

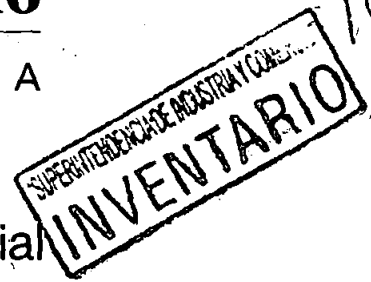


Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



Organización y
Normalización CSA Ltda



Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD

PCT

PATENTE DE INVENCION

08-114572

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO COMPOSICION DE BIOCOMBUSTIBLE Y METODO PARA PRODUCIR
UN BIOCOMBUSTIBLE

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL C10L 1/182

71. SOLICITANTE 1. NEW GENERATION BIOFUELS, INC
2. PTJ BICENERGY HOLDING LTD.

DOMICILIO 1. ESTADOS UNIDOS DE AMERICA 2. CHIPRE

74. APODERADO LUZ HELENA VILLAMIL JIMENEZ

22. BOGOTÁ, D. C., 27 OCT. 2000

PETITORIO



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-114572-00000-0000

Fecha: 2008-10-27 15:58:55 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 218

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

24 nov 2008

①

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I

(1/12 222)



Capítulo II

②

SOLICITANTE
(71)

Nombre:

1. NEW GENERATION BIOFUELS, INC.

2. PTJ BIOENERGY HOLDING LTD.

Dirección:

1. 1000 Primera Boulevard, Suite 3130
Lake Mary, Florida 32746, Estados
Unidos de America

2. 1 Lampousas, 1095 Nicosia, Chipre

Nacionalidad o Domicilio:

1. Estados Unidos de America
2. Chipre

Lugar de Constitución:

1. Estados Unidos de America
2. Chipre

Teléfono:

Fax:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número

③

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre:

LUZ HELENA VILLAMIL JIMÉNEZ

Dirección:

Calle 93-A No. 14-17 Oficina 609

Teléfono:

256-3401

Fax:

601-9522

E-Mail:

luzvillamil@villamil-ip.com

IDENTIFICACION

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Número 41750
043

Cual TP 29882

④

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre:

1. PETRUCCI, Ferdinando
2. FESTUCCIA, Andrea

Dirección:

1. Via Stazione 133/A, Arce, Italia
2. Circonvallazione Gianicolense, 295, Roma

Nacionalidad y Domicilio:

⑤ PCT (86)

Solicitud Internacional No.

PCT/US2007/008955

Fecha Abril 10, 2007

Publicación Internacional No.

WO 2007/127059 A2

Fecha Noviembre 8, 2007

Título(54):

⑥

COMPOSICIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE Y MÉTODO PARA PRODUCIR UN
BIOCOMBUSTIBLE

⑦

Clasificación Internacional (51): C10L 1/182

⑧

Prioridad

SI ☒

NO ☐

(33) Pais de Origen
US

(32) Fecha
27 ABRIL 2006

(31) N° de Solicitud
60/795,365

⑨

Comprobante de Pago No.: 08-84,186

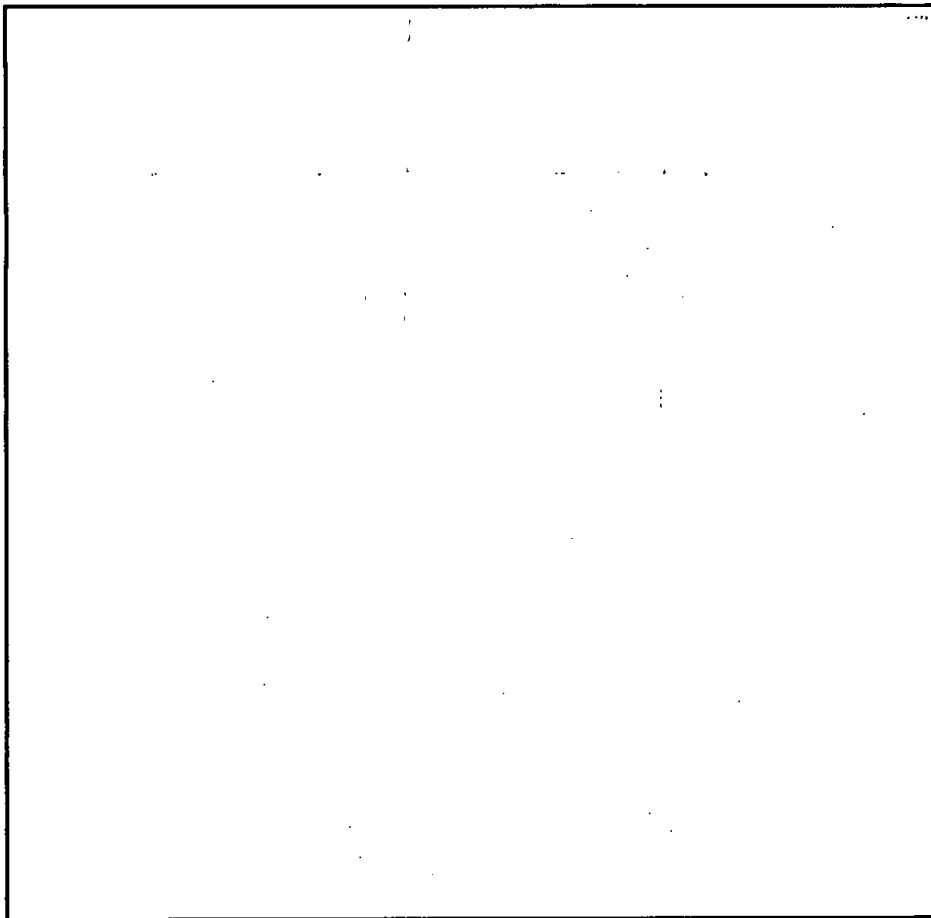
Fecha 24 OCTUBRE 2008

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).
- ☐ Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☐ Otros.

11 FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la Concesión de la patente.

NOMBRE

LUZ HELENA VILLAMIL JIMENEZ

FIRMA

LuZ Helena Villamil Jimenez

C.C.

41750053 BTA

TP

29882

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 84,186
FECHA : OCTUBRE 24 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-114572-00000-0000

Fecha: 2008-10-27 15:58:55 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 218

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
LUZ HELENA VILLAMIL JIMEN	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	92609311	23/10/2008	501,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
TOTAL :			\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
8 November 2007 (08.11.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/127059 A2

(51) International Patent Classification:
C10L 1/182 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/008955

(22) International Filing Date: 10 April 2007 (10.04.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/795,365 27 April 2006 (27.04.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US):
H2DIESEL, INC. [US/US]; 1111 Katy Freeway, Suite
910, Houston, TX 77079 (US).

(71) Applicant and

(72) Inventor: PETRUCCI, Ferdinando [IT/IT]; Via
Stazione 133/A, Arce (FR) (IT).

(72) Inventor: FESTUCCIA, Andrea; Circonvallazione Gi-
anicolense, 295, Rome (IT).

(74) Agents: COHEN, Harvey, L. et al.; Lerner, David, Litten-
berg, Krumholz & Mentlik, LLP, 600 South Avenue West,
Westfield, NJ 07090 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:

— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a
patent (Rule 4.17(ii))

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: BIOFUEL COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING A BIOFUEL

(57) Abstract: An emulsified biofuel composition comprising: (A) a continuous phase comprising about 50-95 wt% of at least one liquid oil of vegetable or animal origin or mixtures thereof; (B) a water- containing dispersed phase comprising about 1-50 wt% water; (C) about 1-25 wt% of hydroxyl-containing organic compound selected from the group consisting of mono-, di-, tri- and polyhydric alcohols, provided that when a monohydric alcohol is used there is also present at least one of tert-butyl alcohol, at least one C2-C4 alkylene glycol or a mixture of both; (D) about 0.05-10 wt% of at least one emulsifier, wherein the dispersed water-containing droplets have an average particle size of less than about 20 microns. The biofuel is prepared from these components by mixing under high shear conditions, preferably with ultrasonic energy. The emulsifier(s) preferably exhibit a hydrophilic-lipophilic balance of about 8.5 to about 18 and the biofuel includes a cetane enhancer and mixture of an alcohol and mono- or poly-alkylene glycol.

WO 2007/127059 A2

BIOFUEL COMPOSITION AND METHOD OF PRODUCING A BIOFUEL

CROSS REFERENCE

[0001] The present application claims the benefit of Application Serial No. 60/795,365, filed April 27, 2006, entitled Biofuel Additive and Method of Producing a Biofuel, the disclosure of which is hereby incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] The present invention relates to fuel additives, methods of making such additives and fuel compositions employing such additives, wherein the fuel is substantially based on vegetable or animal sources.

[0003] Efforts to find alternative fuels to those derived from petroleum, such as gasoline and diesel fuel, have led to the development of biodiesel fuel. Traditional biodiesel is produced by transesterification of vegetable oils or fats. In such a process, a vegetable fat or oil reacts with an esterifying agent, typically an alcohol, for example methanol or ethanol, with or without a catalyst and with the input of additional energy usually at atmospheric pressure. The time of the reaction can range from 0.5 to 8 hours depending on the temperature.

[0004] The terms "oils" and "fats" are often considered synonyms, and for the purposes of the present application can be considered chemically interchangeable, the distinction between such products being that they are merely distinguished on the basis of their physical state. For example, an "oil" is typically used to describe products that are liquid at ambient or room temperature whereas the term "fat" is used to describe products that are typically substantially solid at room temperature. However, even such a differentiation is somewhat artificial in that it is subject to the definition of room temperature. For example, the same product may be considered a "fat" in one latitude at a given time of the year

and be considered an "oil" at another latitude or at another time of the year. To avoid confusion with other types of oils (such as essential oils or oils derived from petroleum), these products will be identified to the extent possible as "vegetable or animal oils" or "vegetable or animal fats" but unless the context clearly indicates otherwise, a reference to fats and oils should be understood to refer to vegetable or animal oil components useful in the present invention, as opposed to, e.g., petroleum oils. In other words, if an oil obtained from petroleum, such as diesel oil, gas oil and the like, is present in the compositions of the present invention at all, it is present as an additive or minor component, in other words, in an amount less than 50 wt%; for example, less than about 40, 30, 20, 10, 5 or even 3 wt%; such as from greater than about 0 wt% to less than about 5 wt%, or 10 wt%, or 15 wt% or 20 wt%, or 25 wt%.

[0005] A common vegetable-oil-derived fuel, typically used as a fuel for diesel engines is referred to as "biodiesel." Biodiesel is made utilizing the chemical reaction known as transesterification. The process forms two principal products, fatty acid methyl esters (FAME, the chemical name for biodiesel) and glycerin. In this reaction a vegetable oil or fat reacts with an esterifying agent, usually an alcohol (e.g., methanol or ethanol), with or without a catalyst and with the input of additional energy, normally at atmospheric pressure. The reaction time can vary from about 0.5 to about 8 hours depending on the temperature and whether or not a catalyst is used. A biodiesel fuel generated in this way and used in its pure form (in other words without being "diluted" with another fuel, whether a petroleum based fuel or ethanol) at 100% is referred to as "B 100". If it is diluted with another fuel, e.g., diesel fuel or gas oil, it is typically identified by the percentage of biodiesel present, e.g., B5, B20, B30, etc. The principal physical and chemical properties

of traditional biodiesel are as follows: methyl ester content > 96.5%; Density at 15 °C ranges from about 0.86 to about 0.90 g/cc; viscosity at 40 °C between about 3.5 and about 5.0 mm²/s; flammability point > 110°C; Cetane number > 51; net heating value equal to about 33175 kJ/L (compared to typical No. 2 diesel fuel, biodiesel has about 8.65% less heating value expressed as BTU/gal.; i.e., 118,296 versus 129,500).

[0006] Furthermore, traditional biodiesel fuel exhibits a distillation curve that is different from traditional gas oil. This results in a flame profile that is longer and more compact because of the greater viscosity and density of biodiesel compared to petroleum-based diesel fuel. Such a flame can create operational problems if the pressure of the volumetric fuel pump is not increased slightly, e.g., about 1-1.5 atm. For the same reason, modified fuel nozzles having a form more suited to the characteristics of biodiesel need to be used; for example, 60° nozzles open at the center perform best.

[0007] In addition, the use of biodiesel requires further adjustments of the relationship of primary air to secondary air (regulation of the combustion head). However, this introduces further complications since increasing secondary air improves cold performance of the engine, but slightly worsens equilibrium combustion and vice versa. Another disadvantage of traditional biodiesel arises from the high solvent power of methyl ester. This can cause damage to incompatible plastics, generally present as liners and seals, and may also create problems with deposits of gas oil inadvertently left in the storage tanks. Therefore, substitution for, or at least the periodic maintenance of the polymeric components, is also required (including, for example, the intake and return tubes, the compression seals of the pump, the bending elements, and the liners and seals).

Furthermore, the cleaning of tanks and heaters in order to remove all residues of fossil fuels is also strongly advised.

[0008] Traditional biodiesel mixed with lubricating oil may also create a variety of problems because of the increase in the iodine number of the mixture; iodine number being an indicator of organic unsaturation. If the iodine number of the oil is greater than about 115, the mixture is susceptible to polymerization, and gummy deposits can form in the lubrication lines, reducing the flow of the lubricant. This can result in an undesirable need to replace the motor's lubricant oil. In addition, because the composition of biodiesel is very different from gas oil, its behavior in terms of exhaust emissions sometimes markedly varies from that of gas oil, particularly NOx emissions.

[0009] When traditional biodiesel is used in an engine with fuel injectors, deposits tend to form in the injectors, at least two to three times more so than when gas oil is used. Such deposits are usually carbon deposits and tend to wear away with time, particularly in "common rail" type motors. However, deposit problems can be avoided with traditional biodiesel fuel if the injection pressure is increased, e.g., to about 100 bar.

[0010] Methanol used in the transesterification process results in a minimal addition of fossil-based CO₂ in the balance of traditional biodiesel. If the source of oil used to produce the biodiesel is derived from renewable sources (typically referred to as biomass), then all of the CO₂ produced by the combustion of the biodiesel is renewable. However, the problem of nitrogen oxides, currently considered among the most undesirable by-products of combustion, is the weak point of traditional biodiesel fuel. On average NOx emissions increase 10-13% with respect to gas oil on account of the high oxygen content of the biofuel. Even mixes containing less than 100% biodiesel cause an increase in NOx

emissions. For example, for B20, the increase is around a 2-3 % over gas oil. On the other hand, CO emissions for B100 are on average about 40% less than for gas oil whereas a B20 biodiesel mixture emits around 15% less CO. Carbon monoxide in the motor area does not generate significant problems and can be considered a lesser pollutant. It is rather an indicator of poor combustion since it is the result of a lack of oxygen.

