

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 274**

51 Int. Cl.:

C10L 1/02 (2006.01)

C10L 1/06 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/182 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.06.2011 PCT/US2011/040707**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2011 WO11159901**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2011 E 11729511 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 2582774**

54 Título: **Composición de gasolina de butanol oxigenada que tiene un buen comportamiento en la facilidad de conducción**

30 Prioridad:

16.06.2010 US 355224 P

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

21.06.2018

73 Titular/es:

**BUTAMAX(TM) ADVANCED BIOFUELS LLC
(100.0%)
Experimental Station, Building 268, 200 Powder
Mill Road
Wilmington, Delaware 19880-0268, US**

72 Inventor/es:

**BAUSTIAN, JAMES, J. y
WOLF, LESLIE, R.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 673 274 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

Composición de gasolina de butanol oxigenada que tiene un buen comportamiento en la facilidad de conducción

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a combustibles, más particularmente a gasolinas oxigenadas que incluyen gasolinas que contienen butanol y opcionalmente etanol. Esta invención proporciona una gasolina de butanol oxigenado que tiene un buen comportamiento de facilidad de conducción en el arranque en frío y bajo calentamiento.

10 Las gasolinas son combustibles que son adecuados para su uso en motores de encendido por chispa y que generalmente contienen como componente primario una mezcla de numerosos hidrocarburos que tienen diferentes puntos de ebullición y que típicamente hierven a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 79°F [26°C] a aproximadamente 437°F [225°C] bajo presión atmosférica. Este intervalo es aproximado y puede variar dependiendo de la mezcla real de moléculas de hidrocarburos presentes, los aditivos u otros compuestos presentes (si los hay) y las condiciones ambientales. Por lo general, el componente de hidrocarburo de las gasolinas contiene hidrocarburos C₄ a C₁₀.

15 Las gasolinas generalmente requieren cumplir con ciertos estándares físicos y de rendimiento. Algunas características pueden implementarse para la operación apropiada de los motores u otros aparatos de combustión de combustible. Sin embargo, muchas características físicas y de rendimiento están establecidas por regulaciones nacionales o regionales por otros motivos, como la gestión ambiental. Ejemplos de características físicas pueden incluir la Presión de Vapor Reid, contenido de azufre, contenido de oxígeno, contenido de hidrocarburo aromático, contenido de benceno, contenido de olefina, temperatura a la que se destila el 90% del combustible (T90), temperatura a la que el 50% del combustible es destilado (T50) y otros. Las características de rendimiento pueden incluir octanaje, propiedades de combustión y componentes de emisión.

20 Por ejemplo, las normas para las gasolinas para la venta en gran parte de los Estados Unidos se establecen generalmente en el número de especificación D 4814 de ASTM ("ASTM D 4814"). Regulaciones federales y estatales adicionales pueden complementar este estándar de ASTM. Los estándares para las gasolinas para la venta en gran parte de Europa se establecen generalmente en la Norma Europea EN228: 2008.

25 Las especificaciones para gasolinas establecidas en ASTM D 4814 varían en función de una serie de parámetros que afectan la volatilidad y la combustión, como el clima, la estación, la ubicación geográfica y la altitud. Por esta razón, las gasolinas producidas de acuerdo con ASTM D 4814 se dividen en presión de vapor / destilación AA, A, B, C, D y E, y las clases de protección de bloqueo de vapor 1, 2, 3, 4, 5 y 6, cada una de las categorías que tiene un conjunto de especificaciones que describen gasolinas que cumplen con los requisitos de las clases respectivas. Estas especificaciones también establecen métodos de prueba para determinar los parámetros en la especificación.

30 Por ejemplo, una gasolina de Clase AA-2 mezclada para su uso durante la temporada de conducción de verano en climas relativamente cálidos debe tener una presión de vapor máxima de 7,8 psi [54 kPa], una temperatura máxima para destilación del 10 por ciento del volumen de sus componentes (el "T10") de 158°F [70°C], un intervalo de temperatura para la destilación del 50 por ciento del volumen de sus componentes (el "T50") de entre 170°F [77°C] y 250°F [121°C], una temperatura máxima para la destilación del 90 por ciento del volumen de sus componentes (el "T90") de 374°F [190°C], un punto final de destilación de 437°F [225°C], un residuo de destilación máximo de 2 por ciento en volumen, y un "Índice de facilidad de conducción" máximo o "DI", como se describe a continuación, de 1250.

35 El comportamiento de arranque en frío y calentamiento (CS & W) es un indicador de calidad clave para los combustibles de motor a gasolina; los combustibles de gasolina formulados adecuadamente permiten que un motor frío (es decir, un motor que tenga esencialmente la misma temperatura que el entorno sin calor residual de funcionamiento anterior) comience rápidamente y proporcione un comportamiento de conducción suave en todas las condiciones climáticas. El comportamiento de arranque y conducción debe estar libre de fallas, como un tiempo de arranque largo, paradas, y retardos o vacilación en la aceleración.

40 El comportamiento de CS & W de la gasolina está controlado por las propiedades de volatilidad del combustible que tradicionalmente incluyen la presión de vapor y especialmente las propiedades de destilación (es decir, la distribución de las temperaturas de ebullición del componente en el rango de ebullición del combustible). Las especificaciones de productos en los EE.UU. (ASTM), Europa (EN) y otras regiones emplean límites en estas propiedades individuales, así como límites en las combinaciones de propiedades (por ejemplo, el índice de facilidad de conducción de ASTM originalmente consistía en una combinación lineal de tres temperaturas de destilación), que han sido indexados contra el comportamiento observado de la facilidad de conducción CS & W a través de la preponderancia de los vehículos y las condiciones en las que se emplean los combustibles.

45 La introducción de biocomponentes en el conjunto de mezcla de gasolina (sobre todo etanol al 10% en volumen en EE.UU.) precipitó una revisión de las especificaciones de volatilidad de la gasolina para garantizar una conducción CS & W aceptable. Específicamente, el índice de facilidad de conducción de ASTM empleado en los Estados Unidos se modificó para incluir un término para el contenido de etanol como:

$$\text{Índice de facilidad de conducción (DI) ASTM} = 1,5T + 3T_{50} + T_{90} + 2,4\text{EtOH} \quad (\text{Ec. 1})$$

donde T_{10} , T_{50} , y T_{90} son las temperaturas observadas en °F para la destilación de 10, 50 y 90 por ciento en volumen del combustible en una prueba de destilación ASTM D86 estándar y EtOH es la concentración de etanol del combustible en porcentaje en volumen. Se descubrió que la inclusión del término de etanol produce un índice mejorado para el comportamiento observado de los vehículos en pruebas controladas de facilidad de conducción CS & W. Las especificaciones establecen un valor máximo de DI para cada clase de presión de vapor / destilación en la Tabla 1 de D4814 y, por lo tanto, para cada clase de volatilidad estacional en D4814 Tabla 4; se espera que los combustibles con DI por encima del máximo especificado reduzcan el comportamiento de CS & W.

En aplicaciones europeas, la especificación de gasolina EN228 controla la volatilidad de rango medio para una buena facilidad de conducción CS & W al especificar un porcentaje de volumen mínimo E 1 00 del combustible que debe destilarse a 100°C en la prueba de destilación estándar.

Sin embargo, los experimentos controlados indicaron que los comportamientos de facilidad de conducción de CS & W pueden ser problemáticos para las mezclas de gasolina que contienen una alta concentración de un isómero de butanol. También se descubrió que los métodos existentes para predecir el comportamiento de la facilidad de conducción CS & W a partir de los parámetros de volatilidad del combustible, como el índice de facilidad de conducción antes mencionado (Ec.1) son ineficaces para las mezclas con alto contenido de butanol. Baustian, Solicitud de Patente de EE.UU. No. 12/431.217, presentada el 28 de abril de 2009, describe un método para producir una mezcla de gasolina que tiene una alta concentración de al menos un isómero de butanol que comprende mantener al menos 35 por ciento en volumen la fracción de volumen de la mezcla que destila a temperaturas de hasta aproximadamente 200°F [93°C].

Debido a que los isómeros de butanol hierven cerca del punto medio de la gasolina, generalmente se entiende que el butanol podría mezclarse a concentraciones relativamente bajas con gasolina sin alterar significativamente las características de evaporación del combustible. Sin embargo, la mezcla de isobutanol bajo diversas condiciones de una manera que mejora la manejabilidad del arranque en frío y el calentamiento (CS & W), al tiempo que maximiza la mezcla de componentes de combustible renovables, no se comprende. Por lo tanto, es altamente deseable desarrollar un índice y método de maniobrabilidad modificado que permita la producción de mezclas de gasolina que también puedan contener niveles más bajos de al menos un isómero de butanol de origen biológico y, en particular, isobutanol, para maximizar la facilidad de conducción de CS y W y los componentes renovables de una mezcla de butanol y gasolina. El documento WO 2009/137356 describe un método para producir una mezcla de butanol y gasolina.

Compendio de la invención

En un aspecto, la presente invención es un método para producir una mezcla de butanol y gasolina que tiene un buen comportamiento de conducción en el arranque en frío y el calentamiento (CS & W) que comprende:

(a) proporcionar al menos un isómero de butanol de origen biológico obtenido mediante producción fermentativa; y

(b) mezclar dicho isómero de butanol y opcionalmente etanol con gasolina, para formar una mezcla de butanol y gasolina, la mezcla de butanol y gasolina tiene una presión de vapor correspondiente a una clase específica de volatilidad EN228:2008 de gasolina;

(c) determinar un valor Eff_{100} para la mezcla de gasolina por la combinación lineal $E100\text{-BuOH}(b_1\text{-}b_2E100)$; en donde el BuOH es la concentración en porcentaje en volumen del al menos un isómero de butanol de origen biológico en la mezcla de butanol y gasolina;

E100 es el porcentaje en volumen de la mezcla de gasolina y butanol que destila a temperaturas de hasta 100°C; y

en donde b_1 es aproximadamente 2,3; y b_2 es aproximadamente 0,034;

cuando la al menos una concentración de isómero de butanol de origen biológico es menor que 20 por ciento en volumen;

y

(d) mezclar un volumen suficiente de hidrocarburos ligeros para ajustar las concentraciones de la gasolina y el al menos un isómero de butanol y/o etanol de tal manera que el valor de Eff_{100} esté por encima del límite mínimo para E100 para esa clase de gasolina como se especifica en la Tabla 2 de EN228:2008.

