medios por conversión de un gas de síntesis derivado de gas natural (principalmente metano) en una cera de hidrocarburo pesado de cadena larga (parafina) que puede entonces hidroconvertirse y fraccionarse para producir el producto deseado, por ejemplo, nafta derivada de Fischer-Tropsch o combustibles de transporte líquidos tales como los gasóleos utilizables en composiciones de combustible diésel. Una versión del proceso SMDS, utilizando un reactor de lecho fijo para la etapa de conversión catalítica, se usa actualmente en Bintulu, Malasia, y sus productos de gasóleo se han mezclado con gasóleos derivados del petróleo en combustibles automotores

50

55 disponibles comercialmente.

Los ejemplos de otros procesos de síntesis de Fischer-Tropsch incluyen la denominada tecnología de Destilado en Fase de Suspensión de Sólidos comercial de Sasol y el proceso "AGC-21" de ExxonMobil. Estos y otros procesos se describen, por ejemplo, con más detalle en los documentos EP-A-776 959, EP-A-668 342, US-A-4 943 672, US-A-5 059 299, WO-A-99/34917 y WO-A-99/20720.

5 La nafta derivada de Fischer-Tropsch preparada por el proceso SMDS está disponible comercialmente, por ejemplo, en las empresas Shell. Los ejemplos adicionales de productos derivados de Fischer-Tropsch se describen en los documentos EP-A-0583836, EP-A-1101813, WO-A-97/14768, WO-A-97/14769, WO-A-00/20534, WO-A-00/20535, WO-A-00/11116, WO-A-00/11117, WO-A-01/83406, WO-A-01/83641, WO-A-01/83647, WO-A-01/83648 y US-A-6204426.

10 Mediante el proceso de Fischer-Tropsch, una nafta derivada de Fischer-Tropsch no tiene esencialmente, o tiene niveles indetectables de, azufre y nitrógeno. Los compuestos que contienen estos heteroátomos tienden a actuar como venenos para los catalizadores de Fischer-Tropsch y, por lo tanto, se eliminan de la alimentación del gas de síntesis.

15 Además, el proceso de Fischer-Tropsch, tal y como se opera habitualmente, no produce, o prácticamente no produce, componentes aromáticos. El contenido en aromáticos de una nafta derivada de Fischer-Tropsch, determinado adecuadamente por ASTM D4629, estará, típicamente, por debajo del 1% p/p, preferiblemente por debajo del 0,5 % p/p y, más preferiblemente, por debajo del 0,2 o 0,1 % p/p.

20 Hablando en general, las naftas derivadas de Fischer-Tropsch tienen niveles relativamente bajos de componentes polares, en particular, tensoactivos polares, por ejemplo, comparado con naftas derivadas del petróleo. Dichos componentes polares pueden incluir, por ejemplo, oxigenatos y compuestos que contienen azufre y nitrógeno. Un bajo nivel de azufre en una nafta derivada de Fischer-Tropsch es generalmente indicativo de bajos niveles tanto de oxigenatos como de compuestos que contienen nitrógeno, ya que todos se eliminan por los mismos procesos de tratamiento.

25 El componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención es un destilado de hidrocarburo líquido con un punto de ebullición final típicamente de hasta 220°C, preferiblemente, hasta 180°C o 175°C. Su punto de ebullición inicial es típicamente al menos 25°C, preferiblemente, al menos 30°C

La nafta derivada de Fischer-Tropsch, o la mayoría de la nafta derivada de Fischer-Tropsch (por ejemplo, al menos 95 % p/p), está comprendida típicamente por hidrocarburos que tienen 5 o más átomos de carbono.

30 Adecuadamente, el componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención consistirá en al menos 70 % p/p, preferiblemente, al menos 80 % p/p, más preferiblemente al menos 90 o 95 o 98 % p/p, lo más preferiblemente, al menos 99 o 99,5 o incluso 99,8 % p/p, de componentes parafínicos. Por el término, "parafínico" se quiere decir un alcano ramificado o no ramificado (en la presente memoria también referido como isoparafinas y parafinas normales) o un cicloalcano. Preferiblemente, los componentes parafínicos son isoparafinas y parafinas normales.