[0011] Particulate emissions from the burning of biodiesel may be related to the chemical composition of the source used to synthesize the biodiesel and also may be indicative of combustion-related problems. The danger associated with such particulates varies with their chemical composition and to the average dimension of the particles. Additionally, the particles can also absorb and/or adsorb a certain amount of aromatic substances that are considered more or less carcinogenic and/or mutagenic. SO₂ emission can be a problem if the biodiesel is not entirely devoid of sulfur. Obviously the mixture of gas oil and biodiesel leads to an increase in emissions of SO₂ that is proportionate to the content of fossil fuel. The use of traditional biofuel in boilers has not yet been the subject of in-depth study. For example, the measured quantity of particulate emissions, NO_x, SO₂ and CO, from the stack of a 1750 kWatt boiler fed with biodiesel compared with those emitted from one that burns gas oil containing 0.25 wt% sulfur show that the pollutants emitted by biodiesel are less than those of gas oil-with the exception of NO_x, which is higher.

[0012] Finally, on the basis of raw materials costs, biodiesel is significantly more expensive, for example, as currently calculated based on European costs, than regular diesel fuel. Final costs "at the pump" can be equivalent since there currently are government incentives to encourage the use of a non-petroleum-based fuel.

[0013] Thus, further improvements in the field of non-petroleum based fuels, especially fuels based on renewable vegetable sources would be highly desirable, particularly where such fuels exhibit acceptable performance characteristics.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0014] In one embodiment an emulsified biofuel composition suitable for use in diesel engines comprises: (A) a continuous phase comprising about 50-95 wt% of at least one liquid oil of vegetable or animal origin or mixtures thereof; (B) a water-containing dispersed phase comprising about 1-50 wt% water; (C) about 1-25 wt% of hydroxyl-containing organic compound selected from the group consisting of mono-, di-, tri- and polyhydric alcohols, provided that when a monohydric alcohol is used there is also present at least one of tert-butyl alcohol, at least one C2-C4 alkylene glycol or a mixture of both; (D) about 0.05-10 wt% of at least one emulsifier; wherein the dispersed water-containing droplets have an average particle size of less than about 20 microns. The biofuel is prepared from these components by mixing under high shear conditions, preferably with ultrasonic energy. The at least one emulsifier preferably exhibits a hydrophilic-lipophilic balance of about 8.5 to about 18 and the biofuel includes a cetane enhancer and mixture of an alcohol and mono- or poly-alkylene glycol.

[0015] In one embodiment the dispersed aqueous phase in an emulsified fuel comprising a vegetable oil continuous phase exhibits an average droplet particle size of about 0.01 to about 15 microns and the emulsifier(s) exhibit a hydrophilic-lipophilic balance, HLB, of about 8.5 to about 18.

[0016] In another embodiment an emulsified fuel mixture is prepared from the following components: (A) vegetable or animal oil or fat, including mixtures thereof; and B) water; and (C) at least one alcohol selected from the group

consisting of C1 to C4 alcohols; and, (D) at least one surfactant or emulsifier and optionally a supplementary low viscosity, low density combustible liquid selected from the group consisting of hydrocarbon solvents, paint thinner, turpentine, mineral spirits and mixtures thereof. In one embodiment, the latter emulsified fuel mixture can be prepared according to the following method: (I) components (C) and (D) are mixed with one another to produce an additive and the additive is combined with water (B) to form mixture (II). Mixture (II) is added with concurrent mixing, at a suitable rate to the vegetable oil, component (A), in order to produce a substantially emulsified mixture.

DETAILED DESCRIPTION

[0017] As used herein the following terms or phrases have the indicated meanings.

[0018] The term "emulsion" refers to a mixture or dispersion of two immiscible substances, liquids in the present invention, in which one substance, the dispersed phase, is dispersed in the other substance, the continuous phase. An emulsion is stabilized, in other words the dispersed phase remains dispersed during the relevant time period, such as during storage and/or immediately prior to and during use, with the assistance of one or more substances known as emulsifiers. An emulsion can be a water-in-oil emulsion or an oil-in-water emulsion depending on such variables as the amount of oil (as well as type of oil) and water present, the conditions used to prepare the emulsion, the emulsifier type and amount, the temperature and combinations of such variables. The particle size or droplet size of the dispersed phase can vary over a significant range and the emulsion can remain stable, but its properties and suitability for a specific use may vary depending on the particle size of the dispersed phase. Particle size is typically expressed in terms of mean or average size since the

13

indirect injected diesel engine. The cetane number scale covers the range from zero to 100 but typical test results for diesel fuel and fuels intended for use in diesel applications are typically in the range of 30 to 65 cetane number.

[0021] The term "flash point" generally refers to how easily a substance or composition, typically a fluid, may ignite or burn. The measurement of flash point is defined in test methods that are maintained by standardization bodies such as the Energy Institute in the UK, ASTM in the USA, CEN in Europe and ISO internationally. For example, for diesel fuel the procedure is defined in ASTM D975. The flash point of a fuel is essentially the lowest temperature at which vapors from a test portion combine with air to give a flammable mixture and "flash" when an ignition source is applied. Materials with higher flash points are less likely to ignite than those with lower flash points. For example, a flash point of 66 °C to 93 °C (150 °F to 200 °F) is considered to present a moderately low ignition hazard and a flash point of 38 °C to 66 °C (100 °F to 150 °F) is considered to present a moderate to high ignition hazard. For reference purposes diesel fuel has a flash point of about 38 °C to 54 °C (100 °F-130 °F) and gasoline a flash point of about -40 °C to -46 °C (-40 °F to -50 °F). The flash point of a fuel is one property that needs to be considered in determining the suitability of a fuel composition for practical use.

[0022] The term "mixing" when used generically or without a modifier includes each of the processes described herein for dispersing one ingredient in another.

[0023] The term "hydrocarbyl substituent" or "hydrocarbyl group" is used in its ordinary sense, which is well known to those skilled in the art. Specifically, it refers to a group having a carbon atom directly attached to the remainder of the molecule and having predominantly hydrocarbon character. Examples of hydrocarbyl groups include: (1) hydrocarbon

14

substituents, that is, aliphatic (e.g., alkyl or alkenyl), alicyclic (e.g., cycloalkyl, cycloalkenyl) substituents, and aromatic-, aliphatic-, and alicyclic-substituted aromatic substituents, as well as cyclic substituents wherein the ring is completed through another portion of the molecule (e.g., two substituents together form an alicyclic radical); (2) substituted hydrocarbon substituents, that is, substituents containing non-hydrocarbon groups which, in the context of this invention, do not alter the predominantly hydrocarbon substituent (e.g., halo (especially chloro and fluoro), hydroxy, alkoxy, mercapto, alkylmercapto, nitro, nitroso, and sulfoxy); (3) hetero substituents, that is, substituents which, while having a predominantly hydrocarbon character, in the context of this invention, contain other than carbon in a ring or chain otherwise composed of carbon atoms. Heteroatoms include sulfur, oxygen, nitrogen, and encompass substituents as pyridyl, furyl, thienyl and imidazolyl. In general, no more than two, preferably no more than one, non-hydrocarbon substituent will be present for every ten carbon atoms in the hydrocarbyl group; typically, there will be no non-hydrocarbon substituents in the hydrocarbyl group.

[0024] The term "lower" when used in conjunction with terms such as alkyl, alkenyl, and alkoxy, is intended to describe such groups that contain a total of up to 7 carbon atoms.

[0025] Reference in the disclosures that follow to "oil" in general refers to vegetable oils, animal derived oils and mixtures of vegetable and animal derived oils, including recycled versions thereof. Unless the context of the description requires otherwise, reference to "vegetable oil" should be understood to include a reference to animal derived oils and mixtures of both vegetable and animal derived oils.

[0026] The terms "stability" or "stable" when used in reference to an emulsion refer to the dispersed or hydrophilic

B

phase remaining substantially dispersed in the lipophilic phase (vegetable and/or animal oil and/or fat). In other words, substantially no phase separation occurs as indicated by visual observation after a period following preparation of the emulsion of at least about 24 hours; preferably at least about 48 hours, more preferably at least about 72 hours; for example, substantially no phase separation is observable after about 4 days or more, at ambient temperatures suitable for use of the emulsified fuel composition in its directed application, for example, use in burners, motor vehicles and the like. Alternatively, stability can be characterized by measuring sediment formation according to the test method ASTM D96.

[0027] Compositions of the present invention, characterized for purposes of the present invention as fuel compositions, and referred to as "biofuel," are suitable for use in internal combustion engines, preferably diesel engines of various configurations as well as in equipment that combusts fuels to generate heat, such as furnaces, boilers, power generating equipment and the like, including gas or combustion turbines. Diesel engines that may be operated with compositions of the present invention include all compression-ignition engines for both mobile (including locomotive and marine) and stationary power plants. These include diesel engines of the two-stroke-per-cycle and four-stroke-per-cycle types. The diesel engines include but are not limited to light and heavy duty diesel engines and on and off-highway engines, including new engines as well as in-use engines. The diesel engines include those used in automobiles, trucks, buses including urban buses, locomotives, stationary generators, and the like. For example, with regard to use in burners, the compositions are useful in different types of oil burners for domestic and other heating purposes including sleeve burners, natural-draft pot burners, force-draft pot burners, rotary wall flame

burners, and air-atomizing and pressure-atomizing gun burners; with the latter type of burner being the most commonly used burner for home heating, particularly in the United States. In particular, such compositions are useful fuels for diesel motors (both new and old generation) and/or boilers and single- or multi-step burners, also referred to in the art as staged burners.

[0028] Various mixing devices well known in the art can be employed to facilitate formation of an emulsified composition of the instant embodiment as well as the present invention generally including, for example, mixer-emulsifiers, which typically utilize a high speed rotor operating in close proximity to a stator (such as a type made by Charles Ross & Sons Co., NY), paddle mixers utilizing paddles having various design configurations including, for example, reverse pitch, anchor, leaf, gate, finger, double-motion, helix, etc., including batch and in-line equipment, and the like. Other methods of mixing useful in this embodiment as well as generally in the present invention are further described hereinbelow. The processes of various embodiments of the present invention can be carried out at a convenient temperature, including, for example, at ambient or room temperature, such as about 20 °C to about 22 °C or even as high as 25 °C. The time and temperature of mixing can be varied provided that the desired emulsified composition is achieved and, based on subsequent observation and/or testing, it is suitably stable until it is used, as well as during use. Under conditions wherein sediment may form following mixing of the components of the fuel composition, it can be desirable to wait for a period of time in order to allow for sedimentation, if any, to occur, such material to subsequently be removed or separated from the emulsified fuel composition. Typically, such time period is at least about 4 minutes; preferably about 5 minutes; more preferably about 6 minutes or more. The

preferred amount of time can readily be determined with limited and simple experiments and such time can be adjusted, based on, for example, the type, quality and composition of the vegetable oil employed, as well as the other components of the mixture, including emulsifier(s).

[0029] Mixing methods in additions to those described above are suitable for use in the present invention and in some instances are particularly preferred. Mixtures can be prepared with traditional mixing or blending equipment such as vats or tank equipped with motor driven stirrers having various configurations, e.g., paddle, helix, etc. Mixing carried out in such equipment is time consuming, often requiring greater than 10 minutes of mixing, for example, about 10 to about 30 minutes, alternately about 15 to about 20 minutes in order to achieve a uniform and stable emulsion. However, such emulsions contain dispersed particles having an average particle size, e.g., diameter or average dimension on the order of greater than about 20 microns; for example, about 20 to about 50 microns; alternatively about 20 to about 35 microns. Emulsions having an average particle size of about 20 microns or greater are referred to herein as "macroemulsions." A fuel composition having macroemulsion characteristics will typically exhibit properties that differ from the same fuel composition having an average particle size that is significantly smaller, in other words, a microemulsion or one in which the particle size is less than about 20 microns, such as 19 microns or less. For example, a given composition in macroemulsion form may exhibit a higher viscosity, lower flash point and poorer stability in a process requiring extended recirculation of the fuel composition as well as requiring a greater amount of emulsifier in order to produce a satisfactory and stable emulsion compared to the same composition in microemulsion form.

[0030] In a preferred method, fuel mixtures of the present invention are prepared using ultrasonic mixing equipment, which equipment is particularly advantageous for preparing stable emulsions having a small particle size, for example less than about 10 microns, or about 0.01 to about 5 microns on average, in other words embodiments of a microemulsion. Preferred equipment of this type is available commercially as "Sonolator" ultrasonic homogenizing system, Sonic Corp., Conn. Such microemulsions can be prepared at ambient temperature, for example about 22 °C, and at pressures of about 500 psi to about 1500 psi, although pressures as high as 5000 psi can also be used to produce stable microemulsions. The Sonolator system is particularly useful in that it can be operated in alternative, useful modes, including semi-continuous, continuous, single-feed or multiple-feed. In particular, such a system operated in multiple-feed mode can utilize feed tanks containing, for example, vegetable oil, water, emulsifier and other components, such as alcohol, cetane enhancer, alkyl glycol or alkyl glycol derivative, etc. Such a system allows feeding of one or more of the components simultaneously, sequentially or intermittently in order to achieve a particularly desirable result, including but not limited to a specific emulsion particle size, particle size distribution, mixing time, etc. As noted above, fuel compositions prepared using ultrasonic emulsification can be accomplished using a lower concentration of emulsifier for the same concentration of other components, particularly the vegetable oil(s) and water. For example, where a composition prepared without ultrasonic mixing requires about 1.0 wt% emulsifier to obtain a satisfactory emulsion, it may only require less than about 0.5 wt% emulsifier with the same composition in order to obtain a satisfactory emulsion, preferably an enhanced emulsion in that the particle size is smaller, resulting in a microemulsion. Typically the amount of emulsifier is about

10% less than would be required in the absence of ultrasonic emulsification; preferably about 20% less; more preferably about 30% less; still more preferably about 40% less; for example, about 50%, 60%, 70%, 80% or even 90% less than the amount of emulsifier required for a satisfactory emulsion without the use of ultrasonic energy input. For example, an emulsified fuel composition requiring 1 wt% emulsifier to obtain an average emulsion particle size of about 20 microns can be replaced with 0.2 wt% of the same emulsifier in the same composition to obtain an emulsion having a particle size of about 5 microns. For purposes herein, the use of a device that introduces ultrasonic energy for mixing and emulsification is referred to as a "high shear" method, regardless of the physical processes that may occur on a microscopic or molecular scale.