En otro aspecto, la presente invención es una mezcla de butanol y gasolina que tiene un buen comportamiento de conducción en el arranque en frío y bajo calentamiento (CS & W) que comprende:

una mezcla de una clase de gasolina específica de volatilidad EN228:2008, al menos un isómero de butanol de origen biológico obtenido mediante producción fermentativa, y opcionalmente etanol, la mezcla de gasolina y butanol que tiene una presión de vapor correspondiente a una clase específica de volatilidad EN228:2008 de gasolina;

5 en donde la mezcla de gasolina y butanol tiene un valor Eff_{100} determinado por la combinación lineal E100-BuOH (b_1 - b_2 E100); en donde BuOH es la al menos una concentración de isómero de butanol de origen biológico en porcentaje en volumen en la mezcla de butanol y gasolina; E100 es el porcentaje en volumen de la mezcla de gasolina y butanol que destila a temperaturas de hasta 100°C; y

10 en donde b_1 es aproximadamente 2,3; y b_2 es aproximadamente 0,034, cuando la al menos una concentración de isómero de butanol de origen biológico es menor que 20 por ciento en volumen; y en donde el valor de Eff_{100} está por encima del límite mínimo para E100 para esa clase de gasolina como se especifica en la Tabla 2 de EN228:2008.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico del logaritmo natural medio corregido de los deméritos totales ponderados de la facilidad de conducción de la gasolina con bajo contenido de butanol en comparación con ASTM DI.

15 La Figura 2 es un gráfico del logaritmo natural medio corregido de los deméritos ponderados totales de la facilidad de conducción de la gasolina con bajo contenido de butanol frente a LBDI.

La figura 3 es un gráfico del logaritmo natural corregido medio de deméritos ponderados totales de la facilidad de conducción de la gasolina con bajo contenido de butanol frente a Eff_{100} .

20 La Figura 4 es una nueva representación de los datos trazados en la Figura 2, excepto que se representan los deméritos ponderados totales corregidos medios en lugar de sus transformaciones logarítmicas en el eje y.

La Figura 5 es una nueva representación de los datos trazados en la Figura 3, excepto que se representan los deméritos ponderados totales corregidos medios en lugar de sus transformaciones logarítmicas en el eje y.

Descripción detallada del invento

25 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención. En el caso de un conflicto, prevalecerá el criterio de la aplicación presente que incluye las definiciones.

Para definir mejor esta invención, se proporcionan los siguientes términos y definiciones en este documento.

30 Tal como se usa en el presente documento, los términos "comprende", "que comprende", "incluye", "que incluye", "tiene", "que tiene", "contiene" o "que contiene" o cualquier otra variación de los mismos, se entenderá que implican la inclusión de un número entero o grupo de números enteros establecidos, pero no la exclusión de ningún otro número entero o grupo de números enteros. Por ejemplo, una composición, una mezcla, un proceso, un método, un artículo o un aparato que comprende una lista de elementos no está necesariamente limitado solo a esos elementos, sino que puede incluir otros elementos no enumerados expresamente o inherentes a dicha composición, mezcla, proceso, método, artículo o aparato. Además, a menos que se indique expresamente lo contrario, "o" se refiere a un o inclusivo y no a un o exclusivo. Por ejemplo, una condición A o B se satisface con cualquiera de los siguientes: A es verdadera (o presente) y B es falsa (o no está presente), A es falsa (o no está presente) y B es verdadera (o está presente), y tanto A como B son verdaderos (o están presentes).

40 Como se usa en el presente documento, la expresión "consiste en" o variaciones tales como "consisten en" o "que consiste en", como se usa a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, indican la inclusión de cualquier número entero o grupo de números enteros recitados, pero que ningún número entero adicional o un grupo de números enteros puede agregarse al método, estructura o composición especificados.

45 Como se usa en el presente documento, la expresión "consiste esencialmente en" o variaciones tales como "consisten esencialmente en" o "que consisten esencialmente en", tal como se usan a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, indican la inclusión de cualquier número entero o grupo de números enteros recitados, y la inclusión opcional de cualquier número entero o grupo de números enteros recitados que no modifiquen materialmente las propiedades básicas o nuevas del método, estructura o composición especificados.

El término "invención" o la expresión "presente invención", tal como se usan en la presente memoria, son términos no limitativos y no pretenden referirse a ninguna realización individual de la invención particular, sino que abarcan todas las realizaciones posibles tal como se describe en la solicitud.

50 Tal como se usa en este documento, el término "aproximadamente", que modifica la cantidad de un ingrediente o reactante de la invención empleada, se refiere a la variación en la cantidad numérica que puede ocurrir, por ejemplo, a través de procedimientos típicos de medición y manejo de líquidos usados para hacer concentrados o soluciones en el mundo real; por error inadvertido en estos procedimientos; a través de diferencias en la fabricación, fuente o

- 5 pureza de los ingredientes empleados para hacer las composiciones o para llevar a cabo los métodos; y similares. El término "aproximadamente" también abarca cantidades que difieren debido a diferentes condiciones de equilibrio para una composición que resulta de una mezcla inicial particular. Ya sea o no modificado por el término "aproximadamente", las reivindicaciones incluyen equivalentes a las cantidades. En una realización, el término "aproximadamente" significa dentro del 10% del valor numérico informado; en otra realización, dentro del 5% del valor numérico informado.
- Los términos "sustancial" y "sustancialmente", como se usan en el presente documento, significan una desviación de hasta 10%, preferiblemente se permite hasta 5%.
- 10 El término "alcohol", como se usa en el presente documento, se refiere a cualquiera de una serie de compuestos de hidroxilo, los más simples de los cuales se derivan de hidrocarburos saturados, que tienen la fórmula general $C_nH_{2n+1}OH$. Los ejemplos de alcoholes incluyen etanol y butanol.
- 15 El término "butanol", como se usa en el presente documento, se refiere a n-butanol, 2-butanol, isobutanol, alcohol terc-butílico, individualmente o cualquier mezcla de los mismos. El butanol puede ser de origen biológico (es decir, biobutanol), por ejemplo. El origen biológico se refiere a la producción fermentativa. Ver, por ejemplo, la patente de EE.UU. No. 7.851.188.
- La expresión "componente renovable", como se usa en el presente documento, se refiere a un componente que no se deriva del petróleo o productos derivados del petróleo.
- 20 El término "combustible", tal como se usa en el presente documento, se refiere a cualquier material que pueda usarse para generar energía para producir trabajo mecánico de una manera controlada. Los ejemplos de combustibles incluyen, pero no se limitan a, biocombustibles (es decir, combustibles que de alguna manera se derivan de la biomasa), gasolina, subrasantes de gasolina, diesel y combustible para aviones. Se entiende que los componentes específicos y las tolerancias de los combustibles adecuados pueden variar según las pautas estacionales y regionales.
- 25 Las expresiones "mezcla de combustible" o "combustible mezclado", tal como se usan en la presente memoria, se refieren a una mezcla que contiene al menos un combustible y uno o más alcoholes.
- 30 El término "gasolina", como se usa en el presente documento, se refiere generalmente a una mezcla volátil de hidrocarburos líquidos que puede contener opcionalmente pequeñas cantidades de aditivos. Este término incluye, pero no se limita a, gasolina convencional, gasolina oxigenada, gasolina reformulada, biogasolina (es decir, gasolina que de alguna manera se deriva de la biomasa), gasolina Fischer-Tropsch y mezclas de las mismas. Además, el término "gasolina" incluye una mezcla de gasolina, mezclas de gasolina, gasolina mezclada, una reserva de mezcla de gasolina, reservas de mezclas de gasolina y mezclas de las mismas. Se entiende que los componentes específicos y las tolerancias de las gasolinas adecuadas pueden variar según las pautas estacionales y regionales.
- 35 Las expresiones "mezcla de gasolina" y "gasolina mezclada", como se usan en el presente documento, se refieren a una mezcla que contiene al menos una subrasante de gasolina y/o gasolina y uno o más alcoholes. Una mezcla de gasolina incluye, pero no se limita a, una gasolina sin plomo adecuada para la combustión en un motor de automóvil.
- 40 Las expresiones "Sociedad Americana para Pruebas y Materiales" y "ASTM", como se usan en este documento, se refieren a la organización de estándares internacionales que desarrolla y publica estándares técnicos de consenso voluntarios para una amplia gama de materiales, productos, sistemas y servicios, incluidos los combustibles.
- 45 El término "octanaje", como se usa en el presente documento, se refiere a la medición de la resistencia de un combustible a autoencendido en motores de combustión interna de encendido por chispa o a la medida de la tendencia de un combustible para quemar de manera controlada. El octanaje puede ser un número de octano de investigación (RON) o un número de octano de motor (MON). RON se refiere a la medición determinada al hacer funcionar el combustible en un motor de prueba con una relación de compresión variable bajo condiciones controladas, y al comparar los resultados con los de las mezclas de isooctano y n-heptano. MON se refiere a la medición determinada utilizando una prueba similar a la utilizada en la prueba RON, pero con una mezcla de combustible precalentado, una mayor velocidad del motor y un tiempo de encendido ajustado según la relación de compresión. RON y MON se determinan mediante los procedimientos de prueba estándar descritos en las normas ASTM D2699 y ASTM D2700, respectivamente.
- 50 Las clases de combustible descritas en este documento están definidas por las especificaciones para gasolinas establecidas en ASTM D 4814 y EN228 y varían en función de una serie de parámetros que afectan a la volatilidad y la combustión tales como el clima, la temporada, la ubicación geográfica y la altitud. Las gasolinas producidas de acuerdo con ASTM D 4814 se dividen en clases de presión de vapor / destilación AA, A, B, C, D y E, y clases de protección de bloqueo de vapor 1, 2, 3, 4, 5 y 6, cada clase tiene un conjunto de especificaciones que describen las gasolinas que cumplen con los requisitos de las clases respectivas. Las gasolinas producidas de acuerdo con EN228 se dividen en clases de volatilidad A, B, C/C1, D/D1, E/E1 y F/F1, cada clase tiene un conjunto de especificaciones que describen las gasolinas que cumplen los requisitos de las clases respectivas.
- 55