35 La cantidad de parafinas normales en la nafta derivada de Fischer-Tropsch es hasta 100 % p/p. Preferiblemente, la nafta derivada de Fischer-Tropsch contiene de 20 a 98 % p/p o más de parafinas normales.

La relación en peso de isoparafinas a parafinas normales puede ser adecuadamente mayor de 0,1 y puede ser hasta 12; adecuadamente, es de 2 a 6. El valor real para esta relación puede determinarse, en parte, por el proceso de hidroconversión usado para preparar el gasóleo a partir del producto de la síntesis de Fischer-Tropsch.

40 El contenido de olefinas del componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención es preferiblemente 2,0 % p/p o menor, más preferiblemente, 1,0 % p/p o menor e incluso más preferiblemente 0,5 % p/p o menor. El contenido de aromáticos del componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención es preferiblemente 2,0 % p/p o menor, más preferiblemente, 1,0 % p/p o menor e incluso más preferiblemente 0,5 % p/p o menor.

45 El componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención tiene preferiblemente una densidad de 0,67 a 0,73 g/cm³ a 15°C y un contenido de azufre de 5 mg/kg o menor, preferiblemente 2 mg/kg o menor.

50 El experto en la técnica apreciará que la nafta derivada de Fischer-Tropsch tendrá un índice antidetonante muy bajo. El Número de Octano de Investigación (RON), como se mide por ASTM D2699, y el Número de Octano del Motor (MON) como se mide por ASTM D2700, del componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención será, independientemente, como máximo 60, más típicamente como máximo 50 y, comúnmente, como máximo 40.

55 Preferiblemente, el componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención es un producto preparado por una reacción de condensación de metano de Fischer-Tropsch usando una relación hidrógeno/monóxido de carbono de menos de 2,5, preferiblemente, menos de 1,75, más preferiblemente, de 0,4 a 1,5 e idealmente usando un catalizador que contiene cobalto. Adecuadamente, se habrá obtenido de un producto de