[0031] Emulsification using high shear such as imparted by an ultrasonic device results in an emulsion having a mean particle or droplet size in the range of about 0.01 microns to less than about 20 microns; such as about 0.01 microns to about 15 microns; or about 0.1 microns to about 10 microns; about 0.1 microns to about 8 microns; about 0.2 microns to about 6 microns; about 0.5 microns to about 5 microns; about 0.5 microns to about 4 microns; about 0.5 microns to about 3 microns; about 0.5 microns to about 3 microns; about 0.1 microns to about 2 microns; about 0.1 microns to about 1 micron; or about 0.1 microns to about 1 micron or less, for example about 0.8 microns. According to a preferred embodiment of the invention, the dispersed phase or the water-containing phase of the fuel composition comprises droplets having a mean diameter, or major dimension, of 5 microns or less. Thus emulsification is conducted under conditions sufficient to provide such a mean droplet particle size.

[0032] High-shear devices that may be used include but are not limited to the Sonic Corporation Sonolator Homogenizing

System, in which pressure can be varied over a wide range, for example about 500 to about 5,000 psi; IKA Work Dispax, and shear mixers including multistage, for example, three stage rotor/stator combinations. The tip speed of the rotor/stator generators may be varied by a variable frequency drive that controls the motor. Silverson mixer two-stage mixer, which also incorporates a rotor/stator design and the mixer employs high-volume pumping characteristics similar to a centrifugal pump. Inline shear mixers employing a rotor-stator emulsification approach (Silverson Corporation); Jet Mixers, venturi-style/cavitation shear mixers; Microfluidizer shear mixers, high-pressure homogenization shear mixers (Microfluidics Inc.); and any other available high-shear generating mixer capable of producing the desired microemulsion, including high shear mixers selected from the group consisting of Aquashear mixers (Flow Process Technologies Inc.), pipeline static mixers, hydraulic shear devices, rotational shear mixers, ultrasonic mixing, and combinations thereof.

[0033] Mixing of the components is preferably conducted at ambient, or substantially ambient, temperature conditions. It has been observed that in some instances mixing to obtain the emulsified fuel composition is accompanied by a slight exothermic response. Mixing can be satisfactorily conducted at temperatures in the range of about 5 °C to about 75 °C; for example about 10 °C to about 65 °C; or about 15 °C to about 55 °C; or about 20 °C to about 45 °C; such as 22 °C to about 35 °C.

[0034] The water used in the compositions of the present invention can be from any source. The water employed in preparing the fuel compositions of the present invention can be deionized, purified for example using reverse osmosis or distillation, and/or demineralized and have a low content of dissolved minerals, for example, salts of calcium, sodium and

magnesium, and will similarly include little, if any, chlorine and/or fluorine as well as being substantially free of undissolved particulate matter. Preferably the water has been substantially demineralized by methods well known to those skilled in the art of water treatment in order to remove dissolved mineral salts and has also been treated to remove other additives or chemicals, including chlorine and fluorine. The substantial absence of such materials is expected to lead to improvements in the condition of metal surfaces in engines and burners, particularly the inner surfaces of cylinders and nozzles. The water may be present in the water-vegetable oil fuel emulsions at a concentration of about 1% to about 50% by weight; alternatively about 2% to about 50% by weight; about 3% to about 40% by weight; about 4% to about 35% by weight; and about 5% to about 30% water.

[0035] The fuels useful in the present invention are based on animal derived oils and fats as well as on vegetable oils and fats, including mixtures thereof. Vegetable oils and fats are substances that are present, in variable percentages, in the seeds or in the fruits of various plants. In addition to those that are typically available in nature, the present invention can also utilize vegetable oils and fats that are obtained from genetically engineered plants, including algae, and including those that may be developed to yield particularly high levels of oils and fats so that they are particularly preferred sources of such materials for use as fuels. Since the fats and oils are to be used in the compositions of the present invention and burned as fuel, it is not necessary that such fats and oils be edible. At the present time, the most common, commercially available vegetable oils, such oils being particularly useful herein, are obtained from the seeds of peanuts, sunflowers, soy, sesame, colza (similar in its properties to rapeseed oil, but obtained from the seeds of *Brassica campestris*, var.

oleifera), rape or canola, corn and cotton and from the fruits of palm, olive, and coconut. The fatty substance can be obtained from treatment of the entire fruit (for example, olive oil), the pulp (palm oil), or just the kernel (palm seed oil). All of these vegetable based or derived oils are examples of oils suitable for use in the present invention. Other vegetable oils that may be useful in the present invention include crambe oil, jatropha oil, linseed oil, tung oil, as well as other so-called minor oil crops as described in "Minor Oil Crops," FAO Agricultural Services Bulletin No. 94, Food and Agricultural Organization of the United Nations, Rome, 1992, incorporated herein by reference, such oils generally including: among the minor edible oil crops, argan; avocado; babassu palm; balanites; borneo tallow nut; brazil nut; caryocar spp; cashew nut; chinese vegetable tallow; cohune palm; the cucurbitaceae family including gourd, buffalo gourd, fluted pumpkin, and marrow; smooth loofah; grapeseed; illipe; kusum; macadamia nuts; mango seed; noog abyssinia; nutmeg; perilla; pili nut; rice bran; sacha inche; seje; shea nut; and teased. Among the minor non-edible oil crops are: allanblackia; almond; chaulmoogra; cuphea spp.; jatropa curgas; karanja seed; neem; papaya; tonka bean; tung; and ucuuba. Vegetable oils are obtained from their vegetable plants, seeds, etc. by methods well known in the art, including mechanical extraction or pressing as well as chemical or solvent extraction, and are typically filtered to remove extraneous matter in order to deliver a substantially clean product. However, it is within the scope of the present invention that used vegetable oil or fat from commercial sources can also be used, including, for example, food frying operations.

[0036] Furthermore, oils and fats useful in the present invention can be obtained from animal derived sources. Such animal derived or extracted oils include animal tissue

extract, piscine oil, cod-liver and shark-liver oil, fish oil in general, including oil from a wide variety of oil bearing fish some of which may be farmed for that purpose including fish oil currently being promoted by the Alaskan fish industry, tallow and mixtures thereof. For purposes herein, tallow refers to fat obtained from parts of the bodies of cattle, sheep, oxen, horses, chickens and other birds raised for food purposes, and the like as well as similar fats, such as those obtained from plants and also referred to as tallow. Large quantities of animal derived fats and oils can be obtained as byproducts from meat rendering facilities. Mixtures of oils and fats obtained from vegetable and animal sources are also useful in the present invention.

[0037] In addition to or as part of the categories of vegetable and animal derived oils and fats are those oils and fats obtained from recycled oil and grease usually from restaurants and food processing plants. Such fats and oils may originally be from vegetable or animal sources. It is to be understood that oils and fats from these sources can still be useful even though they may require some pretreatment in order to remove food and other particulate matter as well as to reduce acidity from free fatty acids or sulfur-containing compounds that may be present, using methods well known to those skilled in the art.

[0038] Surfactants are known to enhance the stability of an emulsion. A surfactant may be employed in accordance with the present invention to enhance the stability of fuel-water emulsion, particularly over time. The following tabulation provides examples of surfactants contemplated by the invention, although useful surfactants are not limited to those in the table. For example, also useful are surfactants disclosed in a comprehensive listing of surfactants that can be found in the spectral database of Bio-Rad Laboratories (www.informatics.bio-rad.com), including infrared spectra and,

24

in a number of cases, chemical composition and chemical and physical properties and sources, incorporated herein by reference. The compounds are generally characterized as alcohols, nitrogen-containing compounds, esters of long chain carboxylic acids, hydrocarbons, various esters and salts of long chain carboxylic acids, sulfated and sulfonated compounds including alkylaryl sulfonates isothionates, lignosulfonates, sulfated and sulfonated alcohols, amines, amides, carboxylic acids, carboxylic acid esters, sulfated and sulfonated polyalkoxylated materials such as esters, ethers, nitrogen compounds, aminopolycarboxylic acids such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), and nitrilotriacetic acid (NTA), in other words EDTA, DTPA, NTA acids and salts, phosphates, silicates and silicones. To the extent that a particular surfactant includes atoms, groups or compounds that may unnecessarily contribute to pollution, e.g., sulfur, its use can be limited to the amount necessary for producing and/or maintaining a stable emulsion or fuel composition. Particularly preferred surfactants include cetyl alcohol, hydrogenated castor oil and mixtures of cetyl alcohol and hydrogenated castor oil. The following materials, referred to as surfactants herein, can be employed in accordance with the water-fuel composition of the present invention.

[0039] Tabulation of Useful Surfactants

[0040] (A) Nonionic surfactants:

Esters of polyhydric alcohols; alkoxylated amides; esters of polyoxyalkylene, polyoxypropylene and of polyoxyethylene-polyoxypropylene glycols; ethers of polyoxyalkylene glycols; tertiary acetylenic glycols; and polyoxyethylated alkyl phosphates.

[0041] (B) Anionic surfactants:

Carboxylic acids and soaps; sulfated esters, amides, alcohols, ethers and carboxylic acids (all salts); sulfonated petroleum, aromatic hydrocarbons, aliphatic hydrocarbons, esters, amides, amines, ethers, carboxylic acids, phenols and lignins (all salts); acylated polypeptides (salts); and phosphates.

[0042] The following specific compounds are also included. In the list that follows, the abbreviation "P.O.E." refers to polyoxyethylene (polyethylene glycol) and the abbreviation "P.O.P." refers to polyoxypropylene.

[0043] (C) Fatty Acids:

Caprylic acid, abiestic acid, pelargonic acid, coconut oil fatty acids, capric acid, corn oil fatty acids, lauric acid, cottonseed oil fatty acids, myristic acid, soya oil fatty acids, palmitic acid, tallow fatty acids, stearic acid, hydrogenated fish oil fatty acids, behenic acid, tall oil fatty acids, undecylenic acid, dimer acids, oleic acid, trimer acids, erucic acid, castor oil, linoleic acid, hydrogenated castor oil, ricinoleic acid, lanolin, naphthenic acid, and lanolin fatty acids.

[0044] (D) Fatty Acid Salts:

Lithium stearate, ammonium oleate, cadmium stearate, sodium caprate, ammonium linoleate, calcium stearate, sodium laurate, ammonium ricinoleate calcium oleate, sodium myristate, ammonium naphthenates, calcium linoleate, sodium palmitate, ammonium abietate, calcium ricinoleate, sodium stearate, morpholine laurate, calcium naphthenates, sodium undecylenate, morpholine myristate, cobalt stearate, sodium oleate, morpholine palmitate, cobalt naphthenates, sodium linoleate, morpholine stearate, copper stearate, sodium ricinoleate, morpholine undecylenate, copper oleate, sodium naphthenates, morpholine oleate, copper naphthenates, sodium abietate, morpholine linoleate, iron stearate, sodium polymerized carboxylates, morpholine ricinoleate, iron naphthenate,

morpholine naphthenate, lead stearate, sodium salt of tall oil, morpholine abietate, lead oleate, potassium caprate, triethanolamine caprate, lead naphthenate, potassium laurate, triethanolamine laurate, magnesium stearate, potassium myristate, triethanolamine myristate, magnesium oleate, potassium palmitate, manganese stearate, potassium stearate, triethanolamine palmitate, manganese naphthenate, potassium undecylenate, triethanolamine stearate, nickel oleate, potassium oleate, strontium stearate, potassium linoleate, triethanolamine undecylenate, tin oleate, potassium ricinoleate, zinc laurate, potassium naphthenate, triethanolamine oleate, zinc palmitate, potassium abietate, triethanolamine linoleate, zinc stearate, ammonium caprate, triethanolamine ricinoleate, zinc oleate, ammonium laurate, zinc linoleate, ammonium myristate, triethanolamine naphthenates, zinc naphthenate, ammonium palmitate, zinc resinate, ammonium stearate, triethanolamine abietate, ammonium undecylenate, aluminum palmitate, aluminum stearate, aluminum oleate, barium stearate, and barium naphthenate.

[0045] (E) Olefins:

Linear C₁₄ alpha-olefin, and linear C₁₆ alpha-olefin.

[0046] (F) Phosphorous Compounds and Mercaptans:

POE octyl phosphate, sodium phosphated castor oil, ammonium phosphated castor oil, 2-ethylhexyl polyphosphate sodium salt, capryl polyphosphate sodium salt, sodium di(2-ethylhexyl)phosphate, lecithin (soy phosphatides), and POE tert-dodecylmercaptoethanol.

[0047] (G) Polyethylene and Propylene Glycol Esters:

Hydroxyethyl laurate, PEG monooleate, propylene glycol monolaurate, hydroxyethoxyethyl laurate, PEG dioleate, ethylene glycol monoricinoleate, propylene glycol monostearate, hydroxy ethoxyethoxy ethyl laurate, diethylene glycol monoricinoleate, propylene glycol dilaurate, PEG monolaurate, PEG monoricinoleate, propylene glycol distearate,

27

PEG dilaurate, diethylene glycol coconate, ethylene glycol monostearate, dipropylene glycol monostearate, POE coco fatty acids ester, diethylene glycol monostearate, propylene glycol monooleate, POE castor oil, triethylene glycol monostearate, ethylene glycol hydroxystearate, propylene glycol monoricinoleate, PEG monostearate, PEG trihydroxy stearate, propylene glycol monoisostearate, ethylene glycol distearate, POE hydrogenated castor oil, propylene glycol monohydroxystearate, PEG distearate, POE tall oil, PEG monoisostearate, POE abietic acid, propylene glycol dipelargonate, PEG diisostearate, POE lanolin, hydroxyethyl oleate, acetylated lanolin, isopropylester of lanolin fatty acids, hydroxyethoxyethyl oleate, POE lanolin acetylated, methoxy PEG monooleate, POE propylene glycol monostearate, and hydroxy ethoxyethoxy ethyl oleate.

[0048] (H) Alcohols, Phenols and Polyoxyethylene Derivates:

Stearyl alcohol, oleyl alcohol, octyl phenol, nonyl phenol, tert-octylphenoxy ethanol, p-dodecyl phenol, dinonyl phenol, tridecyl alcohol, tetradecyl alcohol, lanolin alcohols, cholesterol, dimethyl hexynol, dimethyl octynediol, tetramethyl decynediol, POE tridecyl phenyl ether, POE lanolin alcohol ether, POE cholesterol, POE n-octylphenol, POE tert-octylphenol, POE nonylphenol, POE dinonyl phenol, POE dodecyl phenol, POE lauryl alcohol ether, POE cetyl alcohol ether, POE stearyl alcohol ether, POE tetramethyldecynediol, POE oleyl alcohol ether, POP EtO, POE isohexadecyl alcohol ether 2,6,8-trimethyl-4-nonyloxypolyethyleneoxyethanol, polyoxypropylene-polyoxyethylene block copolymer, alkyl ether of POE/POP, and POE tridecyl alcohol ether.