- Los deméritos ponderados totales de una mezcla de gasolina son una medida del comportamiento de conducción del arranque en frío y calentamiento de acuerdo con el Procedimiento de conducción de arranque en frío y calentamiento del Consejo de Investigación de Coordinación (CRC) Designación CRC E-28-94. En este procedimiento, el vehículo es conducido desde un arranque en frío a través de un conjunto de maniobras de aceleración / deceleración por un evaluador entrenado que da una clasificación de gravedad (traza, moderada, pesada, extrema) a cualquier mal funcionamiento de la conducción observado durante las maniobras (calados, aspereza en reposo, explosiones, vacilaciones, retardos, sobrecargas). Las clasificaciones de gravedad se utilizan para calcular un demérito ponderado total (TWD) para el vehículo en la condición de prueba. Cuanto mayor sea el valor de TWD, menor será el comportamiento de conducción CS & W de la mezcla de gasolina.
- Las gasolinas son bien conocidas en la técnica y generalmente contienen como componente principal una mezcla de hidrocarburos que tienen diferentes puntos de ebullición que hierven típicamente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 79°F [26°C] a aproximadamente 437°F [225°C] bajo presión atmosférica. Este intervalo es aproximado y puede variar dependiendo de la mezcla real de moléculas de hidrocarburos presentes, los aditivos u otros compuestos presentes (si los hay) y las condiciones ambientales. Las gasolinas oxigenadas son mezclas de una o más reservas de mezclas de gasolina y uno o más compuestos oxigenados. Los oxigenados son compuestos o mezclas de compuestos que comprenden aproximadamente 99 por ciento en peso de carbono, hidrógeno y oxígeno, comprendiendo el oxígeno al menos aproximadamente 5 por ciento en peso del mismo. Los compuestos oxigenados típicos son alcoholes, éteres y mezclas de los mismos.
- Las reservas de mezclas de gasolina pueden producirse a partir de un solo componente, como el producto de una unidad de alquilación de refinería u otras corrientes de refinería. Sin embargo, las reservas de mezclas de gasolina se mezclan más comúnmente usando más de un componente. Las reservas de mezclas de gasolina se combinan para producir gasolinas que cumplen las características físicas y de rendimiento deseadas y cumplen con los requisitos reglamentarios, y pueden implicar algunos componentes de mezcla. Por ejemplo, una reserva de mezcla de gasolina puede tener de dos a cuatro componentes de mezcla, o puede tener numerosos componentes de mezcla, tal como más de cuatro componentes.
- Las reservas de gasolinas y mezclas de gasolinas opcionalmente pueden incluir otros productos químicos o aditivos. Por ejemplo, se pueden agregar aditivos u otros productos químicos para ajustar las propiedades de una gasolina para cumplir con los requisitos regulatorios, agregar o mejorar las propiedades deseables, reducir los efectos perjudiciales indeseables, ajustar las características de rendimiento o modificar las características de la gasolina. Los ejemplos de dichos productos químicos o aditivos incluyen detergentes, antioxidantes, potenciadores de la estabilidad, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales y otros. Se puede usar más de un aditivo o producto químico.
- El término "ajustar", como se usa en el presente documento, incluye cambiar las concentraciones de los componentes, eliminar componentes, adicionar componentes o cualquier combinación de los mismos para modificar las características de ebullición / volatilidad.
- Los aditivos y productos químicos útiles se describen en Colucci et al., patente de EE.UU. No. 5.782.937. Tales aditivos y productos químicos también se describen en Wolf, patente de EE.UU. No. 6.083.228 e Ishida et al., patente de EE.UU. No. 5.755.833. Las reservas de gasolinas y mezclas de gasolinas también pueden contener disolventes o soluciones de vehículo que a menudo se utilizan para suministrar aditivos a un combustible. Los ejemplos de dichos disolventes o soluciones de vehículo incluyen, pero no se limitan a, aceite mineral, alcoholes, naftas aromáticas, aceites sintéticos y muchos otros conocidos en la técnica.
- Los materiales de mezcla de gasolina adecuados para su uso en el método de esta invención son típicamente materiales de mezcla útiles para fabricar gasolinas para el consumo en motores de encendido por chispa o en otros motores que queman gasolina. Los materiales de mezcla de gasolina adecuados también incluyen materiales de mezcla que tienen bajo contenido de azufre que pueden desearse para que cumplan requisitos locales, por ejemplo, que tengan menos de aproximadamente 150, menos de aproximadamente 140, menos de aproximadamente 130, menos de aproximadamente 120, menos de aproximadamente 110, menos de aproximadamente 100, menos de aproximadamente 90, menos de aproximadamente 80, menos de aproximadamente 70, menos de aproximadamente 60, menos de aproximadamente 50, menos de aproximadamente 40 o menos de aproximadamente 30 partes por millón de partes en peso de azufre. Dichos materiales de mezcla de gasolina adecuados también incluyen materiales de mezcla que tienen un bajo contenido de compuestos aromáticos, lo que puede ser deseable para cumplir requisitos regulatorios, por ejemplo, que tengan menos de aproximadamente 8000, menos de aproximadamente 7750, menos de aproximadamente 7500, menos de aproximadamente 7250 o menos de aproximadamente 7000 partes por millón de partes en volumen de benceno, o, por ejemplo, que tengan menos de aproximadamente 35, menos de aproximadamente 34, menos de aproximadamente 33, menos de aproximadamente 32, menos de aproximadamente 31, menos de aproximadamente 30, menos de aproximadamente 29, menos de aproximadamente 28, menos de aproximadamente 27, menos de aproximadamente 26, o menos de aproximadamente 25 por ciento en volumen total de todas las especies aromáticas presentes.
- Un compuesto oxigenado tal como el etanol también se puede mezclar con el material de mezcla de gasolina. En ese caso, la mezcla de gasolina resultante incluye una mezcla de uno o más materiales de mezcla de gasolina y uno

- o más compuestos oxigenados adecuados. En otra realización, uno o más isómeros de butanol pueden mezclarse con uno o más materiales de mezcla de gasolina y, opcionalmente, con uno o más compuestos oxigenados adecuados tales como etanol. En tal realización, uno o más materiales de mezcla de gasolina, uno o más isómeros de butanol y opcionalmente uno o más de otros compuestos oxigenados adecuados se pueden mezclar en cualquier orden. Para ejemplos adicionales, se puede añadir un butanol, tal como isobutanol, n-butanol o terc-butanol con los otros compuestos oxigenados adecuados, añadir antes de los otros compuestos oxigenados adecuados o mezclar con los otros compuestos oxigenados adecuados antes de añadirlo a una material de mezcla de gasolina. Como otro ejemplo, se pueden agregar uno o más compuestos oxigenados adecuados y un butanol en varias ubicaciones diferentes o en etapas múltiples. Para ejemplos adicionales, puede añadirse un butanol, tal como isobutanol, con los otros compuestos oxigenados adecuados, añadirse antes de los otros compuestos oxigenados adecuados o mezclarse con los otros compuestos oxigenados adecuados antes de añadirse a un material de mezcla de gasolina. En una realización, se agrega un butanol, tal como isobutanol, para oxigenar la gasolina. En otra realización, uno o más de otros compuestos oxigenados adecuados y un butanol se pueden mezclar en un material de mezcla de gasolina simultáneamente.
- En cualquiera de tales realizaciones, se pueden añadir uno o más isómeros de butanol y opcionalmente uno o más compuestos oxigenados adecuados adicionales en cualquier punto dentro de la cadena de distribución. Por ejemplo, un material de mezcla de gasolina se puede transportar a un terminal, y luego se puede mezclar un butanol y opcionalmente uno o más de otros compuestos oxigenados adecuados con el material de mezcla de gasolina, individualmente o en combinación, en el terminal. Como un ejemplo adicional, el uno o más materiales de mezcla de gasolina, uno o más isómeros de butanol y opcionalmente uno o más de otros compuestos oxigenados adecuados se pueden combinar en una refinería. También se pueden agregar otros componentes o aditivos en cualquier punto de la cadena de distribución. Además, el método de la presente invención se puede poner en práctica en una refinería, terminal, sitio de venta minorista o cualquier otro punto adecuado en la cadena de distribución.
- En una realización de la invención, los deméritos ponderados totales de la mezcla de gasolina están por debajo de aproximadamente 40, por debajo de aproximadamente 35, por debajo de aproximadamente 30, por debajo de aproximadamente 25, por debajo de aproximadamente 20, por debajo de aproximadamente 15 o por debajo de aproximadamente 10.
- Cuando el butanol se incluye en muchas mezclas probables de gasolina / butanol que, de lo contrario, no cumplirían con los límites de especificación de volatilidad actuales de ASTM y de la UE, el comportamiento de conducción en frío y encendido (CS & W) puede deteriorarse significativamente. Sin embargo, se ha descubierto de manera sorprendente e inesperada que el deterioro negativo asociado con el comportamiento de la facilidad de conducción CS & W cuando se incluye butanol en las mezclas de gasolina / butanol se evita mediante los métodos descritos en este documento.
- En particular, se probaron quince combustibles ASTM clase A con concentraciones de isobutanol que variaban de cero a 24 por ciento en volumen para analizar las propiedades de volatilidad y el comportamiento CS & W utilizando métodos estándar de la industria (por ejemplo, pruebas de inspección de destilación estándar y presión de vapor ASTM, pruebas de facilidad de conducción en arranque en frío y calentamiento CRC E28 estándar). Los quince combustibles se probaron para analizar el comportamiento CS & W en cada uno de 12 vehículos ligeros a 40°F [4,4°C], y un tercio de las pruebas se repitieron para obtener potencia estadística. Se realizaron un total de 240 evaluaciones de CS & W (20 en cada vehículo). Los resultados de estas pruebas se presentan en las Tablas 1 y 2 a continuación.
- Estas pruebas fueron modeladas después de un programa similar realizado por el Consejo Coordinador de Investigación (Programa CRC CM-138-02, documentado como Informe CRC No. 638); el objetivo del programa de CRC era establecer el efecto de volatilidad / composición de las gasolinas con bajo contenido de etanol (menos del 10 por ciento en volumen) en la facilidad de conducción CS y W. El programa CRC objeto estableció que la ecuación 1 anterior, en la que se agregó un término de "compensación" de etanol a la definición anterior del índice de facilidad de conducción ASTM, DI, describe el comportamiento de facilidad de conducción CS & W de las mezclas de gasolina que contienen tales bajas concentraciones de etanol. La Figura 1 es un gráfico del logaritmo natural medio corregido de los deméritos ponderados totales para varias mezclas de bajas concentraciones de isobutanol en la gasolina frente a las DI de ASTM para esas mezclas. La Figura 1 presenta los resultados de la facilidad de conducción para los combustibles con bajo contenido de butanol probados e indexados utilizando la Ecuación 1. Como es evidente, tanto gráficamente como a partir de la estadística de ajuste calculada, R^2 , la ecuación 1 no describe el comportamiento de la facilidad de conducción CS & W de los combustibles con bajo contenido en butanol.
- Los logaritmos naturales corregidos medios de los deméritos en peso total (TWD) en las figuras se calculan a partir de los datos de la flota para todas las pruebas CS & W. Representan un rendimiento promedio imparcial de un combustible en la flota de 12 vehículos empleados. Las 15 combinaciones de combustible y 12 vehículos totalizan 180 pruebas que se realizaron. Sin embargo, también se realizaron 60 pruebas adicionales que fueron repeticiones de algunas de las 180 pruebas. Por lo tanto, se realizaron un total de 240 pruebas. La media corregida es la media de mínimos cuadrados de cada combustible que está equilibrada, como si se realizara la misma cantidad de pruebas

en cada combinación de combustible y vehículo. Esto proporciona un TWD imparcial para cada combustible promediado sobre los 12 vehículos.