- la síntesis de Fischer-Tropsch hidrocraqueado (por ejemplo, como se describe en los documentos GB-B-2077289 y/o EP-A-0147873) o, más preferiblemente, un producto de un proceso de hidroconversión de dos etapas tal como el descrito en el documento EP-A-0583836 (véase anteriormente). En el último caso, las características preferidas del proceso de hidroconversión pueden ser como se describe en las páginas 4 a 6 y en los ejemplos del documento EP-A-0583836.
- 5 Adecuadamente, el componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención es un producto preparado por un proceso de Fischer-Tropsch a baja temperatura, con lo que se quiere decir un proceso operado a una temperatura de 250°C o menor, tal como de 125 a 250°C o de 175 a 250°C, a diferencia de un proceso de Fischer-Tropsch a alta temperatura que podría operarse, típicamente, a una temperatura de 300 a 350°C.
- 10 En la composición de combustible líquido según la presente invención, el componente de nafta derivada de Fischer-Tropsch de la presente invención puede incluir una mezcla de dos o más naftas derivadas de Fischer-Tropsch.
- La concentración de la nafta derivada de Fischer-Tropsch en la composición de combustible líquido de la presente invención está en el intervalo de 10 a 50 % v/v. Preferiblemente, la concentración de la nafta derivada de Fischer-Tropsch en la composición de combustible líquido de la presente invención se corresponde con una combinación de uno de los parámetros (xi) a (xv) y uno de los parámetros (xvi) a (xix) siguientes:-
- 15 (xi) al menos 11 % v/v,
 (xii) al menos 12 % v/v,
 (xiii) al menos 13 % v/v,
 (xiv) al menos 14 % v/v,
 20 (xv) al menos 15 % v/v,
 siendo progresivamente más preferidas las características (xi), (xii), (xiii), (xiv) y (xv); y
 (xvi) hasta 50 % v/v,
 (xvii) hasta 40 % v/v,
 (xviii) hasta 35 % v/v,
 25 (xix) hasta 32 % v/v,
 (xx) hasta 30 % v/v,
 siendo progresivamente más preferidas las características (xvi), (xvii), (xviii), (xix) y (xx).
- Los ejemplos de combinaciones específicas de las características anteriores son (xi) y (xvi), (xi) y (xvii), (xi) y (xviii), (xi) y (xix), (xi) y (xx), (xii) y (xvi), (xii) y (xvii), (xii) y (xviii), (xii) y (xix), (xii) y (xx), (xiii) y (xvi), (xiii) y (xvii), (xiii) y (xviii), (xiii) y (xix), (xiii) y (xx), (xiv) y (xvi), (xiv) y (xvii), (xiv) y (xviii), (xiv) y (xix), (xiv) y (xx), (xv) y (xvi), (xv) y (xvii), (xv) y (xviii), (xv) y (xix) y (xv) y (xx).
- 30 La composición de combustible líquido de la presente invención comprende opcionalmente hasta 10 % v/v de un componente de hidrocarburo C₃-C₆. El componente de hidrocarburo C₃-C₆ puede ser cualquier hidrocarburo que tenga 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono o mezclas de estos; preferiblemente, el componente de hidrocarburo C₃-C₆ es un hidrocarburo parafínico que tiene 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono o mezclas de estos; más preferiblemente, el componente de hidrocarburo C₃-C₆ es un hidrocarburo parafínico alifático que tiene 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono o mezclas de estos. Convenientemente, el componente de hidrocarburo C₃-C₆ puede ser una composición en la que al menos el 95 % en peso, preferiblemente, al menos el 98 % en peso, más preferiblemente, al menos el 99 % en peso de los hidrocarburos tienen el mismo número de átomos de carbono.
- 35 El componente de hidrocarburo C₃-C₆ puede derivar de cualquier fuente conocida. Convenientemente, el componente de hidrocarburo C₃-C₆ puede derivar de una manera conocida de gasolina de destilación directa, mezclas de hidrocarburos producidos sintéticamente, hidrocarburos con craqueo térmico o catalítico, fracciones de petróleo hidrocraqueadas, hidrocarburos conformados catalíticamente, síntesis de Fischer-Tropsch o mezclas de estos.
- 40 Aunque no es esencial para la presente invención, debido a la alta volatilidad de los hidrocarburos C₃-C₆, el componente de hidrocarburo C₃-C₆ puede incluirse convenientemente en la composición de combustible líquido de la presente invención para incrementar la volatilidad de la composición de combustible líquido que puede usarse convenientemente para mejorar el rendimiento de arranque en frío de la composición de combustible líquido. Así, la concentración del componente de hidrocarburo C₃-C₆ incluido en la composición de combustible líquido de la presente invención variará dependiendo de la volatilidad deseada de la composición de combustible líquido. Se
- 50