[0049] (J) Glycerol Esters:

Glycerol monocaprylate, glycerol monolaurate, glycerol mono/dicocoate, glycerol dilaurate, glycerol monostearate, glycerol monostearate distilled, glycerol distearate, glycerol

monooleate, glycerol dioleate, glycerol trioleate, glycerol monoisostearate, glycerol monoricinoleate, glycerol monohydroxystearate, POE glycerol monostearate, acetylated glycerol monostearate, succinylated glycerol monostearate, diacetylated glycerol monostearate tartrate, modified glycerol phthalate resin, triglycerol monostearate, triglycerol monooleate, triglycerol monoisostearate, decaglycerol tetraoleate, decaglycerol decastearate, pentaerythritol monolaurate, pentaerythritol monostearate, pentaerythritol distearate, pentaerythritol tetrastearate, pentaerythritol monooleate, pentaerythritol dioleate, pentaerythritol trioleate, pentaerythritol tetraricinoleate, sorbitan monolaurate, POE sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, POE sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, POE sorbitan monostearate, sorbitan tristearate, POE sorbitan tristearate, sorbitan monooleate, POE sorbitan monooleate, sorbitan sesqui-oleate, sorbitan trioleate, POE sorbitan trioleate, POE sorbitol hexa-oleate, POE sorbitol oleate laurate, POE sorbitol polyoleate, POE sorbitol, beeswax-ester, sucrose monolaurate, sucrose cocoate, sucrose monomyristate, sucrose monopalmitate, sucrose dipalmitate, sucrose monostearate, sucrose distearate, sucrose monooleate, sucrose dioleate, lauryl lactate, cetyl lactate, sodium lauryl lactate, sodium stearyl lactate, sodium isostearyl-2-lactylate, sodium stearyl-2-lactylate, calcium stearyl-2-lactylate, sodium capryl lactate, lauryl alcohol, and cetyl alcohol.

[0050] (K) Amides and amide derivatives:

Stearamide, oleamide, erucamide, behenamide, lauric acid monoethanolamide, tallow monoethanolamide, POE lauric amide, myristic acid diethanolamide, stearic acid diethanolamide, oleic acid diethanolamide, POE oleic amide, coco acid diethanolamide, POE coco amide, POE hydrogenated tallow amide,

lauric acid monoisopropanolamide, and oleic acid monoisopropanolamide.

[0051] (L) Sulfates:

Sodium n-octyl sulfate, sodium 2-ethylhexyl sulfate, sodium decyl sulfate, sodium lauryl sulfate, sodium tridecyl sulfate, sodium sec-tetradecyl sulfate, sodium cetyl sulfate, sodium sec-heptadecyl sulfate, sodium oleyl sulfate, sodium oleyl stearate sulfate, sodium tridecyl ether sulfate, potassium lauryl sulfate, magnesium lauryl sulfate, triethanolamine lauryl sulfate, ammonium lauryl sulfate, diethanolamine lauryl sulfate, triethanolammonium lauryl sulfate, POE octylphenol sodium salt, alkylaryl polyether sulfate sodium salt, sulfated POE nonylphenol sodium salt, sulfated nonylphenyl ether of tetraethyleneglycol ammonium salt, sulfated lauryl ether of tetraethyleneglycol sodium salt, POE sodium lauryl monoether sulfate, POE sodium lauryl ether sulfate, POE ammonium lauryl sulfate, sulfated oleic acid sodium salt, sulfated castor oil-fatty acids sodium salt, sulfated propylolate sodium salt, sulfated isopropylolate sodium salt, sulfated butylolate sodium salt, sulfated glycerol monolaurate sodium salt, sulfated glycerol trioleate sodium salt, sulfated castor oil sodium salt, sulfonated marine oil, sulfated neatsfoot oil sodium salt, sulfated rice bean oil sodium salt, sulfated soya bean oil sodium salt, sulfated synthetic sperm oil, and sulfated tallow sodium salt.

[0052] (M) Miscellaneous Surfactant Compounds:

Perfluoro surfactant-anionic, perfluoro surfactant-cationic, ethylenediamine tetraacetic acid disodium salt, ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt, sodium dihydroxyethyl glycinate, trisodium nitrilotriacetate, sodium citrate, silicone defoamer-oil, silicone defoamer-water dispersible, sodium tetraborate, sodium carbonate, sodium phosphate-tribasic, sodium silicate, and alkyl benzene sulfonic acid-propylene tetramer.

[0053] (N) Sulfonates:

Sodium toluene sulfonate, sodium xylene sulfonate, sodium cumene sulfonate, sodium dodecylbenzene sulfonate, sodium tridecylbenzene sulfonate, sodium kerylbenzene sulfonate, calcium dodecylbenzene sulfonate, ammonium xylene sulfonate, triethanolammonium dodecylbenzene sulfonate, alkylammonium dodecyl-benzene sulfonate, aliphatic hydrocarbons-sulfonic acid, sodium petroleum sulfonate, calcium petroleum sulfonate, Bryton barium sulfonate, magnesium petroleum sulfonate, ammonium petroleum sulfonate, isopropylamine petroleum sulfonate, ethylenediamine petroleum sulfonate, triethanolamine petroleum sulfonate, sulfonated naphthalene sodium diisopropyl naphthalene sulfonate, sodium dibutyl naphthalene sulfonate, sodium benzyl naphthalene sulfonate, sodium naphthalene formaldehyde-condensate sulfonate, sodium polymerized alkyl naphthalene sulfonate, potassium polymerized alkyl naphthalene sulfonate, ammonium dibutyl naphthalene sulfonate, ethanolamine dibutyl naphthalene sulfonate, sodium sulfoleate, sodium monobutylphenylphenol monosulfonate, disodium dibutylphenylphenol disulfonate, potassium monoethylphenylphenol monosulfonate, ammonium monoethylphenylphenol monosulfonate, guanidinium monoethylphenylphenol monosulfonate, sodium decyldiphenylether disulfonate, sodium dodecyldiphenylether disulfonate, calcium polymerized alkyl-benzene sulfonate, sulfonated polystyrene, sulfonated aliphatic polyester, sodium-2-sulfoethyl oleate, sodium amyl sulfoleate, sodium lauryl sulfoacetate, sodium diisobutyl sulfosuccinate, sodium diamyl sulfosuccinate, sodium dihexyl sulfosuccinate, sodium dioctyl sulfosuccinate, sodium ditridecyl sulfosuccinate, sodium alkylaryl polyether sulfonate, and sodium lignosulfonate.

[0054] (O) Amines and Amine Derivatives:

tert-C₁₁-C₁₄ amine, n-dodecylamine, n-tetradecylamine, n-hexadecylamine, n-octadecylamine, C₁₈-C₂₄ amine, oleylamine,

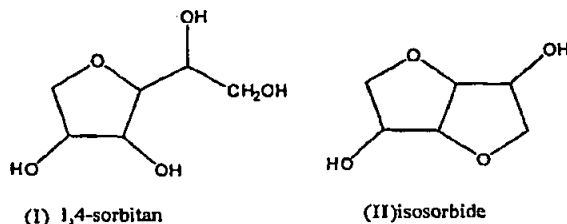
cocoamine, hydrogenated tallow amine, tallow amine, POE tert-amine, POE stearyl amine, POE oleyl amine, C₁₂-C₁₄ tert-alkylamines, ethoxylated POE cocoamine, POE tallow amine, POE soya amine, POE octadecylamine, N-b-hydroxyethyl stearyl imidazoline, POE (3) N-tallow trimethylene diamine, N-b-hydroxyethyl cocoimidazoline, N-b-hydroxyethyl oleyl imidazoline, n-dodecylamine acetate, hexadecylamine acetate, octadecylamine acetate oleylamine acetate, cocoamine acetate, hydrogenated tallow amine acetate, tallow amine acetate, soya amine acetate, N-stearyl-N'.N'-diethylethylene-diamine acetate, N-oleylethylenediamine formate, cocoamidopropyl dimethyl amine oxide, lauryl dimethylamine oxide, myristyl dimethylamine oxide, soya amine, diococoamine, dihydrogenated tallow amine, dimethyl hexadecylamine, dimethyl octadecylamine, dimethyl cocoamine, dimethyl soyaamine, N-coco-1,3-diaminopropane, N-soya-1,3-diaminopropane, N-tallow-1,3-diaminopropane, N-coco-b-aminobutyric acid, stearamidoethyl diethylamine, sodium-N-coco-b-amino propionate, N-tallow trimethylene diamine diacetate, disodium-N-tallow-b-imino dipropionate, disodium-N-lauryl-b-imino dipropionate, cetyl betaine, coco betaine, myristamidopropyl betaine, oleyl betaine, coconut amido betaine, oleyl amido betaine, coconut oil acid ester of sodium isethionate, cocoamido alkyl dimethylamine, behenic amido alkyl dimethylamine, isostearic amido alkyl dimethylamine, oleic amido alkyl dimethylamine, sodium-N-methyl-N-palmitoyl taurate, sodium-N-methyl-N-oleyl taurate, sodium-N-coconut acid N-methyl taurate, sodium-N-methyl-N-tall oil taurate, N-lauryl sarcosine, cocoyl sarcosine, N-oleyl sarcosine, sodium-N-lauryl sarcosinate, sodium carboxymethylnonylhydroxy-ethyl imidazolinium hydroxide, sodium carboxymethylundecylhydroxy-ethyl imidazolinium hydroxide, sodium carboxymethylcoco-hydroxy-ethyl imidazolinium hydroxide, sodium carboxyethyl-oleylhydroxy-ethyl imidazolinium hydroxide, sodium

carboxymethylstearylhydroxy-ethyl imidazolinium hydroxide, and sodium carboxymethylsodiumcarboxy-ethyl cocoether imidazolinium.

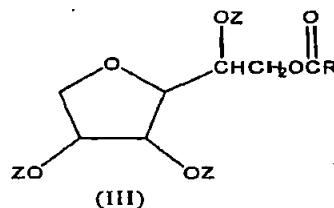
[0055] (P) Quaternary Amine Salts:

Dodecyltrimethyl ammonium chloride, hexadecyltrimethyl ammonium chloride, octadecyltrimethyl ammonium chloride, cetyltrimethyl ammonium bromide, cetyldimethylethyl ammonium bromide, coco trimethyl ammonium chloride, tallow trimethyl ammonium chloride, soya trimethyl ammonium chloride, dicoco dimethyl ammonium chloride, dimethyl 80% behenyl benzyl ammonium chloride, methyl bis(2-hydroxyethyl)coco ammonium chloride, dihydrogenated tallow dimethyl ammonium chloride, methyldodecylbenzyl trimethyl ammonium chloride, n-alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride, alkyl dimethyl-3.4-dicholor-benzyl ammoniumchloride, octylphenoxyethoxyethyl dimethylbenzyl ammonium chloride, octylcresoxyethoxyethyl dimethylbenzyl ammonium chloride, cocoamidopropyl PG-dimonium chloridephosphate, 2-hydroxyethylbenzyl stearyl imidazolinium chloride, 2-hydroxyethylbenzyl coco imidazolinium chloride, ethyl bis(polethoxyethanol)alkyl ammonium chloride, diethyl heptadecyl imidazolinium ethylsulfate, lauryldimethylbenzyl ammonium chloride, stearyldimethylbenzyl ammonium chloride, laurylpyridinium chloride, 1-hexadecylpyridinium chloride, cetylpyridinium bromide, lauryl isoquinolinium bromide, and substituted oxazoline.

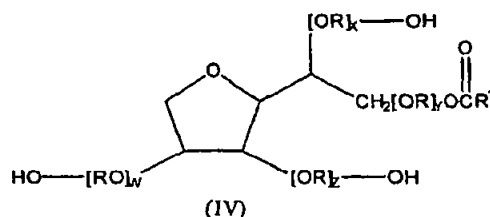
[0056] In one embodiment the emulsifier or surfactant comprises at least one sorbitan ester. The sorbitan esters include sorbitan fatty acid esters wherein the fatty acid component of the ester comprises a carboxylic acid of about 10 to about 100 carbon atoms, and in one embodiment about 12 to about 24 carbon atoms. Sorbitan is a mixture of anhydrosorbitols, principally 1,4-sorbitan and isosorbide (Formulas I and II):



Sorbitan, (also known as monoanhydrosorbitol, or sorbitol anhydride) is a generic name for anhydrides derivable from sorbitol by removal of one molecule of water. The sorbitan fatty acid esters of this invention are a mixture of partial esters of sorbitol and its anhydrides with fatty acids. These sorbitan esters can be represented by the structure below which may be any one of a monoester, diester, triester, tetraester, or mixtures thereof (Formula III):



In formula (III), each Z independently denotes a hydrogen atom or C(O)R--, and each R mutually independently denotes a hydrocarbyl group of about 9 to about 99 carbon atoms, more preferably about 11 to about 23 carbon atoms. Examples of sorbitan esters include sorbitan stearates and sorbitan oleates, such as sorbitan stearate (i.e., monostearate), sorbitan distearate, sorbitan tristearate, sorbitan monooleate and sorbitan sesquioleate. Sorbitan esters are available commercially under the trademarks "Span" and "Arlacel" from ICI. The sorbitan esters also include polyoxyalkylene sorbitan esters wherein the alkylene group has about 2 to about 30 carbon atoms. These polyoxyalkylene sorbitan esters can be represented by Formula IV:



wherein in Formula IV, each R independently is an alkylene group of about 2 to about 30 carbon atoms; R' is a hydrocarbyl group of about 9 to about 99 carbon atoms, more preferably about 11 to about 23 carbon atoms; and w, x, y and z represent the number of repeat oxyalkylene units. For example ethoxylation of sorbitan fatty acid esters leads to a series of more hydrophilic surfactants, which is the result of hydroxy groups of sorbitan reacting with ethylene oxide. One principal commercial class of these ethoxylated sorbitan esters are those containing about 2 to about 80 ethylene oxide units, and in one embodiment from about 2 to about 30 ethylene oxide units, and in one embodiment about 4, in one embodiment about 5, and in one embodiment about 20 ethylene oxide units. They are available from Calgene Chemical under the trademark "POLYSORBATE" and from ICI under the trademark "TWEEN". Typical examples are polyoxyethylene (hereinafter "POE") (20) sorbitan tristearate (Polysorbate 65; Tween 65), POE (4) sorbitan monostearate (Polysorbate 61; Tween 61), POE (20) sorbitan trioleate (Polysorbate 85; Tween 85), POE (5) sorbitan monooleate (Polysorbate 81; Tween 81), and POE (80) sorbitan monooleate (Polysorbate 80; Tween 80). As used herein the number within the parentheses refers to the number of ethylene oxide units present in the composition.