La siguiente extensión / modificación se hizo al índice de facilidad de conducción DI presentado como la Ecuación 1. Las Ecuaciones 2a y 2b a continuación presentan el índice de facilidad de conducción bajo en butanol o LBDI, que es una modificación de la DI ASTM, y es una combinación lineal de temperaturas, concentraciones de alcohol y E200.

$$\text{LBDI} = a_1T_{10} + a_2T_{50} + a_3T_{90} + a_4 \text{EtOH} + \text{BuOH}(a_5 - a_6E200) \quad (\text{Ec. } 2a)$$

donde LBDI es el índice de facilidad de conducción modificado; T_{10} , T_{50} , y T_{90} son las temperaturas para la destilación de 10, 50 y 90 por ciento en volumen, respectivamente, de la mezcla; EtOH y BuOH son los porcentajes en volumen de etanol y butanol, respectivamente, en la mezcla; E200 es el porcentaje en volumen de la mezcla que destila a temperaturas de hasta 200°F [93°C]; y a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 y a_6 son coeficientes seleccionados para proporcionar una relación sustancialmente lineal entre los valores de la combinación lineal antes mencionada para mezclas de gasolina que contienen butanol y opcionalmente etanol y los logaritmos de los deméritos ponderados totales medios medidos para tales mezclas, a concentraciones de etanol menores que 20 por ciento en volumen, menos de 19 por ciento en volumen, menos de 18 por ciento en volumen, menos de 17 por ciento en volumen, menos de 16 por ciento en volumen, menos de 15 por ciento en volumen, menos de 14 por ciento en volumen, menos de 13 por ciento en volumen, menos de 12 por ciento en volumen, menos de 11 por ciento en volumen, menos de 10 por ciento en volumen, menos de 9 por ciento en volumen, menos de 8 por ciento en volumen, menos de 7 por ciento en volumen, menos de 6 por ciento en volumen o menos de 5 por ciento en volumen, en concentraciones de butanol menores a 30 por ciento en volumen, menos de 29 por ciento en volumen, menos de 28 por ciento en volumen, menos de 27 por ciento en volumen, menos de 26 por ciento en volumen, menos de 25 por ciento en volumen, menos de 24 por ciento en volumen, menos de 23 por ciento en volumen, menos de 22 por ciento en volumen, menos de 21 por ciento en volumen, menos de 20 por ciento en volumen, menos de 19 por ciento en volumen, menos de 18 por ciento en volumen, menos de 17 por ciento en volumen, menos de 16 por ciento en volumen, menos de 15 por ciento en volumen, menos de 14 por ciento en volumen, menos de 13 por ciento en volumen, menos de 12 por ciento en volumen, menos de 11 por ciento en volumen, menos de 10 por ciento en volumen, menos de 9 por ciento en volumen, menos de 8 por ciento en volumen, menos de 7 por ciento en volumen, menos de 6 por ciento en volumen, o menos de 5 por ciento en volumen, y en concentraciones totales de etanol y butanol menores a 35 por ciento en volumen, menos de 30 por ciento en volumen, menos de 25 por ciento en volumen, menos de 20 por ciento en volumen, menos de 15 por ciento en volumen, menos del 10 por ciento en volumen. En una realización, la mezcla está libre de etanol.

El bajo índice de facilidad de conducción de butanol (LBDI) puede determinarse antes de mezclar la gasolina, el al menos un isómero de butanol de origen biológico y, opcionalmente, el etanol para formar la mezcla de butanol y gasolina. Alternativamente, el índice de facilidad de conducción bajo en butanol (LBDI) se puede determinar después de mezclar la gasolina, el al menos un isómero de butanol de origen biológico y opcionalmente etanol para formar la mezcla de butanol y gasolina. Si posteriormente se determina el LBDI, la cantidad de gasolina, la al menos una cantidad de isómero de butanol de origen biológico, el etanol o cualquier combinación de los mismos, se puede ajustar opcionalmente de modo que el LBDI tenga un valor igual a la combinación lineal $a_1T_{10} + a_2T_{50} + a_3T_{90} + a_4\text{EtOH} + \text{BuOH}(a_5 - a_6 E200)$ por debajo del límite máximo para el Índice de facilidad de conducción (DI) para la clase específica de gasolina. El índice de facilidad de conducción bajo en butanol (LBDI) puede determinarse durante la mezcla de la gasolina, el al menos un isómero de butanol de origen biológico y, opcionalmente, el etanol para formar la mezcla de butanol y gasolina. Si el LBDI se determina durante la mezcla, la cantidad de gasolina, la al menos una cantidad de isómero de butanol de origen biológico, el etanol o cualquier combinación de los mismos, se puede ajustar opcionalmente para que el LBDI tenga un valor igual a la combinación lineal $a_1T_{10} + a_2T_{50} + a_3T_{90} + a_4\text{EtOH} + \text{BuOH}(a_5 - a_6 E200)$ por debajo del límite máximo para el Índice de facilidad de conducción (DI) para la clase específica de gasolina. Por supuesto, el índice de facilidad de conducción bajo en butanol (LBDI) se puede determinar una o más veces, y se puede determinar en diversas etapas de combinación de la mezcla de butanol y gasolina, incluidos, entre otros, antes, durante y después de que la mezcla de gasolina y butanol sea producida.

Cuando la concentración de etanol es inferior a 10 por ciento en volumen, a_1 , a_2 , a_3 y a_4 son aproximadamente 1,5, 3, 1 y 2,4, respectivamente, y la Ecuación 2a se convierte en:

$$\text{LBDI} = 1.5 T_{10} + 3T_{50} + T_{90} + 2.4 \text{EtOH} + \text{BuOH}(a_5 - a_6E200) \quad (\text{Ec. } 2b)$$

Además, cuando la concentración de etanol es inferior al 10 por ciento en volumen y la concentración de butanol es inferior al 20 por ciento en volumen, a_1 , a_2 , a_3 , a_4 , a_5 y a_6 equivalen aproximadamente a 1,5, 3, 1, 2,4, 16 y 0,3 respectivamente, y las ecuaciones 2a y 2b se convierten en:

$$\text{LBDI} = 1.5 T_{10} + 3T_{50} + T_{90} + 2.4 \text{EtOH} + \text{BuOH}(16 - 0.3E200) \quad (\text{Ec. } 2c)$$

o en otras palabras:

$$\text{LBDI} = \text{DI} + \text{BuOH}(16 - 0.3\text{E}200) \quad (\text{Ec. 2d})$$

en donde DI es el ASTM DI antes mencionado. Como se ve por la forma de la ecuación, LBDI colapsa a la ASTM DI habitual cuando el butanol está ausente, y por lo tanto, los mismos límites de especificación establecidos para DI son aplicables para LBDI.

En aplicaciones europeas, la especificación de gasolina EN228 controla la volatilidad de rango medio para una buena facilidad de conducción CS & W al especificar un valor mínimo para E100, que es la fracción de combustible destilada por 100°C en la prueba de destilación estándar. Las pruebas también han demostrado que la presente especificación y el valor límite F100 no son aplicables para gasolinas con bajo contenido de butanol. En consecuencia, la presente invención define el "E100 efectivo" como la combinación lineal:

$$\text{Eff}_{100} = \text{E100} - \text{BuOH}(b_1 - b_2\text{E}100) \quad (\text{Ec. 3a})$$

Donde Eff_{100} es el nuevo índice de facilidad de conducción modificado designado como "E100 efectivo"; E100 es el porcentaje de volumen de combustible destilado a 100°C como se observa en la prueba de destilación estándar, y BuOH es de nuevo el contenido de butanol de combustible en porcentaje de volumen; las tres cantidades están en unidades de porcentaje en volumen; y b_1 es aproximadamente 2,3, y b_2 es aproximadamente 0,034. Estos son coeficientes seleccionados para proporcionar una relación sustancialmente lineal entre los valores de la combinación lineal antes mencionada para mezclas de gasolina que contienen butanol y opcionalmente etanol y los logaritmos naturales de los deméritos ponderados totales medios medidos para tales mezclas, a concentraciones de etanol inferiores al 20% en volumen, menos de 19 por ciento en volumen, menos de 18 por ciento en volumen, menos de 17 por ciento en volumen, menos de 16 por ciento en volumen, menos de 15 por ciento en volumen, menos de 14 por ciento en volumen, menos de 13 por ciento en volumen, menos de 12 por ciento en volumen, menos de 11 por ciento en volumen, menos de 10 por ciento en volumen, menos de 9 por ciento en volumen, menos de 8 por ciento en volumen, menos de 7 por ciento en volumen, menos de 6 por ciento en volumen o menos de 5 por ciento en volumen, a concentraciones de butanol menores de 30 por ciento, menos de 29 por ciento en volumen, menos de 28 por ciento en volumen, menos de 27 por ciento en volumen, menos de 26 por ciento en volumen, menos de 25 por ciento en volumen, menos de 24 por ciento en volumen, menos de 23 por ciento en volumen, menos de 22 por ciento en volumen, menos de 21 por ciento en volumen, menos de 20 por ciento en volumen, menos de 19 por ciento en volumen, menos de 18 por ciento en volumen, menos de 17 por ciento en volumen, menos de 16 por ciento en volumen, menos de 15 por ciento en volumen, menos de 14 por ciento en volumen, menos de 13 por ciento en volumen, menos de 12 por ciento en volumen, menos de 11 por ciento en volumen, menos de 10 por ciento en volumen, menos de 9 por ciento en volumen, menos de 8 por ciento en volumen, menos de 7 por ciento en volumen, menos de 6 por ciento en volumen, o menos de 5 por ciento en volumen, y en concentraciones totales de etanol y butanol menores a 35 por ciento en volumen, menos de 30 por ciento en volumen, menos de 25 por ciento en volumen, menos de 20 por ciento en volumen, menos de 15 por ciento en volumen, menos de 10 por ciento en volumen. En una realización, la mezcla está libre de etanol.