- 5 apreciará que la cantidad del componente de hidrocarburo C₃-C₆ en la composición de combustible líquido de la presente invención puede ser convenientemente el 0 % v/v. Sin embargo, si un componente de hidrocarburo C₃-C₆ se incluye en la composición de combustible líquido de la presente invención, se incluye típicamente en una concentración de hasta el 8 % v/v, más típicamente, hasta el 7 % v/v e, independientemente, típicamente en una cantidad de al menos el 0,1 % v/v, más típicamente al menos el 0,25 % v/v y lo más típicamente en una cantidad de al menos el 0,5 % v/v. Por ejemplo, si un componente de hidrocarburo C₃-C₆ se incluye en la composición de combustible líquido de la presente invención, se incluye típicamente en una concentración en el intervalo del 0,1 al 10 % v/v, más típicamente, del 0,25 al 8 % v/v y, lo más convenientemente, del 0,5 al 7 % v/v.
- 10 La composición de combustible líquido de la presente invención es adecuada para uso en un motor de combustión interna, en particular, en un motor de combustión interna de ignición por chispa. Adecuadamente, la composición de combustible líquido de la presente invención puede usarse como combustible para el motor de combustión interna de un vehículo de combustión flexible (FFV).
- 15 Se apreciará que la composición de combustible líquido de la presente invención también puede referirse como una gasolina, por ejemplo, la composición de combustible líquido de la presente invención puede usarse, convenientemente, como una gasolina E85 o E70.
- La composición de combustible líquido de la presente invención tiene, típicamente, un intervalo de ebullición en el intervalo de 25 a 210°C, variando típicamente los intervalos óptimos y las curvas de destilación según el clima y la estación del año.
- 20 La presión de vapor Reid (RVP) del combustible líquido de la presente invención está en el intervalo de 10 a 100 kPa, preferiblemente, de 20 a 90 kPa, más preferiblemente, de 30 a 80 kPa (IP 394). La presión de vapor Reid óptima variará según el clima y la estación del año. Convenientemente, mediante la variación de la cantidad del componente de hidrocarburo C₃-C₆, puede controlarse la RVP y, consecuentemente, el rendimiento de arranque en frío, de la composición de combustible líquido de la presente invención.
- 25 Sorprendentemente, aunque los valores para el número de octano de investigación (RON) y el número de octano del motor (MON) de la nafta derivada de Fischer-Tropsch son muy bajos, el RON y el MON de la composición de combustible líquido de la presente invención son sorprendentemente altos. El RON de la composición de combustible líquido de la presente invención está en el intervalo de 80 a 120, más preferiblemente, de 85 a 115, incluso más preferiblemente, de 90 a 112, lo más preferiblemente, de 95 a 110 (ASTM D2699). El MON de la composición de combustible líquido de la presente invención está en el intervalo de 65 a 110, más preferiblemente, de 75 a 105, incluso más preferiblemente, de 80 a 100, lo más preferiblemente, de 85 a 95 (ASTM D2700).
- 30 Típicamente, el contenido de hidrocarburo olefínico de la composición de combustible líquido de la presente invención es como máximo el 2 % v/v. Preferiblemente, el contenido de hidrocarburo olefínico de la composición de combustible líquido de la presente invención es como máximo el 1 % v/v.
- 35 Típicamente, el contenido de hidrocarburo aromático de la composición de combustible líquido de la presente invención es como máximo el 1 % v/v. Preferiblemente, el contenido de hidrocarburo aromático de la composición de combustible líquido de la presente invención es como máximo el 0,5 % v/v, más preferiblemente, como máximo el 0,25 % v/v. Convenientemente, el contenido de hidrocarburo aromático de la composición de combustible líquido de la presente invención está en el intervalo del 0 al 0,15 % v/v.
- 40 El contenido de benceno de la composición de combustible líquido es preferiblemente como máximo el 0,25 % v/v, más preferiblemente, como máximo el 0,1 % v/v por ciento en volumen, especialmente, como máximo el 0,05 % v/v.
- 45 La composición de combustible líquido de la presente invención tiene, típicamente, un contenido de azufre bajo o ultra bajo, por ejemplo, no mayor de 500 mg/kg, preferiblemente, no mayor de 150 mg/kg, más preferiblemente, no mayor de 50 mg/kg, incluso más preferiblemente, no mayor de 10 mg/kg y, lo más preferiblemente, 5 mg/kg de azufre. Convenientemente, la composición de combustible líquido de la presente invención puede carecer esencialmente de azufre.
- La composición de combustible líquido de la presente invención también tiene preferiblemente un contenido bajo de plomo total, tal como, como máximo, 0,005 g/l, lo más preferiblemente careciendo de plomo - sin tener componentes de plomo añadidos a ella (es decir, sin plomo).
- 50 Se apreciará que la composición de combustible líquido de la presente invención puede derivar completamente de fuentes renovables.
- 55 Aunque no es crítico para la presente invención, la composición líquida de la presente invención convenientemente puede incluir adicionalmente uno o más aditivos de combustible. La concentración y naturaleza del o de los aditivos de combustible que pueden incluirse en la composición de combustible líquido de la presente invención no son críticas. Los ejemplos no limitantes de tipos adecuados de aditivos de combustible que pueden incluirse en la composición de combustible líquido de la presente invención incluyen antioxidantes, inhibidores de la corrosión, detergentes, antiturbiedad, aditivos antidetonantes, desactivadores de metales, compuestos protectores frente a la

recesión del asiento de la válvula, tintes, modificadores de la fricción, fluidos vehiculares, diluyentes y marcadores. Los ejemplos de dichos aditivos adecuados se describen generalmente en la Patente de EE.UU. No. 5.855.629. Convenientemente, la composición de combustible líquido de la presente invención incluirá adicionalmente uno o más aditivos de combustible, especialmente, en el que el uno o más aditivos de combustible incluyen un inhibidor de la corrosión.

Convenientemente, los aditivos de combustible pueden mezclarse con uno o más diluyentes o fluidos vehiculares, para formar un concentrado de aditivo, el concentrado de aditivo puede mezclarse entonces con la composición de combustible líquido de la presente invención.