[0057] The following is a list of emulsifiers that may be particularly useful:

Product Name*	Synonym	HLB
	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol	4.0
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=1100	4.0
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=2000	4.0

Product Name*	Synonym	HLB
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=2800	4.0
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=4400	4.0
	Ethylenediamine tetrakis(PO-b-EO) tetrol, Mn=3600	4.0
	Ethylenediamine tetrakis(EO-b-PO) tetrol, Mn=7200	4.0
	Ethylenediamine tetrakis(EO-b-PO) tetrol, Mn=8000	4.0
Igepal CA-210	Polyoxyethylene(2) isooctylphenyl ether	4.3
Span 80	Sorbitan monooleate	4.3
	PPG-block-PEG-block-PPG, Mn=3300	4.5
Igepal CO-210	Polyoxyethylene(2) nonylphenyl ether	4.6
Span 60	Sorbitan monostearate	4.7
Brij 92	Polyoxyethylene(2) oleyl ether	4.9
Brij 72	Polyoxyethylene(2) stearyl ether	4.9
Brij 52	Polyoxyethylene(2) cetyl ether	5.3
Span 40	Sorbitan monopalmitate	6.7
Merpel A surfactant	Nonionic, ethylene oxide condensate	6.7
	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate	8.0
Triton SP-135		8.0
Span 20	Sorbitan monolaurate	8.6
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=5800	9.5
	PPG-block-PEG-block-PPG, Mn=2700	9.5
Brij 30	Polyoxyethylene(4) lauryl ether	9.7
Igepal CA-520	Polyoxyethylene(5) isooctylphenyl ether	10.0
Igepal CO-520	Polyoxyethylene(5) nonylphenyl ether	10.0
	Polyoxyethylene sorbitol hexaoleate	10.2
Merpel SE surfactant		10.5
Tween 85	Polyoxyethylene(20) sorbitan trioleate	11.0
	8-Methyl-1-nonanol propoxylate-block-ethoxylate	11.0
	Polyoxyethylene sorbitan tetraoleate	11.4
Triton X-114	Polyoxyethylene(8) isooctylphenyl ether	12.4
Brij 76	Polyoxyethylene(10) stearyl ether	12.4
Brij 97	Polyoxyethylene(10) oleyl ether	12.4
Merpel OJ surfactant		12.5
Brij 56	Polyoxyethylene(10) cetyl ether	12.9
Merpel SH surfactant		12.9

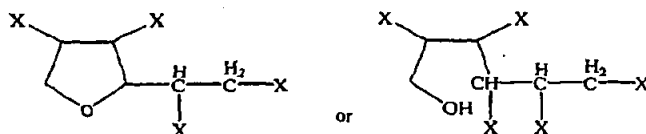
Product Name*	Synonym	HLB
	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate (5 EO/OH)	13.0
Triton SP-190		13.0
Igepal CO-630	Polyoxyethylene(9) nonylphenyl ether	13.0
Triton N-101	Polyoxyethylene branched nonylphenyl ether	13.4
Triton X-100	Polyoxyethylene(10) isooctylphenyl ether	13.5
Igepal CO-720	Polyoxyethylene(12) nonylphenyl ether	14.2
	Polyoxyethylene(12) tridecyl ether	14.5
	Polyoxyethylene(18) tridecyl ether	14.5
Igepal CA-720	Polyoxyethylene(12) isooctylphenyl ether	14.6
Tween 80	Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate	14.9
Tween 60	Polyoxyethylene(20) sorbitan monostearate	15.0
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=2900	15.0
	PPG-block-PEG-block-PPG, Mn=2000	15.0
Brij 78	Polyoxyethylene(20) stearyl ether	15.3
Brij 98	Polyoxyethylene(20) oleyl ether	15.3
Merpel HCS surfactant		15.5
Tween 40	Polyoxyethylene(20) sorbitan monopalmitate	15.6
Brij 58	Polyoxyethylene(20) cetyl ether	15.7
	Polyoxyethylene(20) hexadecyl ether	15.7
	Polyethylene-block-poly(ethylene glycol), Mn=2250	16.0
Tween 20	Polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate	16.7
Brij 35	Polyoxyethylene(23) lauryl ether	16.9
	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyne-4,7-diol ethoxylate (15 EO/OH)	17.0
Igepal CO-890	Polyoxyethylene(40) nonylphenyl ether	17.8
Triton X-405	Polyoxyethylene(40) isooctylphenyl ether	17.9
Brij 700	Polyoxyethylene(100) stearyl ether	18.8
Igepal CO-990	Polyoxyethylene(100) nonylphenyl ether	19.0
Igepal DM-970	Polyoxyethylene(150)	19.0

Product Name*	Synonym	HLB
	dinonylphenyl ether	
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=1900	20.5
	PEG-block-PPG-block-PEG, Mn=8400	24.0
	Ethylenediamine tetrakis(PO-b-EO) tetrol, Mn=15000	24.0
	PEG-block-PPG-block-PEG, average Mn=ca. 14,600	27.0

*Abbreviations: Mn=number average molecular weight; PEG=polyethylene glycol; PPG=polypropylene glycol; EO=ethylene oxide; PO=propylene oxide; HLB=hydrophilic-lipophilic balance.

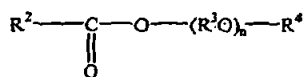
[0058] Useful emulsifiers of the types listed in the above table can be generically represented by the following classes of chemical compounds, members of which are commercially available and are suitable provided that they are used in accordance with the teachings herein such that stable emulsified compositions are produced:

[0059] (a) sorbitol esters of the general formula



in which: the radicals X are identical to or different from one another and are each OH or R^1COO^- , where R^1 is a linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic hydrocarbon radical optionally substituted by hydroxyls and having from 7 to 22 carbon atoms, provided that at least one of said radicals X is R^1COO^- ,

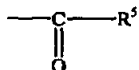
[0060] (b) fatty acid esters of the general formula



in which: R^2 is a linear or branched, saturated or unsaturated, aliphatic hydrocarbon radical optionally substituted by hydroxyl groups and having from 7 to 22 carbon atoms, R^3 is a linear or branched C_1 - C_{10} alkylene,

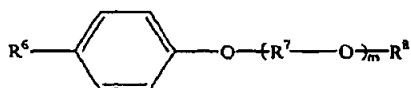
n is an integer greater than or equal to 6, and

R⁴ is H, linear or branched C₁-C₁₀ alkyl or



where R⁵ is as defined above for R²; and

[0061] (c) polyalkoxylated alkylphenol of the general formula



in which: R⁶ is a linear or branched C₁-C₂₀ alkyl,

m is an integer greater than or equal to 8, and

R⁷ and R⁸ are respectively as defined above for R³ and R⁴ of formula (II).

[0062] Particularly useful emulsifiers include compounds exhibiting a hydrophilic-lipophilic balance (HLB, which refers to the size and strength of the polar (hydrophilic) and non-polar (lipophilic) groups that comprise the emulsifier or surfactant molecule) typically in the range of about 1 to about 40; in another embodiment about 5 to about 20. HLB is a well-known parameter utilized by those skilled in the art for characterizing emulsifiers. It is defined in detail, for example, in the references "Emulsions: Theory and Practice, P. Becher, Reinhold Publishing Corp., ACS Monograph, ed. 1965", in the chapter "The chemistry of emulsifying agents" (pg. 232 et seq.); and also in Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, K. Holmberg (Ed.), "Chapter 11, Surface Chemistry in the Petroleum Industry," J.R. Kanicky et al., 251-267, which also describes a method for calculating HLB values based on chemical structure; these references incorporated herein by reference to the extent permitted. A well established empirical procedure for determining HLB

values for a given emulsifier may be determined experimentally by the method of W.C. Griffin, J. Soc. Cosmetic Chem., 1, 311 (1949), incorporated herein by reference to the extent permitted. Examples of suitable compounds are included in the above table and are also disclosed in McCutcheon's Emulsifiers and Detergents, 1998, North American Edition (pages 1-235) & International Edition (pages 1-199), incorporated herein by reference for their disclosure of compounds having an HLB in the range of about 1 to about 40; in one embodiment about 1 to about 30; in one embodiment about 1 to 20; and in another embodiment about 4 to about 18; alternatively, greater than about 8, for example about 8.5 or about 9 to about 18. Various useful compounds include those identified in the above table, including for example, sorbitan monolaurate, polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate, and polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate.

[0063] It is also possible to obtain stable emulsified fuel compositions using a combination of emulsifiers. For purposes of explanation and not limitation, for example instead of a single emulsifier having an HLB value of about 12 an emulsified fuel composition can be prepared using a mixture of emulsifiers, such as a 50/50 mixture two emulsifiers, one having an HLB value of about 16 and the other an HLB value of about 8. Similarly combinations of three or more emulsifiers can also be used, provided that the HLB value of the mixture exhibits the desired overall value and the effect of the mixture is to provide a stable emulsion. For purposes of a mixed emulsifier composition, the HLB value of the emulsifier mixture is calculated as a linear sum weighted average based on the weight fraction that each of the emulsifiers represents compared to the total amount of emulsifier present:

$$HLB_m = \Sigma [(HLB_n) (wt_n/wt_{tot})]$$

where:

Σ = Sum of the values shown in brackets

HLB_m = the HLB value of one or a mixture of emulsifiers;
 n = number of emulsifiers present in the mixture, wherein any number of emulsifiers can be used; typically $n = 1$ to about 5; more typically 1 to about 4; or 1 to about 3; or 1 to about 2. For example, it is suitable to use mixtures of 2, 3 or 4 emulsifiers to obtain a stable emulsion;

HLB_n = the HLB value of a single emulsifier if $n = 1$ or the HLB value of each emulsifier in a mixture of emulsifiers;

wt_n = the weight, for example in grams, of each emulsifier in a mixture of emulsifiers; and

wt_{tot} = the total weight of all emulsifiers present in a mixture of emulsifiers.

[0064] In a preferred embodiment a mixture of two emulsifiers is used wherein one emulsifier has an HLB value of equal to or less than about 6, for example about 1 to about 6.0, or about 2 to about 5.9, or about 3 to about 5.5, or about 4 to about 5.9, and the like; and the second emulsifier has an HLB value of greater than about 6, for example about 6 to about 20; or about 6.1 to about 18, or about 6.5 to about 16, or about 7 to about 15, and the like; provided that both emulsifiers do not have an HLB value of 6. Alternatively, one emulsifier comprising a bimodal distribution of chemical species exhibiting each of the HLB properties can be used.

[0065] The use of multiple emulsifiers in the same emulsified fuel composition can be advantageous in compositions in which the total concentration of hydrophilic components is low. For example, compositions in which the water concentration is less than about 5 wt%, such as about 1 wt% to about 5 wt%, or about 1 wt% to about 4 wt%, or 1 wt% to about 3 wt%, or 1 wt% to about 2 wt%. Alternatively, the concentrations of various hydrophilic or substantially hydrophilic components can be added together for consideration of the above recited concentrations, including water, hydroxyl-containing component(s) such as one or more alcohols

or glycols and the like. In particular, if the ratio of the total amount of such hydrophilic components to the total amount of lipophilic components, the latter including but not limited to the animal and vegetable fats and oils, is equal to or less than about 0.25, for example, about 0.05 to about 0.25 or any specific value therebetween, including, for example, about 0.06, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22 or 0.24, it is desirable to use a mixture of emulsifiers as described above; in other words, emulsifier mixtures wherein at least one emulsifier has an HLB value of equal to or less than about 6 and at least one emulsifier has an HLB value of greater than about 6 (subject to the provisos expressed above). For example, a composition comprising, in wt%, 80 of vegetable oil, 4 of water and 14 of ethanol (e.g., 95 wt% ethanol containing 5 wt% water and/or denaturants) results in a calculated ratio of $18/80 = 0.225$. To prepare a stable emulsion using such components it is preferable to employ a mixture of emulsifiers, for example, a 50/50 mixture of an emulsifier having an HLB value of, for example, about 4 and one having an HLB value of about 15. In contrast, a stable emulsified composition can be prepared using a single emulsifier where the lipophilic and hydrophilic components comprise 75 wt% vegetable oil, 1 wt% water, and 23 wt% alcohol. Alternatively, a mixture of emulsifiers can be used even where the calculated ratio is greater than 0.25, particularly if the value is only slightly greater, for example about 5% to about 10% greater. Optionally, a mixture of emulsifiers can be used if desired; particularly if it is anticipated that the user of such a fuel composition may subsequently introduce an additive into the composition that might have the effect of changing the calculated ratio.

[0066] Alcohols useful in the present invention include hydroxyl-containing organic compounds selected from the group consisting of (A) monohydric (one OH group) alcohols

characterized as (1) aliphatic, including straight and branched chain, and sub-characterized within this group as paraffinic (for example, ethanol) and olefinic (for example, allyl alcohol); (2) alicyclic (for example, cyclohexanol); (3) aromatic (for example, phenol, benzyl alcohol); (4) heterocyclic (for example, furfuryl alcohol); and (5) polycyclic (for example, sterols); (B) dihydric (two OH groups), including glycols and derivatives (for example, diols); (C) trihydric (three OH groups), including glycerol and derivatives; and (D) polyhydric (polyols), having three or four or more OH groups). In particular, useful alcohols include alcohols selected from the group consisting of C1 to C4 straight and branched chain monoalcohols, C2 to C4 mono- and polyalkylene glycols including ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, derivatives of C2 to C4 mono- and polyalkylene glycols provided that the molecular weights of such polyalkylene glycols are suitable for use in the fuel compositions of the present invention, and mixtures thereof. Fuel compositions in which a monoalcohol is included also preferably include at least one of tert-butyl alcohol, at least one C2-C4 alkylene glycol or a mixture of both. Ethyl alcohol or ethanol and propylene glycol are particularly preferred in the compositions of the present invention. Ethanol is available commercially in the anhydrous form (also referred to as absolute alcohol or 100% ethanol) and as various proofs or percentages of ethanol where the additional component in the ethanol is water, the most common being 190 proof or 95 vol%. If ethanol is used for purposes other than as a beverage, it is denatured by addition of substances, such as methanol, 2-propanol, ethyl acetate, methyl isobutyl ketone, heptane or kerosene, to make the product undesirable for human consumption, but allows for its use for industrial purposes, including as a component in fuel or as a fuel. As

noted, ethanol other than absolute ethanol is typically identified by use of the term "proof," where the conversion between proof and the concentration of ethyl alcohol is that 2 proof equals 1% by volume, typically measured at 20 °C, although measurements at other temperatures are also accepted, including e.g., 15.6 °C. While various denaturants are available that can render ethanol (with or without the presence of moisture or water) unsuitable for human consumption, certain of such denaturants may not be suitable for use in connection with fuels because of their adverse effects on fuel stability, vehicle engines and fuel systems and emissions. A list of denaturants used in connection with ethyl alcohol for various purposes can be found in The Merck Index, Thirteenth Edition, 2001, entry 3796, page 670, incorporated herein by reference. Physical properties of ethanol can vary depending on whether ethanol is anhydrous, mixed with water to various concentrations, and whether it is denatured and the type of denaturant used. Denaturants that may be unsuitable for use in connection with fuels are known to those skilled in the art and are often specified by various governmental agencies. For example, the Indian government prohibits the use of methanol, pyrroles, turpentine, ketones and tars (high molecular weight pyrolysis products of fossil or non-fossil vegetable matter). The standards in ASTM D4806 and ASTM D5798, incorporated herein by reference, describe the amount and types of denaturants typically permitted for use in fuels and also identifies others that should not be used in view of their potentially adverse effects, as noted above. Furthermore, ASTM D5798 also describes the standards for fuels for use in engines that are designed to utilize ethanol as a substitute for petroleum, i.e., that include substantially high percentages of ethanol. Absolute ethyl alcohol is ordinarily understood to mean ethyl alcohol containing no more than 0.5 vol.% water, although for purposes of the present

invention, such a moisture limitation has little significance. When used in the vegetable oil emulsion fuel composition of the present invention, alcohol or a mixture of the alcohols identified herein as useful, are included at a concentration of about 1 wt% to about 25 wt% based on the total weight of the fuel composition; or about 2 wt% to about 22 wt%; or about 3 wt% to about 20 wt%; or about 4 wt% to about 18 wt%; or about 5 wt% to about 20 wt%; or about 1 wt% to about 15 wt%; or about 1 wt% to about 10 wt%; or about 1 wt% to about 5 wt%; or about 2 wt% to about 6 wt%; alternatively, about 3 wt% to about 8 wt%.