Cuando la concentración de etanol es inferior a 5 por ciento en volumen y la concentración de butanol es inferior a 20 por ciento en volumen, b_1 y b_2 son aproximadamente 2,3 y 0,034, respectivamente, y la Ecuación 3a se convierte en:

$$\text{Eff}_{100} = \text{E100} - \text{BuOH}(2.3 - 0.034\text{E}100) \quad (\text{Ec. 3b})$$

Una vez más, el nuevo índice Eff_{100} vuelve a la forma habitual cuando el butanol está ausente, y por lo tanto, los valores límite existentes establecidos para E100 son aplicables para Eff_{100} .

En cada caso, el índice se emplea insertando datos de prueba de destilación para un combustible objeto en la ecuación y calculando el valor del nuevo índice. Para LBDI, el valor resultante calculado a partir de las Ec. 2a-2c luego se compara con el límite máximo de especificación para DI dado para esa clase de combustible como se especifica en la Tabla 1 de ASTM D 4814-08a. Si el LBDI calculado está por debajo del máximo DI especificado para la clase de volatilidad apropiada, el combustible tendrá un comportamiento CS & W aceptable. Del mismo modo para Eff_{100} , el valor calculado a partir de los datos de prueba en las Ec. 3a-3b se compara con el valor mínimo E100 para esa clase de combustible como se especifica en la Tabla 2 en EN 228: 2008. Si el valor calculado de Eff_{100} está por encima del mínimo especificado para F100 para la clase de volatilidad adecuada, el combustible tendrá un comportamiento CS & W aceptable.

Las Ec. 2a-2d y 3a-3b son significativamente más efectivas que la Ec. 1 en la correlación de los resultados de la facilidad de conducción CS & W para los combustibles con bajo contenido de butanol, como se muestra en las Figuras 2 y 3. Las Figuras 2 y 3 establecen la eficacia de las Ecs. 2a-2d y 3a-3b, respectivamente, al describir el comportamiento de la facilidad de conducción CS & W de gasolinas de bajo contenido en butanol a partir de la

volatilidad y las propiedades de composición. Para demostrar que los límites de especificación actuales de ASTM D 4814 y EN 228 son apropiados para los nuevos índices, los datos de las Figuras 2 y 3 se vuelven a trazar sin la transformación logarítmica en las Figuras 4 y 5, respectivamente. Estas representaciones también difieren en que se han asignado símbolos específicos para indicar las concentraciones de butanol de los combustibles probados.

5 Los datos en la Figura 4 abarcan las concentraciones de isobutanol hasta 24 por ciento en volumen, incluyen los combustibles convencionales de i-BuOH al 0 por ciento en volumen como puntos de referencia, y también abarcan el rango de comportamiento de la facilidad de conducción de aceptable a inaceptable. Se incluyen combustibles convencionales tanto por debajo como por encima del límite DI de 1250. Debido a que los rangos variables son tan completos, se puede concluir que el límite presente de 1250 DI máximo para combustibles de clase A también es apropiado para combustibles que contienen hasta 24 por ciento en volumen de isobutanol cuando se usa LBDI como índice. Es evidente que los combustibles que contienen hasta 24 por ciento en volumen de isobutanol se pueden formular usando 1250 LBDI como límite y alcanzan el mismo nivel bajo de demérito que los combustibles convencionales sin butanol indexados a 1250 DI. Del mismo modo, los combustibles de butanol con LBDI por encima de 1250 tienen niveles de deméritos más altos e inaceptables, al igual que los combustibles convencionales sin butanol con DI por encima de 1250.

Se pueden obtener conclusiones similares para las especificaciones e índices de estilo europeo de la Figura 5. Los datos para la gama completa de combustibles libres de butanol y con butanol abarcan nuevamente el rango de comportamiento de facilidad conducción desde aceptable (combustibles convencionales con E100 por encima del 46 por ciento en volumen) hasta inaceptable (combustibles convencionales con E100 por debajo del 46 por ciento en volumen). La Figura 5 muestra que cuando los combustibles de isobutanol se mezclan con Eff₁₀₀ mayor o igual al 46 por ciento en volumen, los deméritos de la facilidad de conducción son tan bajos como los combustibles convencionales sin butanol mezclados al límite establecido de E100 mayor o igual al 46 por ciento en volumen. Los datos también sugieren que el límite establecido del mínimo 46 por ciento en volumen puede ser demasiado restrictivo, ya que es evidente que tanto los combustibles convencionales como los que contienen butanol contienen un Eff₁₀₀ tan bajo como 40 por ciento en volumen, aproximadamente, también exhiben deméritos de facilidad de conducción muy bajos.

De acuerdo con la invención, las Figuras 2 y 3 también se pueden usar para calcular el TWD de una nueva mezcla de gasolina que comprende butanol, y opcionalmente etanol. El método implicaría mezclar gasolina con butanol y, opcionalmente, etanol; medir los valores de E200, T₁₀, T₅₀, y T₉₀ de la mezcla de gasolina, introducir los valores de E200, T₁₀, T₅₀, y T₉₀ en la ecuación $a_1T_{10} + a_2T_{50} + a_3T_{90} + a_4EtOH + BuOH$ (a_5-a_6 E200) para calcular el LBDI de la combinación de combustible usando la ecuación apropiada 2a-d anterior, y correlacionar el valor de LBDI de la mezcla de combustible usando la Figura 2 para calcular un TWD para la mezcla de gasolina. El TWD calculado de la mezcla de gasolina se puede utilizar para predecir el comportamiento de conducción de arranque en frío y el calentamiento del combustible.

Los datos a partir de los cuales se realizaron los gráficos en las Figuras 2 y 3 se presentan en las Tablas 1 y 2, respectivamente. Se considera que los combustibles para los cuales TWD son de hasta aproximadamente 20 permiten características de facilidad de conducción aceptables. Los datos en la Tabla 1 sugieren de manera inexacta que los DI de los combustibles 3, 4, 6, 7, 9, 13 y 18 ofrecerían características de facilidad de conducción aceptables, pero sus LBDI indican que sus características de facilidad de conducción son inaceptables o, en un caso, solo en el límite. Los datos en la Tabla 2 sugieren de manera imprecisa que los E100 de los combustibles 3, 4, 6, 7 y 18 proporcionarían características de facilidad de conducción aceptables, pero los Eff100 indican lo contrario que son inaceptables, o en un caso, solo limítrofes.

Tabla 1

Combustible	clase A, DI	% i-BuOH	T10°F [-12°C]	T50°F [10°C]	T90°F [32°C]	E200, vol%	DI	LBDI	TWD
0	1250	0	128,65	217,9	343,7	43,05	1190	1190	10
1	1250	0	136,5	231,5	345,8	33,7	1245	1245	15
2	1250	0	152,45	240,7	359,05	22,35	1310	1310	32
3	1250	16	151,7	209,2	332	31,5	1187	1292	34,9
4	1250	16	148,8	213,2	370,1	28,7	1233	1351	93
5	1250	16	162,3	226,4	361,8	20,9	1284	1440	174,3
6	1250	24	139,7	208,3	344,4	36,6	1179	1299	33
7	1250	24	152,8	213,6	365,8	26,1	1236	1432	103,8
8	1250	24	170,4	221,6	376,5	18,4	1297	1548	305

Combustible	clase A, DI	% i-BuOH	T10°F [-12°C]	T50°F [10°C]	T90°F [32°C]	E200, vol%	DI	LBDI	TWD
9	1250	8	148,25	225,9	337,65	31,45	1238	1290	30
10	1250	0	128,65	217,9	343,7	43,05	1190	1190	10,7
11	1250	0	152,45	240,7	359,05	22,35	1310	1310	41,2
13	1250	8	148,25	225,9	337,65	31,45	1238	1290	30
14	1250	0	131	207,2	331,6	46,5	1150	1150	8,3
15	1250	16	133	202,3	331,9	48,3	1138	1162	10,8
16	1250	24	135,8	205,9	331,9	44,9	1153	1214	12,3
17	1250	16	145,6	201,9	321,4	46,7	1146	1177	16
18	1250	16	136,4	209,3	357,4	41,9	1190	1245	19

Tabla 2

Combustible	clase A, E100 espec	i-BuOH, vol%	E70, vol%	E100	Eff100	TWD
0	46 min	0	25,1	47,7	47,7	10,1
1	46 min	0	17,6	39,4	39,4	15,6
2	46 min	0	11,15	28,5	28,5	32,9
3	46 min	16	11,5	53,9	46,4	34,9
4	46 min	16	12	48,0	37,4	93,3
5	46 min	16	9,2	34,4	16,4	174,3
6	46 min	24	15,3	57,4	49,0	33,7
7	46 min	24	11	46,1	28,5	103,8
8	46 min	24	7,9	31,3	1,6	305,2
9	46 min	8	12,4	41,6	34,5	30,2
10	46 min	0	25,1	47,7	47,7	10,7
11	46 min	0	11,15	28,5	28,5	41,2
13	46 min	8	12,4	41,6	34,5	30,9
14	46 min	0	26,1	52,5	52,5	8,3
15	46 min	16	22,5	58,9	54,2	10,8
16	46 min	24	20,4	57,8	49,8	12,3
17	46 min	16	16	62,9	60,3	16,1
18	46 min	16	18,9	53,5	45,9	19,8

5 El método general para determinar los coeficientes de a1 a a6 para el rango completo de concentraciones de etanol de hasta 20 por ciento en volumen y concentraciones de butanol de hasta 34 por ciento es similar al utilizado para determinar el etanol compensado por el programa CRC (Programa CRC CM-138 -02, Informe de CRC n.º 638) al que se hace referencia más arriba. Este método implica el desarrollo de una ecuación de regresión que relaciona un logaritmo natural de TWD medido por la prueba de CS & W estándar de CRC E28 con las correspondientes variables de combustible. Para lograr el colapso de esta ecuación a la ecuación DI estándar, los coeficientes de a1 a a4 se eligieron para ser los mismos que los utilizados en la ecuación DI ASTM D 4814. Las variables adicionales de combustible E200 e iBuOH se agregaron para proporcionar una correlación que se ajustaba a los datos dentro de la variabilidad del método de prueba, y sus valores se calcularon de acuerdo con el método de mínimos cuadrados utilizando un modelo estadístico lineal general. En particular, el contenido de iBuOH se añadió como un término lineal y se agregó E200 como un término de interacción (es decir, iBuOH * E200). La Figura 2 muestra la buena correlación para esta relación semilogarítmica. Los coeficientes para otros isómeros de butanol pueden derivarse realizando pruebas CS & W usando combustibles que contienen el isómero de interés en diversas concentraciones y

10

analizando estadísticamente los resultados (es decir, el logaritmo natural de TWD) usando un modelo estadístico lineal general con factores: DI, concentración de isómero de butanol y $E_{200} * \text{concentración de isómero de butanol}$.