La concentración (materia activa) de cualquiera de los aditivos presentes en la composición de combustible líquido de la presente invención es preferiblemente hasta el 1 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 5 a 1.000 ppmp (partes en millón en peso), ventajosamente en el intervalo de 75 a 300 ppmp, sobre la base de la composición de combustible líquido total.

Además de los componentes y aditivos o paquetes de aditivos descritos anteriormente, la composición de combustible líquido de la presente invención también puede comprender opcionalmente otros componentes para formar el equilibrio de la composición de combustible líquido. Por ejemplo, el equilibrio del combustible puede comprender componentes de hidrocarburo distintos de la nafta derivada de Fischer-Tropsch y el componente de hidrocarburo C₃-C₆ y oxigenatos distintos de un alcohol C₁-C₄. Si la composición de combustible líquido de la presente invención comprende componentes de hidrocarburo distintos de la nafta derivada de Fischer-Tropsch y el componente de hidrocarburo C₃-C₆ y/o oxigenatos distintos de alcoholes C₁-C₄, entonces estos componentes estarán presentes preferiblemente en una concentración no mayor del 10 % v/v, más preferiblemente no mayor del 7 % v/v, incluso más preferiblemente no mayor del 5 % v/v y, lo más preferiblemente, no mayor del 3 % v/v. Convenientemente, la composición de combustible líquido de la presente invención no comprende componentes adicionales distintos de la nafta derivada de Fischer-Tropsch, el componente de hidrocarburo C₃-C₆ opcional, alcoholes C₁-C₄ y aditivos de combustible o concentrados de aditivo de combustible.

Una composición de combustible líquido según la presente invención puede prepararse por un proceso según la reivindicación 9, que comprende mezclar de 50 a 90 % v/v de un alcohol C₁-C₄ con de 10 a 50 % v/v de una nafta derivada de Fischer-Tropsch que tiene un Número de Octano de Investigación, como se mide por ASTM D2699 y un Número de Octano del Motor, como se mide por ASTM D2700 siendo independientemente como máximo 60, y, opcionalmente, hasta 10 % v/v de un componente de hidrocarburo C₃-C₆. El orden y método mediante el que se mezclan los componentes de la composición de combustible líquido de la presente invención no es crítico y puede usarse cualquier método adecuado conocido en la técnica para formar una composición de combustible líquido según la presente invención.

Si se van a incluir uno o más componentes adicionales, por ejemplo, uno o más aditivos de combustible o concentrados de aditivo, en la composición de combustible líquido de la presente invención, entonces el componente adicional puede mezclarse con uno o más de los componentes de la composición de combustible líquido antes, durante o después de la preparación de la composición de combustible líquido según la presente invención.

Una composición de combustible líquido según la presente invención puede usarse como combustible para un motor de combustión interna, en particular, un motor de combustión interna de ignición por chispa.

Se apreciará que la composición de combustible líquido de la presente invención es particularmente adecuada como un combustible para uso en vehículos de combustible flexible.

La presente invención también proporciona un método para operar un motor de combustión interna, método que implica introducir en una cámara de combustión de dicho motor una composición de combustible líquido según la presente invención.

La presente invención se entenderá adicionalmente a partir de los siguientes ejemplos. A no ser que se indique otra cosa, las partes y porcentajes (concentración) son en volumen y la presión se mide en kPa.

Ejemplos

Las composiciones de combustible líquido de los ejemplos se prepararon combinando cantidades volumétricas apropiadas de los componentes listados en la Tabla 1, a temperatura ambiente, en contenedores metálicos sellables.

Si se añadió butano a la composición de combustible líquido, el butano se añadió de un tanque de almacenamiento al contenedor sellable, midiéndose el volumen de butano añadido por un medidor de flujo mecánico.

Los contenedores que contienen los componentes de la composición de combustible líquido se sellaron entonces y se agitaron para asegurar un mezclado riguroso.

ES 2 671 453 T3

Después del mezclado, los recipientes sellados se almacenaron a una temperatura por debajo de 5 °C para evitar la evaporación antes del ensayo.