[0067] Alternatively, the C4 alcohol butyl alcohol is also useful in the present invention. Where butyl alcohol is used it is preferred to use tert-butyl alcohol because it is more readily soluble in water. However, since n-butyl alcohol and sec-butyl alcohol are not completely soluble in water, their use can require a further adjustment in the type and amount of emulsifier in the fuel composition in order to obtain a stable emulsion. Tert-butyl alcohol can be used in place of or in combination with ethanol, for example including mixtures in which the relative amount, by weight, of ethanol to tert-butyl alcohol is about 95/5 to 5/95; including useful amounts therebetween such as about 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70, 25/75, 20/80, 15/85, and about 10/90.

[0068] The water-vegetable oil fuel emulsions comprise: a continuous vegetable oil fuel phase; a discontinuous water or aqueous phase being comprised of aqueous droplets preferably having a mean diameter of about 10 microns or less, for example, 5 microns; and an emulsifying amount of at least one emulsifier. The emulsions may be prepared by various steps or sequences of addition as described herein, including for example, (1) mixing the vegetable oil, emulsifier and other desired additives using standard mixing techniques to form a

vegetable oil-emulsifier mixture; and (2) mixing the vegetable oil-emulsifier mixture with water (and optionally additional additives, including for example ethanol, propylene glycol, cetane improver, or mixtures thereof) under emulsifying mixing conditions to form the desired water-vegetable oil fuel emulsion.

[0069] Optionally, additives may be added to the emulsifier, the vegetable oil, the water or combinations thereof. The additives include but are not limited to cetane improvers, organic solvents, other fuels such as diesel fuel, glycols, surfactants or emulsifiers, other additives known for their use in fuel and the like. The additives are added to the emulsifier, vegetable oil or the water prior to and in the alternative at the emulsification device(s) depending upon the solubility or other fluid properties of the additive. The additives are generally in the range of about 1% to about 40% by weight, in another embodiment about 5% to about 30% by weight, and in another embodiment about 7% to about 25% by weight of the fuel mixture.

[0070] The vegetable oil fuel emulsifier mixtures contain about 50% to about 95% by weight, in another embodiment about 55% to about 90% by weight; and in another embodiment about 60% to about 85% by weight vegetable oil fuel, and it further contains about 0.05% to about 10%, in another embodiment about 0.1% to about 10%, and in another embodiment about 1% to about 5% by weight of at least one emulsifier.

[0071] The water, which can optionally include but is not limited to one or more alkylene glycol, alcohol, cetane improver or mixtures thereof. In one embodiment the water, alcohol and/or alkylene glycol and/or the cetane improver are mixed with one another and fed continuously to the fuel additives stream. In another embodiment the water, alcohol and/or alkylene glycol and/or the cetane improver or mixtures thereof flow out of separate tanks and/or combinations thereof

into or mixed prior to the emulsification device. In one embodiment the water, alcohol and/or alkylene glycol and/or the cetane improver mixture meets the vegetable oil fuel additives mixture immediately prior to or in the emulsification device.

[0072] Alternative methods are available for preparing one embodiment the emulsified fuel of the present invention. For example, vegetable oil or a vegetable oil mixture and a major proportion, or all, of the desired amount of C1-C4 alcohol, such as ethanol, are mixed with one another to form a two phase composition with the alcohol as the upper phase. When the water and remaining component(s), including emulsifier(s), are added with agitation, a stable, emulsified composition is produced. Alternatively, the C1-C4 alcohol, or a proportion thereof, including a major proportion, e.g., greater than 50 wt%, can be mixed with the components other than the water, to which the vegetable oil is added, which results in a two phase mixture with the oil as the upper phase. If a split addition of alcohol is used, any convenient fraction can be used as a two-phase mixture results until the water is added. Addition of water to this mixture with agitation produces a stable, emulsified composition. If desired, either of the described two phase mixtures can be produced and stored until such time as it is desired to add the water component, with the additional component(s) if required, to form the stable, emulsified composition. Furthermore, the two-phase mixtures can be shipped to a desired location before addition of the water in order to reduce the burden of shipping water in the mixture.

[0073] An optional component of the fuel mixture referred to as supplementary combustible liquid can be "paint thinner," turpentine or mineral spirits. Materials of this type are generally described in U.S. 5,609,678, incorporated herein by reference in its entirety. Alternatively, the use of this

47

component in the present invention can be characterized as a low viscosity, low density supplementary combustible liquid additive. Such an optional component can be useful for the purpose of modifying one or more properties of the fuel composition, including, for example, the cetane number, density and viscosity. Consequently, the amount and type of such component can be selected based on its combustion properties as measured by the cetane number of the resulting fuel composition, by the density of the resulting composition and by its viscosity as well as its effect on the phase distribution of the microemulsion in view of the amount and type of surfactant used. In each instance the amount of the liquid added can be suitably adjusted to produce a fuel composition having the overall balance of properties suitable for the end use of the fuel product, for example, as a fuel for a diesel engine, a furnace, etc., or for adjusting the properties of the fuel composition for the ambient temperature environment in which it is intended to be used, for example, as an automotive diesel fuel for winter or summer use.

[0074] Useful supplementary combustible liquid additives of the paint thinner type include products identified as hydrotreated, light steam cracked naphtha residuum (petroleum), also referred to as naphtha, petroleum, hydrotreated heavy, and identified as CAS 64742-48-9. This product has also been described as a complex combination of hydrocarbons obtained by treating a petroleum fraction with hydrogen in the presence of a catalyst. It typically comprises hydrocarbons having carbon numbers predominantly in the range of C6 through C13 and boiling in the range of approximately 65 °C to 230 °C (149 °F to 446 °F). Several of its characteristic physical properties include the following: boiling point, 155-217 °C; melting point, 0 °C; density, 0.76-0.79 g/cm³; vapor pressure, 0.1-0.3 kPa @ 20 °C; flash point, 40-62 °C; auto-ignition temperature, 255-270 °C; explosive

limits, 0.7-6.0 vol% in air. A suitable material is available commercially from Italchimica Lazio S.r.l. (Monterotondo Scalo, Italy). A particularly useful product is one that is treated such that it is further described as "odorless," as that term is understood in the art. This product has a viscosity of 1.23 mm²/s (ASTM D445) and a density of 0.772 kg/DM³ (ASTM D4052). It corresponds to the product used in the examples hereinbelow.

[0075] For purposes of the present invention it is to be understood that a supplementary combustible liquid component useful in the present invention can be generally understood by those skilled in the art to include a broad range of petroleum distillate materials as well as supplementary combustible liquids from other sources, for example, plant or vegetable sources. Useful products generally boil in the range of about 145 °C to about 200 °C. Turpentine is a supplementary combustible fluid that could be used. Specifications for "gum spirit of turpentine" (natural, organic or vegetable-based turpentine) have been published by several national bodies including the American Society for Testing and Materials (ASTM D 13-92) and the Bureau of Indian Standards (IS 533:1973). These standards were devised largely for the quality assessment of turpentine intended for use as a solvent, i.e., in whole form rather than as a chemical feedstock in which the composition is of prime importance. They generally specify parameters such as relative density or specific gravity, refractive index, distillation and evaporation residues. The International Organization for Standardization (ISO), which is a world-wide federation of national standards institutes, has issued a standard, the main requirements of which are shown in the following Table. A draft ISO standard for "oil of turpentine, Portugal type, Pinus pinaster (1994)" includes physical data very similar to that in the following Table, but with the addition of a range for optical rotation (20 °C) of

-28° to -35°. Compositional ranges are also given for a number of constituents of the turpentine including alpha-pinene (72-85%) and beta-pinene (12-20%).

[0076]

Table

Physical Property Requirements for Gum Spirit of Turpentine
(ISO Specification 412-1976)

Property	Value
Relative density (20/20°C)	0.862-0.872
Refractive index (20°C, D line)	1.465-1.478
Distillation (% v/v)	max 1 below 150°C; min 87 below 170°C
Evaporation residue (% m/m)	max 2.5
Residue after polymerization (% v/v)	max 12
Acid value	max 1
Flash point (°C)	Min 32

[0077] "Turpentine substitute" is a "mineral oil" based replacement for the vegetable-based organic solvent turpentine and it is suitable for use herein. It is a hydrotreated light distillate of petroleum, which forms a clear transparent liquid at ambient or room temperature. It is a complex mixture of highly refined hydrocarbon distillates mainly in the C9-C16 range. The liquid is highly volatile and the vapours are flammable. It is widely available as a less costly substitute for turpentine. It is commonly used as an organic solvent in painting and decorating, for thinning oil based paint and cleaning brushes. Also known as turps substitute, mineral turpentine, or simply turps, which can cause confusion with vegetable-based turpentine.

[0078] White spirit, also known as Stoddard solvent is also suitable for use herein. It is a paraffin-derived clear, transparent liquid which is a common organic solvent used in painting and decorating. It is a mixture of saturated aliphatic and alicyclic C7 to C12 hydrocarbons with a maximum content of 25% of C7 to C12 alkyl aromatic hydrocarbons. White spirit typically is used as an extraction solvent, as a cleaning solvent, as a degreasing solvent and as a solvent in

aerosols, paints, wood preservatives, lacquers, varnishes, and asphalt products. In western Europe about 60% of the total white spirit consumption is used in paints, lacquers and varnishes. White spirit is the most widely used solvent in the paint industry.

[0079] Three different types and three different grades of white spirit are available. The type refers to whether the solvent has been subjected to hydrodesulfurization (removal of sulfur) alone (Type 1), solvent extraction (Type 2) or hydrogenation (Type 3). Each type comprises three different grades: low flash grade, regular grade, and high flash grade. The grade is determined by the crude oil used as the starting material and the conditions of distillation. In addition there is Type 0, which is referred to as distillation fraction with no further treatment, comprising predominantly saturated C9 to C12 hydrocarbons with a boiling range of 140-200 °C.

[0080] The physical properties of the three types of white spirit are shown in the following table:

Property	T1: Low flash	T2: Regular	T3: High flash
Initial boiling point (IBP) (°C)	130-144	145-174	175-200
Final boiling point (°C)	IBP+21, max. 220		
Average relative molecular mass	140	150	160
Relative density (15°C)	0.765	0.780	0.795
Flash point (°C)	21-30	31-54	> 55
Vapor pressure (kPa, 20°C)	1.4	0.6	0.1
Volatility (n-butyl acetate=1)	0.47	0.15	0.04
Autoignition temperature (°C)	240	240	230
Explosion limits (% by volume in air)	0.6-6.5	0.6-6.5	0.6-8
Vapor density (air=1)	4.5-5	4.5-5	4.5-5
Refractive index (at 20°C)	1.41-1.44	1.41-1.44	1.41-1.44
Viscosity (cps, 25°C)	0.74-1.65	0.74-1.65	0.74-1.65
Solubility (% by weight in water)	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Kauri-butanol value	29-33	29-33	29-33

Property	T1: Low flash	T2: Regular	T3: High flash
Aniline point (°C)	60-75	60-75	60-75
Reactivity	reaction with strong oxidizing agents		
Odor threshold (mg/m3)	-	0.5-5	4

[0081] The various fluids identified as "mineral spirits" are suitable for use as a supplementary combustible fluid in the present invention. Mineral spirits is commonly used as a paint thinner and mild solvent and it is suitable for use herein. In Europe, it is referred to as petroleum spirit. They are especially effective in removing oils, greases, carbon and other material from metal. Mineral spirits is derived from the light distillate fractions during crude oil refining and comprise C6 to C11 compounds, with the majority being C9 to C11. There are many different substances generally referred to as mineral spirits and each generally has a different CAS number. One common type is mineral oil spirits identified as CAS 64475-85-0. Stoddard solvent, referred to above is a particular type, subcategory or subset of mineral spirits, identified as CAS 8052-41-3 and contains 30-62 wt% alkanes, 27-40 wt% cycloalkanes, 0.3-20 wt% alkylbenzenes, 0.007-0.1 wt% other benzenes, 0.2 wt% naphthalenes and 0.3 wt% acenaphthalenes. Commercial Stoddard Solvent products are available under the tradenames Varsol 1 and Texsolve S. Similarly, benzine is another, subset of mineral spirits comprising C5 to C9 hydrocarbons and boiling at about 154 °C to about 204 °C. Mineral spirits on the other hand comprise 20-65 wt% alkanes, 15-40 wt% cycloalkanes and 10-30 wt% aromatics; the specific amount of each varying depending on the particular "mineral spirit" being considered. General properties for mineral spirits include vapor pressure of 2.53 mmHg; API gravity of about 48 to about 51; density of about 0.793 at 15 °C and about 0.779 at 20 °C; kinematic

viscosity of 1.43 cSt (or mm²/sec) at 15 °C and 1.78 cSt at 0 °C.

[0082] Another supplementary combustible liquid that can be used is kerosene. Kerosene is typically defined as a refined petroleum solvent (predominantly C₉-C₁₆ hydrocarbon, which is typically a mixture of 25% normal paraffins, 11% branched paraffins, 30% monocycloparaffins, 12% dicycloparaffins, 1% tricycloparaffins, 16% mononuclear aromatics and 5% dinuclear aromatics. (NIOSH Pocket Guide, www.cdc.gov) Alternatively, a product known as hydrotreated kerosene (CAS No. 64742-47-8) can be used. As its name suggests, it is derived from kerosene, or straight run kerosene, by hydrogenation in order to saturate the double bonds present in various molecules of kerosene. Its physical properties are not unlike kerosene. Common physical properties and other characteristics are shown in the following table.