5 Del mismo modo, los coeficientes para la versión europea de la ecuación, b_1 , y b_2 se estiman mediante el análisis estadístico del logaritmo natural TWD como una función de E_{100} , la concentración de isómero de butanol y la concentración de isómero de butanol $E_{100} *$ usando un modelo lineal general. La Figura 3 muestra los resultados de esta correlación semilogarítmica.

10 Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente que, si otras medidas del perfil de volatilidad o punto de ebullición, como T_{20} , T_{30} , E_{158} o E_{70} , de una mezcla de gasolina fueran empleadas en lugar de T_{10} , T_{50} , T_{90} , E_{200} o E_{100} , esto daría como resultado variaciones relativamente menores de las Ecuaciones 2(a)-2(d) y 3(a)-3(b), pero el método y la mezcla de gasolina reivindicados de esta invención incluyen tales variaciones.

15 Las tablas 3 y 4 contienen datos de pruebas de facilidad de conducción similares a las empleadas para esos datos en las tablas 1 y 2. Los combustibles empleados eran de las clases de volatilidad AA y E y solo gasolina o mezclas de gasolina con etanol solo, isobutanol solo o ambos etanol e isobutanol. En la Tabla 3 para combustibles que eran solo gasolina o mezclas de gasolina y solo etanol, los DI y LBDI eran iguales. Para los combustibles que eran mezclas de gasolina con butanol solo o ambos, butanol y etanol, los LBDIs eran más grandes que los DI, y generalmente cuanto más se aproximaban los LBDI al máximo especificado para el D 4814 DI, mayor era el número de deméritos. En la Tabla 4, los E_{100} y Eff_{100} eran iguales para los combustibles que eran gasolina solo o mezclas de gasolina con etanol solo. Los Eff_{100} eran generalmente más pequeños que los E_{100} para combustibles que eran mezclas de gasolina con butanol solo o con butanol y etanol. Los Eff_{100} inferiores o más cercanos al mínimo especificado para E_{100} generalmente tenían mayores cantidades de deméritos.

20

Tabla 3

ID de combustible	D4814 Clase de volatilidad	D4814 espec, F	DI	% i-BuOH	% EtOH	T10, °F [-12°C]	T50, °F [10°C]	T90, °F [32°C]	E200 vol%	DI	LBDI	Deméritos de la facilidad de conducción
AA-0	AA	1250 máximo	0	0	0	158,4	224,9	351,4	34,7	1264	1264	11,5
AA-1	AA	1250 máximo	0	10	10	137,3	211,2	341,6	46,2	1205	1205	11,7
AA-2	AA	1250 máximo	16	0	0	146,7	205,6	333,8	43,6	1171	1217	11,2
AA-3	AA	1250 máximo	16	0	0	146,7	208,9	347,1	41,0	1194	1253	15,0
AA-4	AA	1250 máximo	0	10	10	137,1	219,8	359,6	44,8	1249	1249	14,6
AA-5	AA	1250 máximo	8	5	5	139,7	201,5	335,3	48,9	1161	1172	12,4
AA-6	AA	1250 máximo	8	5	5	140,1	206,7	353,7	46,1	1196	1213	15,3
AA-7	AA	1250 máximo	0	10	10	138,3	213,7	274	44	1147	1147	9,7
AA-9	AA	1250 máximo	16	0	0	152,7	201,8	288,1	46,4	1123	1156	10,4
AA-10	AA	1250 máximo	8	5	5	142,4	199,8	282,8	50,3	1108	1115	10,1
AA-11	AA	1250 máximo	0	0	0	141,9	224,6	341,8	36,9	1228	1228	10,3
E-16	E	1200 máximo	0	10	10	111,6	197,3	342,3	50,4	1126	1126	15,5
E-17	E	1200 máximo	16	0	0	110	206	319,9	45,6	1103	1140	15,4
E-18	E	1200 máximo	16	0	0	108,8	194,1	306,7	54,4	1052	1047	10,6
E-19	E	1200 máximo	0	0	0	98,4	205,8	343,4	48,6	1108	1108	11,0
E-20	E	1200 máximo	16	0	0	109,2	208,3	335,8	43,2	1125	1173	17,8

Tabla 4

Combustible	Clase de volatilidad	EN 228 E100 espec vol% Min	vol% i-BuOH	% EtOH	EN228 E100 vol%	Eff100 vol%	Deméritos de la facilidad de conducción
AA-0	AA	46	0	0	42,6	42,6	11,5
AA-1	AA	N / A	0	10	50,4		11,7
AA-2	AA	46	16	0	58,2	53,1	11,2
AA-3	AA	46	16	0	52,8	44,8	15,0
AA-4	AA	N / A	0	10	48,5		14,6
AA-5	AA	46	8	5	57,3	54,5	12,4
AA-6	AA	46	8	5	52,7	48,6	15,3
AA-7	AA	N / A	0	10	49,6		9,7
AA-9	AA	46	16	0	70,0	71,3	10,4
AA-10	AA	46	8	5	61,7	60,1	10,1
AA-11	AA	46	0	0	43,1	43,1	10,3
E-16	E	N / A	0	10	53,2		15,5
E-17	E	46	16	0	56,6	50,6	15,4
E-18	E	46	16	0	65,3	64,1	10,6
E-19	E	46	0	0	51,6	51,6	11,0
E-20	E	46	16	0	53	45,8	17,8

También se ha encontrado sorprendentemente e inesperadamente que el LBDI de una mezcla de gasolina con un isómero de butanol de origen biológico y opcionalmente etanol puede mantenerse por debajo, o reducirse a un nivel inferior, al máximo especificado para esa clase de gasolina añadiendo un volumen suficiente de un hidrocarburo ligero a la mezcla. Dichos hidrocarburos ligeros sirven para modificar la distribución de temperatura de ebullición de la mezcla para mejorar la evaporación / combustibilidad del combustible en un motor frío. Algunas corrientes de refinería que podrían emplearse como tales hidrocarburos ligeros se enumeran en la Tabla 5. Ejemplos de este uso son los hidrocarburos usados de azeótropos con los compuestos oxigenados en la mezcla de gasolina, a saber, isómeros de butanol y etanol. Dichos azeótropos hierven a temperaturas aún más bajas que el hidrocarburo específico que se agrega a la mezcla y que es un componente del azeótropo. Por lo tanto, el hidrocarburo ligero añadido que forma el azeótropo tiene un efecto mayor en la reducción del punto de ebullición de la mezcla de lo que se esperaría del punto de ebullición del propio hidrocarburo añadido. Los hidrocarburos adecuados de este tipo y los puntos de ebullición de sus azeótropos con etanol y cada isómero de butanol se muestran en la Tabla 6. La palabra "azeótropo" en la Tabla 6 indica que no se formó el azeótropo. En la Tabla 6, el % en peso es el porcentaje en peso del hidrocarburo en el azeótropo. En una realización, los hidrocarburos ligeros pueden comprender de 5 a 9 átomos de carbono, y pueden comprender al menos una corriente de refinería que tiene T90s menos de 260°F [127°C], la corriente de refinería comprende parafinas, cicloparafinas, olefinas o compuestos aromáticos o mezclas de los mismos, o los hidrocarburos ligeros pueden comprender al menos un hidrocarburo que forma azeótropos con butanol o etanol, si el etanol está presente, que hierve a 216°F [102°C] o inferior, o el hidrocarburo ligero puede comprender mezclas y combinaciones de los mismos.

Tabla 5

Nombre de la corriente	Destilación aproximada, °F [° C]			Principales tipos de productos químicos
	T10	T50	T90	
Isomerato	116 [47]	130 [54]	160 [71]	parafinas ramificadas C5-C6
Nafta virgen ligera	95 [35]	130 [54]	180 [82]	C5-C8 parafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos
Nafta ligera de primera destilación	95 [35]	130 [54]	180 [82]	C5-C8 parafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos

ES 2 673 274 T3

Nombre de la corriente	Destilación aproximada, °F [° C]			Principales tipos de productos químicos
	T10	T50	T90	
Nafta catalíticamente craqueada ligera	110 [43]	140 [60]	250 [121]	C5-C8 parafinas, cicloparafinas, olefinas, aromáticos
Nafta hidrocraqueada ligera	110 [43]	130 [54]	175 [79]	C5-C8 parafinas, cicloparafinas, aromáticos
Nafta coque hidrotratada ligera	115 [46]	140 [60]	200 [93]	C5-C8 parafinas, cicloparafinas, aromáticos
Nafta hidrotratada ligera	115 [46]	140 [60]	200 [93]	C5-C8 parafinas, cicloparafinas, aromáticos
Alquilato ligero	165 [74]	215 [102]	230 [110]	Parafinas ramificadas C6-C9
Reformado ligero	150 [66]	190 [88]	240 [116]	C7-C8 aromáticos
Residuos de refinado	150 [66]	180 [82]	240 [116]	C6-C9 parafinas, cicloparafinas