Tabla 1: Composiciones de combustible

Combustible	Concentración (% v/v)				
	Etanol	Combustible Nafta GTL	Butano	Gasolina A	Gasolina B
1	65	35	0	0	0
2	75	25	0	0	0
3	85	15	0	0	0
4	85	11	4	0	0
5	70	23	7	0	0
6	85	10	5	0	0
A*	0	100	0	0	0
B*	100	0	0	0	0
C*	0	0	0	100	0
D*	70	0	0	30	0
E*	85	0	0	15	0
F*	0	0	0	0	100
G*	70	0	0	0	30
H*	85	0	0	0	15

* - No según la presente invención.

5 El etanol era Bio-Etanol suministrado por Abengoa Bioenergy (densidad a 15°C 794,1 kg/l (IP 365)).

El butano usado en los combustibles 4, 5 y 6 fue suministrado por Shell Gas UK.

La nafta GTL fue una nafta derivada de Fischer-Tropsch que tenía los parámetros definidos en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2: Nafta GTL

Parámetro	Unidad	Valor
Densidad a 15°C (IP 365)	g/l	678,6
Destilación % recuperado, GC		
IBP	°C	33,7
10 %	°C	61,4
20 %	°C	71,3
30 %	°C	79,7
40 %	°C	87,2
50 %	°C	94,8
60 %	°C	102
70 %	°C	109,4
80 %	°C	116,8
90 %	°C	124,6
95 %	°C	129,6
FBP	°C	138,5
Parafinas	% v/v	99,25
Aromáticos	% v/v	0,01
Oxigenatos	% v/v	0
Contenido de Azufre (ASTM D2622-94)	mg/kg	<5

La gasolina A era un combustible base de gasolina sin plomo que tenía los parámetros definidos en la Tabla 3 siguiente.

ES 2 671 453 T3

Tabla 3: Gasolina A

Parámetro	Unidad	Valor
RON (ASTM D2699)		96,2
MON (ASTM D2700)		85,0
Densidad a 15°C	g/l	741,4
Destilación % recuperado, GC (ISO 3405/88)		
IBP	°C	30,7
10 %	°C	40,9
20 %	°C	54,9
30 %	°C	69,2
40 %	°C	84,9
50 %	°C	101,5
60 %	°C	115
70 %	°C	126,7
80 %	°C	141,5
90 %	°C	160,4
95 %	°C	175,7
FBP	°C	204,7
Parafinas	% v/v	45,55*
Aromáticos	% v/v	35,02
Oxigenatos	% v/v	0
Azufre (ASTM D2622-94)	mg/kg	34

* - Volumen total de isoparafinas y parafinas normales

La gasolina B era un combustible base de gasolina sin plomo que tenía los parámetros definidos en la Tabla 4 siguiente.

ES 2 671 453 T3

Tabla 4: Gasolina B

Parámetro	Unidad	Valor
RON (ASTM D2699)		99,0
MON (ASTM D2700)		87,7
Densidad a 15°C	g/l	775,2
Destilación % recuperado, GC (ISO 3405/88)		
IBP	°C	33,6
10 %	°C	58,0
20 %	°C	77,6
30 %	°C	96,2
40 %	°C	109,0
50 %	°C	118,5
60 %	°C	127,0
70 %	°C	
80 %	°C	147,8
90 %	°C	161,5
95 %	°C	172,4
FBP	°C	199,4
Parafinas	% v/v	38,56*
Aromáticos	% v/v	49,34
Oxigenatos	% v/v	0
Azufre (ASTM D2622-94)	mg/kg	78

* - Volumen total de isoparafinas y parafinas normales

Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos Comparativos A y B

5 El número de octano de investigación (RON) (ASTM D2699) y el número de octano del motor (MON) (ASTM D2700) de los combustibles 1 a 4, A y B se proporcionan en la Tabla 5 siguiente.

Tabla 5: RON y MON de las composiciones de combustible

Ejemplo	Combustible	RON	MON
1	1	101	87,3
2	2	105,2	88,5
3	3	106,9	89,3
4	4	107,3	89,6
A*	A	<40**	<40**
B*	B	106***	89,5***

* - Ejemplo Comparativo

** - El valor fue menor que el límite de detección inferior para el método y aparato de ensayo (es decir, menor de 40)

*** - Promedio de dos mediciones

5 Puede observarse en la Tabla 5 anterior que los valores de RON y MON de las composiciones de combustible líquido según la presente invención son mayores de lo que se esperaría a partir del promedio ponderado de los componentes individuales de los combustibles líquidos. En particular, puede observarse sorprendentemente que el valor RON para el combustible en el Ejemplo 3 es mayor que el valor RON medido tanto para los componentes de etanol como de nafta derivada de Fischer-Tropsch usados para preparar dicho combustible.