[0083] Physical properties and descriptive information*

Property	Value
CAS number:	8008-20-6
molecular weight:	170 (approximately, C ₉ to C ₁₆ hydrocarbons)
melting point:	-51 °C
boiling point:	175-325 °C
appearance:	colorless to pale straw
density:	about 0.8g/mL
specific gravity	0.95 (30 °C)
kinematic viscosity	2.7 cSt (20 °C)
odor:	Odorless
flash point:	65-85 °C
molecular formula:	C ₉ to C ₁₆ hydrocarbons and others
synonyms:	kerosine; coal oil; fuel oil no.1; range oil
solubility:	Insoluble in water, miscible in all petroleum solvents
structural composition:	composition varies greatly and includes C ₉ to C ₁₆ hydrocarbons (aliphatic and aromatic) with a boiling range of about 175 to 325 °C

Sources: Budavari, S. Ed, The Merck Index, 12th edition Merck & Co. Inc., Rahway, N.J., 1997, p 903; MSDS: Brown oil,

www.brownoil.com/msdskerosene.htm;

www.engineeringtoolbox.com/kinematic-viscosity-d_397.html

[0084] In one embodiment an additive composition of the present invention comprises at least one alcohol and at least one surfactant or emulsifier and, optionally, a low viscosity, low density supplementary combustible liquid, such as paint thinner as well as other components described herein. The various embodiments of the fuel compositions of the present invention are generally prepared according to the methods described herein. In one embodiment an additive composition, the components of which are described herein, is added gradually to water, or vice versa, in order to prepare a mixture, preferably with mixing during the addition, although mixing can be carried out after the components are added to one another. Alternatively, the individual components of the additive mixture and the water can be combined in any convenient order provided that a uniform mixture is obtained. Mixing is continued until a satisfactory distribution, dispersion or emulsion of components is achieved. Typically the additive composition is used in an amount of about 20% by weight based on the amount of the vegetable oil that will be present in the final mixture. The amount of additive used can be suitably varied. Typically, the additive is used at about 2 wt% to about 30 wt% based on the weight of the oil present; preferably about 20 wt% to about 28 wt%; more preferably about 10 wt% to about 30 wt% for engines and about 10 wt% to about 20 wt% for burners and heaters. Furthermore, higher amounts of the additive can be used, for example, about 35 wt% or about 40 wt% or up to about 45 wt%, keeping cost in mind so that a suitable amount is used to achieve the desired effect and at a cost consistent with economic requirements. Alternatively, useful amounts may include specific concentrations of about 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27,

28, 29 and 30 wt% or more, as well as ranges of values based on any two of the individual values recited; for example, 2-30%, 5-25%, etc. In this embodiment the additive is used in an amount sufficient to obtain a substantially complete emulsion of water and oil present in the composition. The mixture comprising water and additive is added to an oil or a fat of vegetable origin, for example, colza or canola oil. The weight ratio of water to oil typically can be varied over a range and still be useful in the present invention, for example, from about 4:1 to about 1:4; a preferred ratio of water to oil is about 3:1 to about 1:3; more preferably about 2:1 to about 1:2; still more preferably about 1:1. Mixing of the water-additive combination with the vegetable oil is continued until a substantially complete, or suitable, emulsion of the components is obtained.

[0085] Cetane number or CN is to diesel fuel what octane rating is to gasoline, it is generally recognized as a measure of the fuel's combustion quality. Cetane is an alkane molecule, specifically $C_{16}H_{34}$, that ignites very easily under compression, so it is assigned a cetane number of 100. All other hydrocarbons in diesel fuel, as well as other fuels intended for use in diesel engines, including biodiesel and the biofuel compositions of the present invention, are indexed to cetane as an indicator of how well they ignite under compression. The cetane number therefore measures how quickly the fuel starts to burn (auto-ignites) under a standardized set of diesel engine conditions. Typical hydrocarbon-based diesel fuel contains many hydrocarbon compounds and there can be more than one compound susceptible to ignition in other fuels, including the fuels of the present invention. Since each component can exhibit a different cetane number or modify the centane number of the fuel of which it is a component, the overall cetane number of the fuel is an indicator of the average cetane quality of all of the components present. A

fuel with a high cetane number starts to burn shortly after it is injected into the cylinder; it has a short ignition delay period. Conversely, a fuel with a low cetane number resists auto-ignition and has a longer ignition delay period. A typical diesel engine has acceptable performance with a fuel having a CN between about 45 to about 50. Typically, there is no performance or emission advantage when the CN is greater than about 50; after this point, the fuel's performance reaches a plateau. Hydrocarbon diesel fuel sold commercially is said to be available in two CN ranges: 40-46 for regular diesel, and 45-50 for premium. In addition to a higher CN, premium diesel includes additives to improve the effective CN and lubricity of the fuel as well as detergents to clean the fuel injectors and minimize carbon deposits, water dispersants (since water in hydrocarbon diesel fuel is considered objectionable), and other additives depending on geographical and seasonal needs. Cetane number can be determined using standardized tests, including ASTM D613 and EN ISO 5165. The cetane number rating in this test compares the diesel fuel's performance in a standard engine with that of a mixture of cetane and alpha-methyl-naphthalene. The cetane number is the percentage by volume of cetane in the mixture that has the same performance as the fuel being tested. Suitable fuels typically will have CN values of at least about 35 to about 55; preferably about 40 to about 50; more preferably about 45 to about 50; for example at least about 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 or 55. Alternatively, cetane number can be estimated by calculating the value according to the procedures specified in ASTM D976, using the density of the fuel and its mid-distillation temperature, or in ASTM D4737 using a four variable equation. When an estimated cetane number is determined in this manner, it is sometimes referred to as cetane index to distinguish it from the value determined according to the engine test, as in ASTM 613. It is

These compounds include substituted and unsubstituted alkyl or cycloalkyl nitrates having up to about 10 carbon atoms, and in one embodiment about 2 to about 10 carbon atoms. The alkyl group may be either linear or branched, or a mixture of linear or branched alkyl groups. Examples of such compounds include methyl nitrate, ethyl nitrate, n-propyl nitrate, isopropyl nitrate, allyl nitrate, n-butyl nitrate, isobutyl nitrate, sec-butyl nitrate, tert-butyl nitrate, n-amyl nitrate, isoamyl nitrate, 2-amyl nitrate, 3-amyl nitrate, tert-amyl nitrate, n-hexyl nitrate, n-heptyl nitrate, n-octyl nitrate, 2-ethylhexyl nitrate, sec-octyl nitrate, n-nonyl nitrate, n-decyl nitrate, cyclopentyl nitrate, cyclohexyl nitrate, methylcyclohexyl nitrate, and isopropylcyclohexyl nitrate. Also useful are the nitrate esters of alkoxy-substituted aliphatic alcohols such as 2-ethoxyethyl nitrate, 2-(2-ethoxyethoxy) ethyl nitrate, 1-methoxypropyl-2-nitrate, 4-ethoxybutyl nitrate, etc., as well as diol nitrates such as 1,6-hexamethylene dinitrate. A useful cetane improver is 2-ethylhexyl nitrate.

[0087] Organic peroxides can also be useful as cetane improvers in the fuel compositions herein. Generally useful compounds are dialkyl peroxides of the formula R_1OOR_2 wherein R_1 and R_2 are the same or different alkyl groups having 1 to about 10 carbon atoms. Suitable peroxide cetane improver compounds should be soluble in the fuel composition and thermally stable at typical fuel temperatures of operating engines. Peroxides wherein R_1 and R_2 are tertiary alkyl groups having about 4 or about 5 carbon atoms are especially useful. Examples of suitable peroxides include di-tertiary butyl peroxide, di-tertiary amyl peroxide, diethyl peroxide, di-n-propyl peroxide, di-n-butyl peroxide, methyl ethyl peroxide, methyl-t-butyl peroxide, ethyl-t-butyl peroxide, propyl-t-amyl peroxide, mixtures thereof and the like. Preferred peroxides generally exhibit one or more and

preferably most of the following characteristics: good solubility in the fuel, suitable water partition coefficient characteristics, good thermal stability and handling characteristics, have no impact on fuel quality or fuel system components, and have low toxicity. A useful peroxide is di-tertiary butyl peroxide, also sometimes referred to as tertiary butyl peroxide.

[0088] The biofuel of the present invention typically has a density suitable for its use as a fuel in diesel engines and in other applications where diesel fuel would otherwise be useful, including in furnaces, gas or combustion turbines and other combustion equipment. Density can be measured according to the standard test method, EN ISO 3675, at 15 °C and suitable fuels have a density of about 850 kg/m³ to about 950 kg/m³; preferably about 860 kg/m³ to about 910 kg/m³; for example about 870 kg/m³ to about 890 kg/m³. Alternatively, in the United States, diesel fuel density is characterized by the standard developed by the American Petroleum Institute, referred to as API gravity. Typical API gravity values for fuels of the present invention useful as fuels for diesel engines range from about 25 API to about 40 API, corresponding to specific gravity values of about 0.904 to about 0.825 (at 60 °F or 15.6 °C); preferably about 26 API gravity to about 38 API gravity; more preferably about 27 API gravity to about 37 API gravity; for example, about 35 API gravity, corresponding to a specific gravity of about 0.850. The accepted formula relating API gravity to specific gravity is: $API = (141.5/Sp.Gr.) - 131.5$ (with the abbreviation Sp.Gr. meaning specific gravity and wherein it is determined at 60 °F or 15.6 °C, as noted above.

[0089] Biofuel compositions of the present invention typically have a viscosity so that they are suitable for use as a fuel in diesel engines and in other applications where diesel fuel would otherwise be useful, including furnaces and

other combustion equipment. Viscosity can be measured according to the standard test methods, EN ISO 3104 or ASTM D445 (kinematic viscosity at 40 °C), wherein potentially useful values can be about 3 mm²/s to about 60 mm²/s; alternatively about 3.5 mm²/s to about 50 mm²/s; or for example about 3.6 mm²/s to about 40 mm²/s; about 3 mm²/s to about 40 mm²/s; about 3 mm²/s to about 30 mm²/s; about 1 mm²/s to about 25 mm²/s; about 2 mm²/s to about 12 mm²/s; about 3 mm²/s to about 10 mm²/s; about 4 mm²/s to about 8 mm²/s; about 2 mm²/s to about 6 mm²/s; and including viscosity values that, upon testing are suitable for use in the application or environment of a suitable biofuel composition.

[0090] Other suitable optional ingredients can be included in the compositions of the present invention provided that they do not substantially adversely affect performance of the composition and its intended use. Included in the category of such other optional ingredients would be, for example, thermal and aging stabilizers; coloring agents, dyes and markers, particularly those permitted in the European Union as set forth in EN 14214:2003-5.1; agents to modify the odor of the mixture in order to prevent inadvertent ingestion, including, for example, alkyds; etc. Alternatively, and if necessary, agents can be added in a suitable amount, typically at a low concentration, that are capable of modifying or masking an unpleasant odor or smell, if any, of the exhausted gas after combustion. Other conventional additives and blending agents for fuel compositions of the present invention may be present. For example, the fuels of this invention may contain conventional quantities of such conventional additives as rust inhibitors such as alkylated succinic acids and anhydrides, inhibitors of gum formation, metal deactivators, upper cylinder lubricants, friction modifiers, detergents, antioxidants, heat stabilizers, bacteriostatic agents, microbiocides, fungicides and the like. Such conventional

additives can be present in the fuel composition at concentrations of up to about 1 wt% based on the total weight of the water-vegetable oil fuel emulsion; for example about 0.01 wt% to about 1 wt%.

[0091] The practice of the present invention, including in particular the above described additive composition, results in the preparation of a fuel composition based on animal or vegetable fats or oils and water in an emulsion that is stable for an extended time and over a wide range of temperatures, for example about -10 °C to about +50 °C. Furthermore, in a test conducted at -25 °C, a composition of the present invention, for example compositions as shown in Examples 1 and 2, including paint thinner and 30 grams of cetyl alcohol, did not exhibit any evidence of freezing, cloudiness or phase separation. The fuel produced according to the compositions and methods of the present invention can be used without modification to the tanks and/or piping systems of the motors and burners in common use. Thus another advantage of the present invention is that it permits the return at any moment to the use of traditional fuels without modification of the systems in which the fuel is used.

[0092] Further advantages can be realized with certain preferred methods and compositions of the present invention, including:

[0093] (a) Product and manufacturing costs are low and competitive with other fuels, particularly due to the presence of water in the composition;

[0094] (b) The present compositions do not exhibit the high solvent power of methyl esters that are present in traditional biodiesel, which can cause problems with polymeric materials present in the storage systems, burners and engines, including linings, packing rings and seals;

[0095] (c) The fuel of the present invention does not leave deposits in the storage tanks and fuel lines, thus reducing the need for frequent maintenance;

[0096] (d) The fuel of the invention is renewable since it is based on vegetable and animal products that can be regularly replaced. Furthermore, not only is the energy source renewable, but the amount of carbon dioxide emitted during combustion corresponds very closely to the amount of carbon dioxide used by the plants in generating the vegetable matter which is the source of the oils or fats. This, of course, cannot occur in the case of petroleum based fuels;

[0097] (e) Emission of nitrogen oxides, particularly undesirable pollutants, is reduced with respect to traditional biodiesel-based fuels, especially in view of the water and additive mixture. In a test using a diesel engine operating at 1500 rpm, traditional biodiesel produced 196 mg/Nm³, whereas a composition of the present invention under the same conditions resulted in 160 mg/Nm³, more than an 18% reduction (where Nm³ refers to "normal" cubic meters, defined as volume at temperature T = 20.0 °C (68 °F), and pressure P = 1.01 bar (14.72 psia);

[0098] (f) Incombustible hydrocarbons produced during the combustion of a fuel composition of the present invention are less than those produced by traditional biodiesel-based fuels and CO emissions and are believed typically to be about 15%-20% less. In a test of a fuel composition similar to that shown in Example 1 (including 30 grams of cetyl alcohol, but without paint solvent) in a diesel engine operating at 1500 rpm, CO emissions were observed to be reduced by 37 wt% (838 versus 1248 mg/Nm³;

[0099] (g) The chemical composition and average size of particulate matter resulting from combustion of traditional biodiesel-based fuels and the fuels of the present invention are subject to variability. Limited testing for smoke has

been conducted using the Bacharach Scale (values 0 to 9, with 0 indicating the lowest level) and employing the Zambelli Emicont 50 test instrument and a 3 meter long exhaust pipe connected to a diesel engine (the Bacharach scale may also be referred to in test method ASTM D 2156 which measures smoke density in flue gasses from burning petroleum distillate heating fuels). A comparative value of 6 was observed using a fuel composition of the present invention as described in subparagraph (f) above. While particulate matter generated during combustion of traditional biodiesel based fuels is thought to serve a useful function by absorbing some of the undesirable and polluting aromatic compounds produced during combustion of that fuel, the fuel of the present invention is believed to produce very little of such aromatic compounds in the first place. Moreover, it has been found that particulate matter produced during combustion of the fuel of the present invention is up to about 70% less than that produced by petroleum-based fuels and are, on average, larger than those produced by such petroleum-based fuels. Additionally, it is generally believed that larger particles are less dangerous since they are less likely to be permanently retained in the lungs than smaller particles. Particulates, measured according to UNICHIM 494 (Association for Unification in the Field of the Chemical Industry, a standards setting organization in Italy) resulted in 0.16 mg/Nm^3 , well below the levels observed with gasoil (0.30 mg/Nm^3) and biodiesel (0.24 mg/Nm^3).