Tabla 6

Hidrocarburo	Punto de ebullición (°C)	Azeótropo con Isobutanol		Azeótropo con n-butanol		Azeótropo con 2-butanol		Azeótropo con t-butanol		Azeótropo con etanol	
		B _i Pt, (°C)	En peso, %	B _i Pt, (°C)	En peso, %	B _i Pt, (°C)	En peso, %	B _i Pt, (°C)	En peso, %	B _i Pt, (°C)	En peso, %
n-pentano	36,1									34,3	95
ciclopentano	36,15									44,7	92,5
n-hexano	68,9	68,3	97,5	68,2	96,8			63,7	78	58,68	79
metilciclopentano	72	71	95			69,7	88,5	66,6	74		
benceno	80,1	79,3	92,6	zeótropo		78,5	84,6	73,95	63,4	67,9	68,3
ciclohexano	80,75	78,3	86	79,8	90,5	76	82	71,2	65,8	64,8	70,8
ciclohexeno	82,7	80,5	85,8	82	95						
n-heptano	98,45	90,8	73	93,85	82	88,1	63,3	78	38		
2,2,4-trimetil pentano	99,3	92	73	88		88	66,2				
metilciclohexano	100,8	92,6	68	95,3	80	89,7	61,8	78,8	34		
2,5-dimetil hexano	109,2	98,7	58					81,5	23		
tolueno	110,7	101,2	55	105,5	72,2	95,3	45	zeótropo		76,7	32
cis-1,3-dimetil ciclohexano	120,7	102,2	44								
n-octano	125,75			108,45	54,8					77	22
etil benceno	136,15	107,2	20	115,85	34,9					zeótropo	
p-xileno	138,4	107,1	11,4	115,7	32			zeótropo		zeótropo	
m-xileno	139			116,5	28,5						
o-xileno	143,6			116,8	25						
n-nonano	150,7			115,9	28,5						

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una mezcla de butanol y gasolina que tiene un buen comportamiento de facilidad de conducción de arranque en frío y calentamiento (CS & W) que comprende:
- (a) proporcionar al menos un isómero de butanol de origen biológico obtenido mediante producción fermentativa; y
- 5 (b) mezclar dicho isómero de butanol, y opcionalmente etanol con gasolina, para formar una mezcla de butanol y gasolina, la mezcla de butanol y gasolina tiene una presión de vapor correspondiente a una clase específica de volatilidad EN228: 2008 de gasolina;
- (c) determinar un valor Eff_{100} para la mezcla de gasolina por la combinación lineal E100-BuOH (b_1 - b_2 E100); en donde
- 10 BuOH es la concentración en porcentaje en volumen del al menos un isómero de butanol de origen biológico en la mezcla de butanol y gasolina;
- E100 es el porcentaje en volumen de la mezcla de gasolina y butanol que destila a temperaturas de hasta 100°C; y en donde b_1 es aproximadamente 2,3; y b_2 es aproximadamente 0,034;
- 15 cuando la al menos una concentración de isómero de butanol de origen biológico es menor que 20 por ciento en volumen;
- y
- (d) mezclar un volumen suficiente de hidrocarburos ligeros para ajustar las concentraciones de la gasolina y el al menos un isómero de butanol y / o etanol de tal manera que el valor de Eff_{100} esté por encima del límite mínimo para E100 para esa clase de gasolina como se especifica en la Tabla 2 de EN228: 2008.
- 20 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además añadir uno o más aditivos a la mezcla de gasolina.
3. El método de la reivindicación 2, en el que uno o más aditivos incluyen detergentes, antioxidantes, potenciadores de la estabilidad, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión y desactivadores de metales.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el al menos un isómero de butanol y la gasolina de origen biológico se mezclan en un terminal.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, en el que al menos un isómero de butanol y una gasolina de origen biológico se mezclan en la refinería.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el al menos un isómero de butanol de origen biológico es el isobutanol.
7. Una mezcla de butanol y gasolina con un buen comportamiento de facilidad de conducción en arranque en frío y calentamiento (CS & W) que comprende una combinación de una clase de gasolina de volatilidad EN228: 2008
- 30 específica, al menos un isómero de butanol de origen biológico obtenido por producción fermentativa y, opcionalmente, etanol, la mezcla de butanol y gasolina que tiene una presión de vapor correspondiente a una clase de gasolina de volatilidad EN228: 2008 de la Tabla 2 específica;
- en donde la mezcla de gasolina y butanol tiene un valor Eff_{100} determinado por la combinación lineal E100-BuOH (b_1 - b_2 E100); en donde BuOH es la al menos una concentración de isómero de butanol de origen biológico en porcentaje en volumen en la mezcla de butanol y gasolina; E100 es el porcentaje en volumen de la mezcla de gasolina y
- 35 butanol que destila a temperaturas de hasta 100°C; y
- en donde b_1 es aproximadamente 2,3; y b_2 es aproximadamente 0,034, cuando la al menos una concentración de isómero de butanol de origen biológico es menor que 20 por ciento en volumen; y
- en donde el valor de Eff_{100} está por encima del límite mínimo para F100 para esa clase de gasolina como se
- 40 especifica en la Tabla 2 de EN228: 2008.
8. La mezcla de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente uno o más aditivos.
9. La mezcla de la reivindicación 8, en la que el uno o más aditivos incluyen detergentes, antioxidantes, potenciadores de la estabilidad, desemulsionantes, inhibidores de la corrosión y desactivadores de metales.
- 45 10. La mezcla de la reivindicación 7, en la que el al menos un isómero de butanol de origen biológico es el isobutanol.