Ejemplos 5 a 10 y Ejemplos Comparativos C a J

La Presión de Vapor Reid (RVP) (IP 394) para los combustibles 1 a 6 y A a H se proporcionan en la Tabla 6 siguiente.

10 Tabla 6: Presión de Vapor Reid de composiciones de combustible

Ejemplo	Combustible	RVP (kPa)
5	1	42,8
6	2	37,3
7	3	30,5
8	4	60,7
9	5	82,7
10	6	67,9
C*	A	59,0
D*	B	14,0
E*	C	84,3
F*	D	58,3
G*	E	40,0
H*	F	63,4
I*	G	46,9
J*	H	33,5

* - Ejemplo Comparativo

15 Puede observarse en la Tabla 6 anterior que la RVP de la composición de combustible líquido que comprende etanol y la nafta GTL solo son menores que los combustibles basados en alcohol equivalentes que comprenden etanol y gasolina sin plomo solo (Ejemplo 7 comparado con los Ejemplos Comparativos G y J). Sin embargo, puede observarse en los Ejemplos 8 a 10 que la RVP de las composiciones de combustible líquido según la presente invención puede controlarse ventajosamente por la adición de butano para, por ejemplo, mejorar el rendimiento de arranque en frío.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de combustible líquido adecuada para uso en un motor de combustión interna que comprende:
 - (a) de 50 a 90 % v/v de un alcohol C₁-C₄;
 - (b) de 10 a 50% v/v de una nafta derivada de Fischer-Tropsch que tiene un Número de Octano de Investigación, como se mide por ASTM D2699 y un Número de Octano del Motor, como se mide por ASTM D2700 siendo independientemente como máximo 60; y, opcionalmente
 - (c) hasta 10% v/v de un componente hidrocarburo C₃-C₆; en el que la composición de combustible tiene un Número de Octano de Investigación, como se mide por ASTM D2699 en el intervalo de 80 a 120 y un Número de Octano del Motor, como se mide por ASTM D2700 en el intervalo de 65 a 110.
- 5 2. Una composición de combustible líquido según la reivindicación 1, en el que la cantidad del componente hidrocarburo C₃-C₆ es 0 % v/v.
3. Una composición de combustible líquido según la reivindicación 1, en el que la cantidad del componente hidrocarburo C₃-C₆ está en el intervalo de 0,1 a 10 % v/v.
- 15 4. Una composición de combustible líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cantidad del alcohol C₁-C₄ está en el intervalo de 60 a 90 % v/v.
5. Una composición de combustible líquido según la reivindicación 4, en el que la cantidad del alcohol C₁-C₄ está en el intervalo de 65 a 89 % v/v.
6. Una composición de combustible líquido según la reivindicación 5, en el que la cantidad del alcohol C₁-C₄ está en el intervalo de 70 a 88 % v/v.
- 20 7. Una composición de combustible líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el alcohol C₁-C₄ es etanol.
8. Una composición de combustible líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición líquida incluye adicionalmente uno o más aditivos de combustible.
- 25 9. Un proceso para preparar una composición de combustible líquido que tiene un Número de Octano de Investigación, como se mide por ASTM D2699 en el intervalo de 80 a 120 y un Número de Octano del Motor, como se mide por ASTM D2700 en el intervalo de 65 a 110, que comprende mezclar de 50 a 90 % v/v de un alcohol C₁-C₄ con de 10 a 50 % v/v de una nafta derivada de Fischer-Tropsch que tiene un Número de Octano de Investigación, como se mide por ASTM D2699 y un Número de Octano del Motor, como se mide por ASTM D2700 siendo independientemente como máximo 60 y, opcionalmente, hasta 10 % v/v de un componente de hidrocarburo C₃-C₆.
- 30 10. Un método para operar un motor de combustión interna, método que implica introducir en una cámara de combustión de dicho motor una composición de combustible líquido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o preparada por el proceso de la reivindicación 9.