Fig. 1

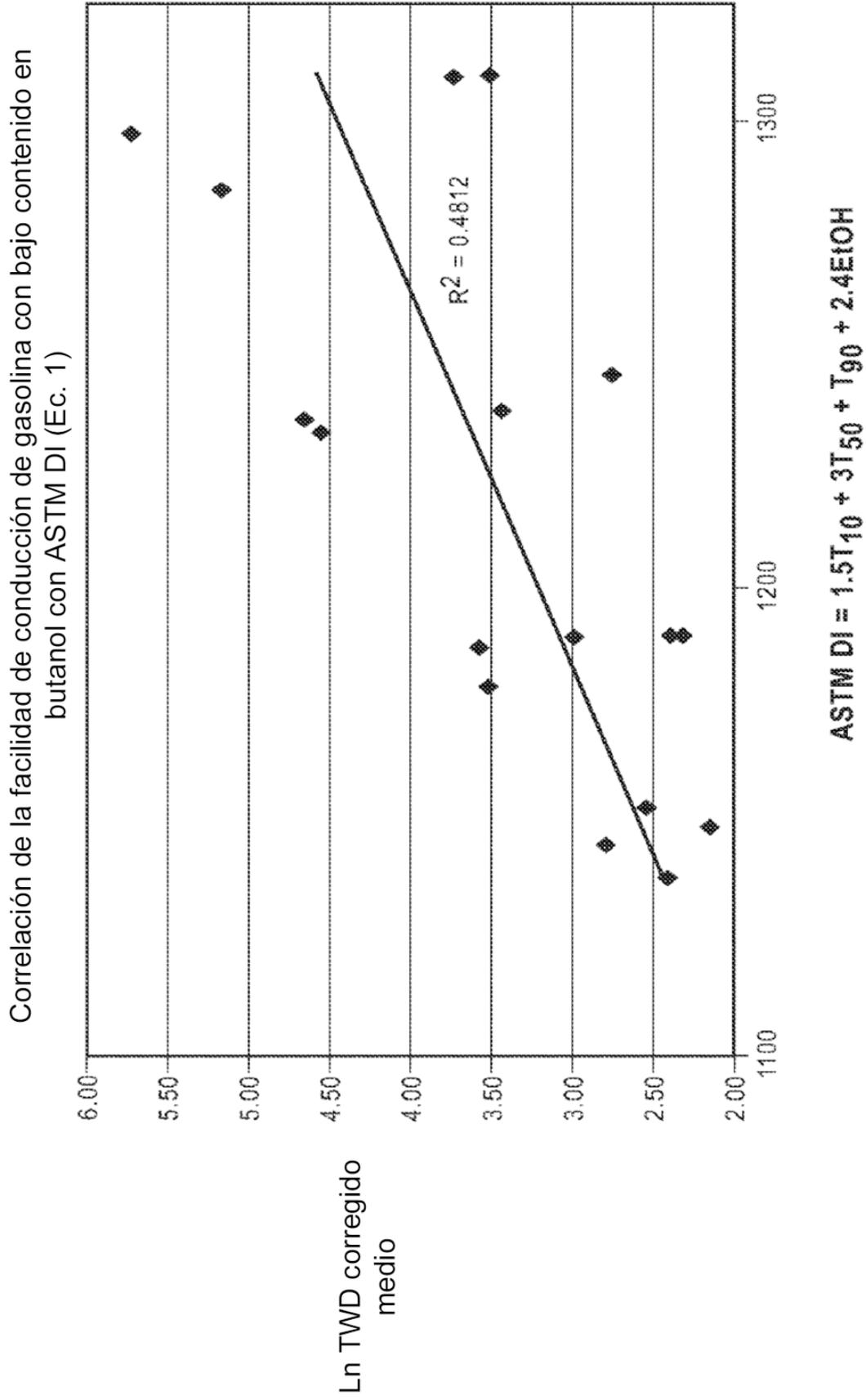


Fig. 2

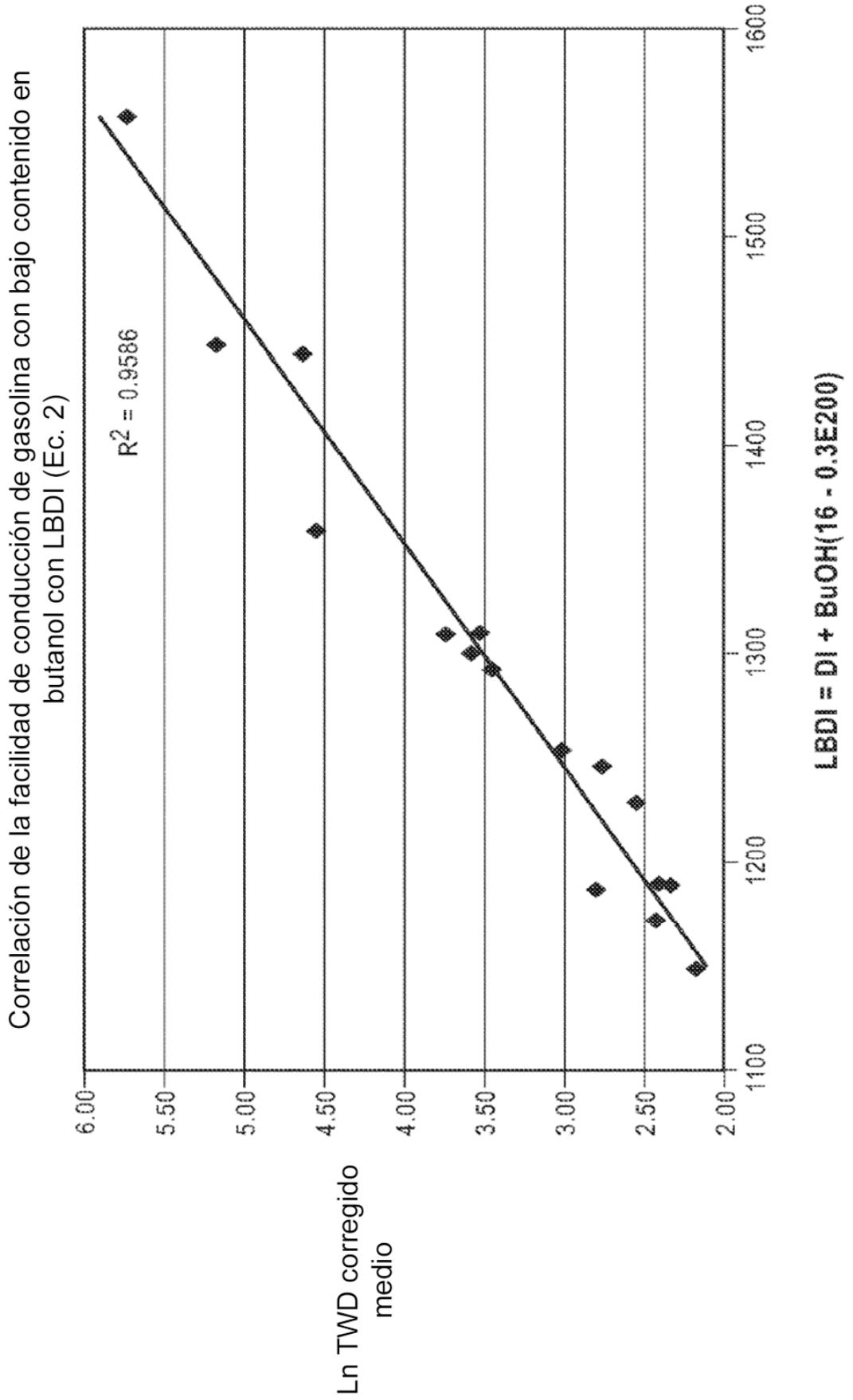


Fig. 3

Correlación de la facilidad de conducción de gasolina con bajo contenido en butanol con Eff100 (Ec. 3)

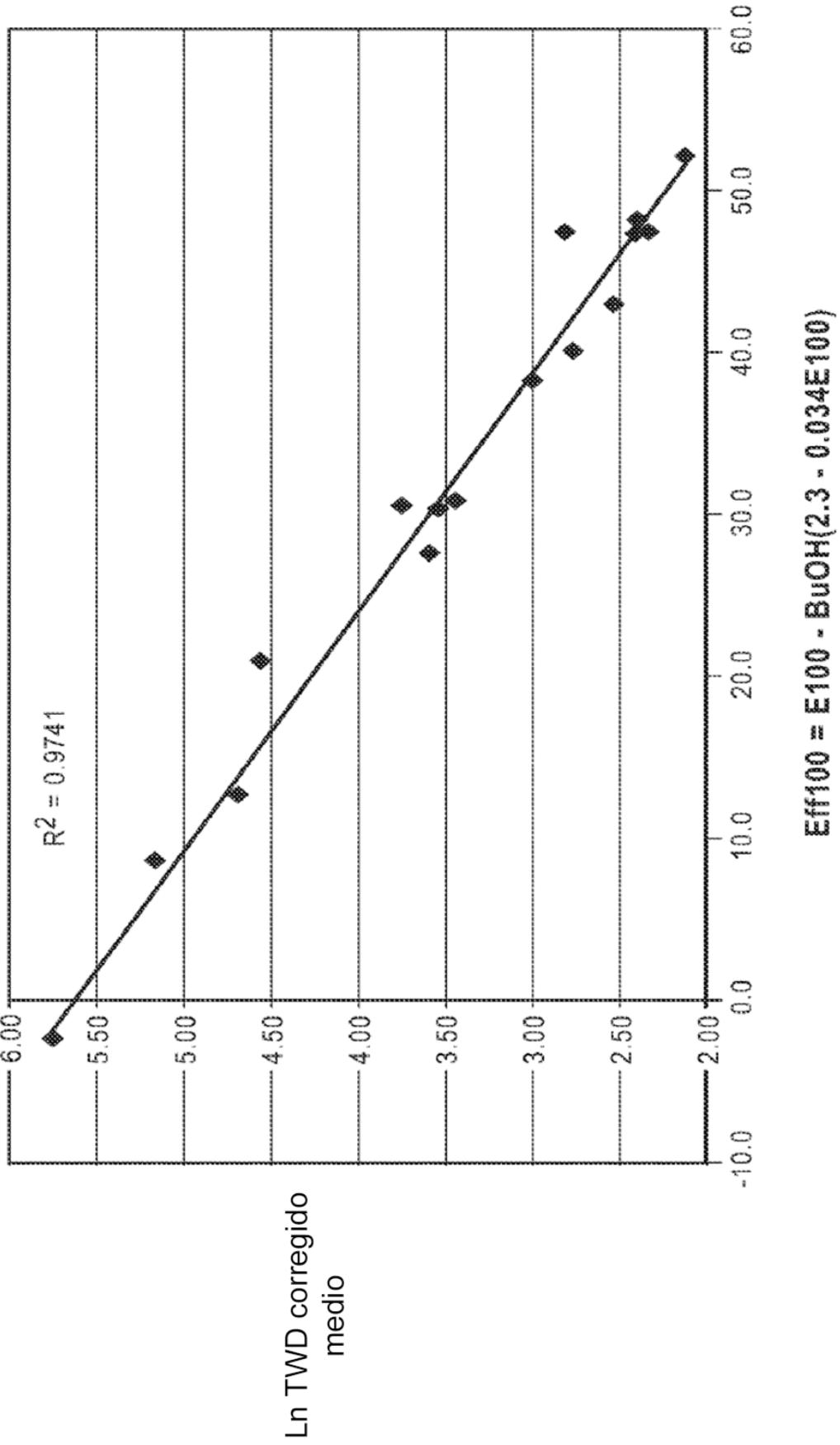


Fig. 4

El límite LBDI 1250 máximo es eficaz para el control de deméritos de CS&W en combustibles de gasolina con bajo contenido en butanol

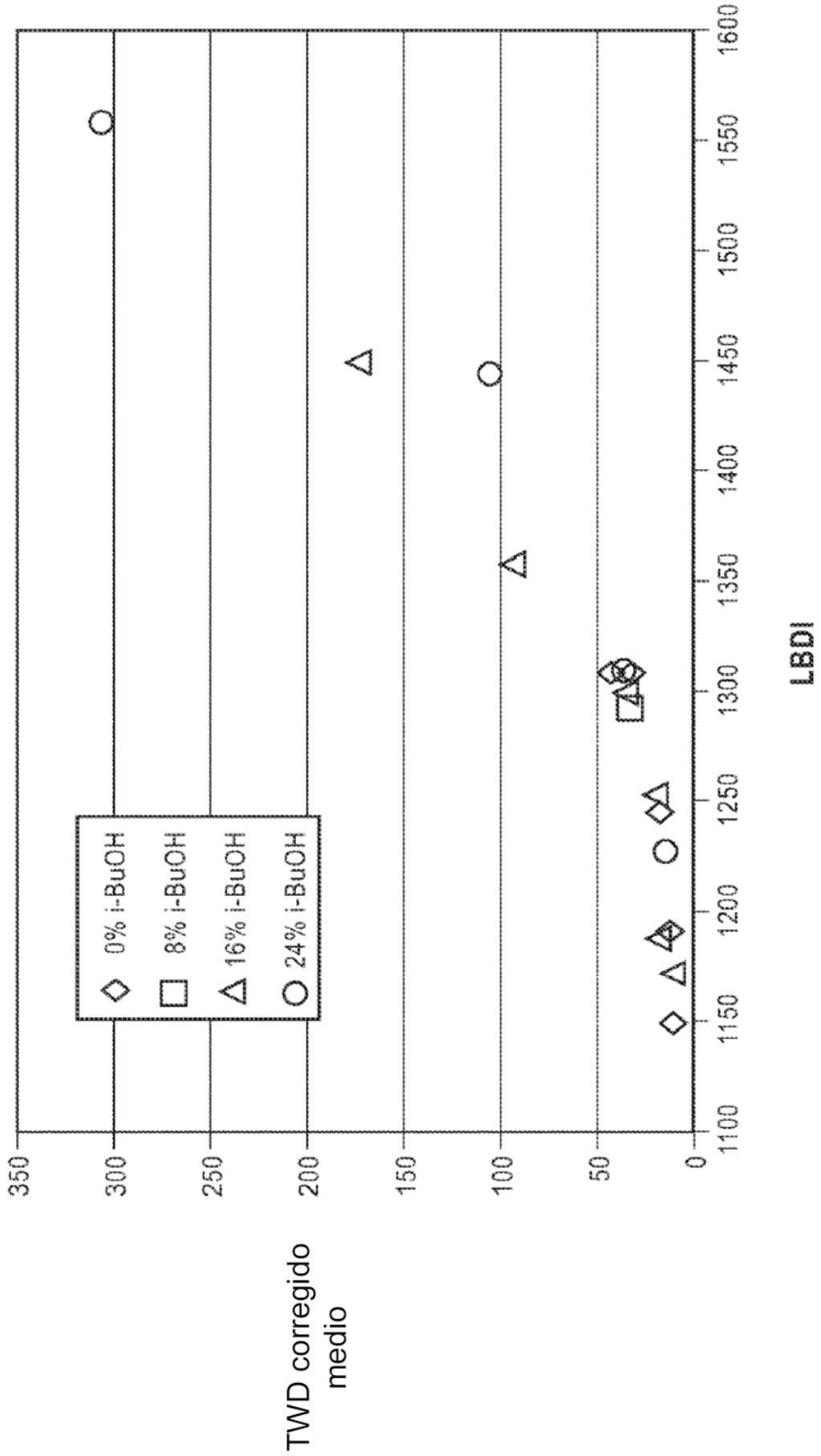


Fig. 5

El límite Eff100 al 46% mínimo es eficaz, y quizás excesivamente restrictivo, para el control de deméritos de CS&W en combustibles de gasolina con bajo contenido en butanol