[0100] (h) Emission of SO_2 does not constitute a problem for the fuels of the present invention since there is no sulfur present in the vegetable oil or fat and the amount and type of other components present can be controlled in order to limit, reduce or eliminate the presence of sulfur (as well as nitrogen).

[0101] (j) It has been observed that the biofuel compositions of the present invention exhibit anti-microbial, anti-bacterial and anti-mold characteristics, especially compositions comprising hydrogenated castor oil and/or cetyl alcohol as well as ethanol. Three different tests were performed, one each against bacteria, spores and mould/fungi, to confirm this activity of the novel, formulated biofuel of Example 1, containing 30 grams hydrogenated castor oil and 500 grams paint solvent and Example 2, containing 25 grams cetyl alcohol. The biofuel compositions exhibited successful results in the following tests:

[0102] Test for activity against spores: Successful disinfection according to the British Standard (BS EN 1276) occurs when there is a five log reduction in cell number within 5 minutes, meaning that the reduction of spore number must be at least of 95% in an assigned period of time. Based on this, the biofuel composition was tested against germs (spores) of the following strains: Mycobacterium smegmatis and Bacillus Stearothermophilus.

[0103] Test for activity against fungi: The tests against mold and fungi followed the guidelines of the European standard 1275 that requires a minimum of a four log reduction in cell number within five minutes. The strain used was Candida albicans, strain ATCC number 10231.

[0104] Biofuel compositions made according the methods and components previously described include those useful, for example, in multi-jet new generation diesel engines as well as traditional diesel engines. Such compositions can comprise for example, about 25 to about 30 wt% water, about 40 to about 60 wt% vegetable oil and about 15 to about 30 wt% additive.

[0105] The following aspects of the invention represent possible alternative embodiments:

1. A fuel mixture prepared from the following components:
(A) 1500 parts vegetable oil or fat; and (B) 900 parts water;

and (C) 400 parts denatured ethanol 90 wt% (180 proof); and, (D) 30 parts of at least one component selected from the group consisting of (1) hydrogenated castor oil; (2) cetyl alcohol; and (3) a mixture of (1) and (2).

2. The fuel mixture of aspect 1 further comprising 500 parts of odorless paint solvent.

3. A fuel mixture prepared from the following components: (A) 1500 parts vegetable oil or fat; and (B) 900 parts water; and (C) 400 parts denatured ethanol 90 wt% (180 proof); and, (D) 30 parts of at least one component selected from the group consisting of (1) hydrogenated castor oil; (2) cetyl alcohol; and (3) a mixture of (1) and (2) according to the following method: (I) components (C) and (D) are mixed with one another to form an additive; (II) the additive is mixed with component (B) to form a mixture (II); (III) mixture (II) is added with concurrent mixing, at a suitable rate to (A) in order to produce a substantially emulsified mixture.

4. A fuel additive comprising a mixture of: (A) 400 parts denatured ethanol 90 wt% (180 proof); and, (B) 30 parts of at least one component selected from the group consisting of (1) hydrogenated castor oil; (2) cetyl alcohol; and (3) a mixture of (1) and (2).

[0106] The following examples are provided as specific illustrations of embodiments of the claimed invention. It should be understood, however, that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples. All parts and percentages in the examples, as well as in the specification, are by weight unless otherwise specified. Furthermore, any range of numbers recited in the specification or claims, such as that representing a particular set of properties, units of measure, conditions, physical states or percentages, is intended to literally incorporate expressly herein by reference or otherwise, any number falling within such range, including any subset of numbers within any range

so recited. For example, whenever a numerical range with a lower limit, R_L , and an upper limit R_U , is disclosed, any number R falling within the range is specifically disclosed. In particular, the following numbers R within the range are specifically disclosed: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, where k is a variable ranging from 1% to 100% with a 1% increment, e.g., k is 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, or 100%. Moreover, any numerical range represented by any two values of R , as calculated above is also specifically disclosed.

[0107] For purposes of the present invention, unless otherwise defined with respect to a specific property, characteristic or variable, the term "substantially" as applied to any criteria, such as a property, characteristic or variable, means to meet the stated criteria in such measure such that one skilled in the art would understand that the benefit to be achieved, or the condition or property value desired is met.

[0108] Throughout the entire specification, including the claims, the word "comprise" and variations of the word, such as "comprising" and "comprises," as well as "have," "having," "includes," "include" and "including," and variations thereof, means that the named steps, elements or materials to which it refers are essential, but other steps, elements or materials may be added and still form a construct within the scope of the claim or disclosure. When recited in describing the invention and in a claim, it means that the invention and what is claimed is considered to be what follows and potentially more. These terms, particularly when applied to claims, are inclusive or open-ended and do not exclude additional, unrecited elements or methods steps.

[0109] As used throughout the specification, including the described embodiments, the singular forms "a," "an," and "the" include plural referents unless the context clearly dictates

otherwise. Thus, for example, reference to "a surfactant" includes a single surfactant as well a two or more different surfactants in combination, reference to "a vegetable oil or fat" includes mixtures of two or more vegetable oils or fats as well as a single vegetable oil or fat, and the like.

[0110] The term "about" encompasses greater and lesser values than those specifically recited provided that the value of the relevant property or condition facilitates reasonably meeting the technologic objective(s) of the present invention as described in detail in the specification and claims. More specifically, the term "about" when used as a modifier for, or in conjunction with, a variable, is intended to convey that the numbers and ranges disclosed herein are flexible and that practice of the present invention by those skilled in the art using, for example, concentrations, amounts, contents, carbon numbers, temperatures, properties such as density, purity, etc., that are outside of a stated range or different from a single value, will achieve the desired result, namely, a biofuel additive composition or a fuel composition or mixture comprising such an additive.

EXAMPLES

[0111] Example 1. New Generation Hi-Pressure Injection Diesel

A fuel mixture is prepared from the following components:

- 1500 grams vegetable oil or fat; and
- 900 grams water (e.g., tap water); and
- 400 grams denatured ethanol 90° (180 proof); and,
- (a) 30 grams hydrogenated oil of ricin (castor oil); alternatively, a mixture using (b) 30 grams cetanol (cetyl alcohol) is prepared; and (c) a further alternative mixture using (a) + (b) together (30 grams total) is also prepared; and optionally,
- 500 grams odorless paint solvent is also included in one or more of the above described mixtures.

[0112] The mixture is suitable for use with a new generation high pressure injection diesel engine. Based on current raw material costs it is estimated that the above composition costs about 204 €/1000L (about \$0.94/gal at current exchange rates). It is expected that the cost for producing the composition on a commercial scale will be lower. For comparison purposes, the raw material cost of commercial biodiesel fuel is about 492 €/1000L (about \$2.26/gal at current exchange rates).

[0113] Example 2. Traditional Tractor-Type Low-Pressure Injection Diesel

[0114] A fuel mixture is prepared from the following components:

[0115] 1100 grams vegetable oil; and
500 grams water; and
250 grams ethyl alcohol (180 proof); and
25 grams hydrogenated castor oil; or cetanol (cetyl alcohol); or mixture of castor oil and cetanol; and
25 grams paint thinner.

[0116] The mixture is suitable for use with a traditional tractor-type low-pressure injection diesel engine. Based on current raw material costs it is estimated that the above composition costs about 243 €/1000L (about \$1.12/gal at current exchange rates). It is expected that the cost for producing the composition on a commercial scale will be lower.

[0117] Example 3. Modified Traditional Tractor-Type Low-Pressure Injection Diesel

[0118] A fuel mixture is prepared from the following components:

1100 grams vegetable oil;
900 grams water;
250 grams ethyl alcohol (180 proof);
25 grams (a) hydrogenated castor oil; or (b) cetanol
or a mixture of (a) and (b);

300 grams odorless paint thinner.

[0119] The mixture is suitable for use with a modified traditional tractor-type low pressure injection diesel engine.

[0120] Example 4. Fuel for Use in Oil Burners

[0121] A fuel mixture is prepared from the following components:

900 grams oil;
500 grams water;
25 grams (a) castor oil; or (b) cetanol; or (c) a mixture of (a) and (b);
250 grams ethyl alcohol.

[0122] The mixture is suitable for use in oil burners.

[0123] Example 5. Fuel for Use in Modified Oil Burners

[0124] A fuel mixture is prepared from the following components:

1100 grams oil;
900 grams water;
375 grams ethyl alcohol;
30 grams (a) hydrogenated castor oil; or (b) cetanol.

[0125] The mixture is suitable for use in modified oil burners.

[0126] Example 6.

[0127] Fuel mixtures of the present invention were prepared as follows: the water and ethanol were first mixed with one another. The vegetable oil was then added slowly to the alcohol-water mixture with stirring and finally the emulsifier or surfactant was added to the mixture containing the oil. For the composition in which a cetane improver was used, that component was added to the mixture at the end. The mixtures were all prepared at about ambient or room temperature, 22 °C. Corresponding mixtures have been prepared using ultrasonic mixing equipment, which equipment particularly advantageous for preparing stable emulsions having a small particle size,

for example less than about 5 microns on average ("Sonolator" ultrasonic homogenizing system, Sonic Corp., Conn.). The compositions described herein are amenable to preparing such emulsions, also referred to herein as microemulsions. The microemulsions could also be prepared at 22 °C and at pressures of about 500 psi to about 1500 psi, although pressures as high as 5000 psi also produced stable microemulsions. The fuel components and amounts are shown in the following table:

Fuel Mixture	Vegetable oil**	Water	Ethanol	Emulsifier†	Cetane additive*
Biofuel 1	1200g 72.95 wt%	335g 20.36 wt%	105g 6.38 wt%	HCO: 5g 0.31 wt%	
Biofuel 2	1200g 80.53 wt%	225g 15.11 wt%	53g 3.56 wt%	HCO: 5g 0.33 wt%	7g 0.47 wt%
Biofuel 3	900g 59.40 wt%	350g 23.10 wt%	250g 16.50 wt%	Tween: 15g 1.00 wt%	

** Refined soybean oil

† HCO=hydrogenated castor oil, 98% pure; Tween 80

* 2-ethyl hexyl nitrate

[0128] The above mixtures were tested for various properties and performance characteristics under different test conditions and using various standard fuels for comparison.

[0129] Specifically, Biofuel 3 was tested in a stationary burner and its performance compared to gas oil, biodiesel and BTZ fuel oil and water emulsion mixture. Descriptions and properties of the reference fuels can be found in a published report titled, "Sperimentazione Combustibili Analisi comparativa di combustibili per uso civile" (Fuel Experimentation. Comparative analyses of fuels for civic use) December 5, 2005, by Stazione Sperimentale per i Combustibili (SSC) and Consorzio Ingegneria per l'Ambiente e lo Sviluppo Sostenibile (IPASS); and reported at <http://www.ssc.it/>, incorporated herein by reference. Biofuel 3 was tested using an experimental thermal plant consisting of a reversed flame Ravasio Model TRM 150 boiler with a nominal thermal capacity

of 175 kW and a Elco Klockner Model EK 3.50 S-Z burner for fuel oil. Heat generated is discharged to a heat exchanger for measurement of performance and exhaust gasses are also analyzed for emissions. The following conditions were used: fuel tank temperature about 16 °C; burner warm-up temperature about 60 °C; atomization pressure, 28 bar; fuel feed, 23 kg/h; thermal power, 160 kW; excess oxygen in exhaust, 6%. BTZ fuel oil was blended with water at 13 wt% and it was blended with biodiesel (standard mixture of fatty acid methyl esters) at 20 wt%. Test results are reported in the following table.

[0130] Test Results

Fuel	BTZ	BTZ+Water	BTZ+Biodiesel	Biofuel 3
Tests*				
PM, mg/Nm ³	21.1	10.0	11.1	13.4
PM10, mg/Nm ³	20.9	10.0	11.1	10.8
NOx, mg/A/m ³	560.4	469.3	543.7	122
CO, mg/Nm ³	10.7	37.7	10.5	138
UHC, mg/Nm ³	<0.4	0.9	<0.4	17.5
Organics			2	
Formaldehyde, µg/Nm ³	20	10	30	6.44
Acetaldehyde, µg/Nm ³	20	60	-	1.93
Propionaldehyde, µg/Nm ³	-	-	-	0.41
Combustion Yield, %	93.4	94.4	92.8	92

[0100] * Abbreviations and tests: PM=total particulate matter, UNI 13284-1; PM10=fine particulates, <10µm, EPA 201A; NOx, nitrogen oxides, UNI 10878; CO, carbon monoxide, UNI 9969; UHC=unburned hydrocarbons, UNI EN 12619; Organics, SSC test method; combustion yield or energy efficiency, UNI 10389.

In other laboratory tests Biofuel 3 exhibited an excellent flow point of -42 °C (measured according to ISO 3016-94) as well as viscosity and lower heating capacity values (ASTM D 240-02) typical of the class of fuel oils. As shown above, Biofuel 3 also resulted in low NOx and other emissions. It was also observed that Biofuel 3 exhibited a regular, stable, deep yellow flame at the burner. An increase in density of the recirculated fuel was observed, which response can

probably be mitigated by further improvements in emulsion particle size as well as adjustments to the composition, according to the methods described above.

[0131] Heat capacity and low temperature characteristics of Biofuel 2 and Biofuel 3 were measured using standard thermogravimetric analysis (TGA) and the new technique of modulated differential scanning calorimetry (MTDSC). For TGA a heating rate of 10 °C/min is used until 100 °C, after which the sample is heated isothermally for one hour and then the same heating rate is resumed until 1000 °C, after which the sample is thoroughly degraded. MTDSC superimposes a sinusoidal heating wave (± 0.5 °C, 60 sec. period) on the normally linear ramp (5 °C/min.); temperature interval -20 °C to +250 °C in an inert nitrogen atmosphere. The heating tests reflected the stability of the emulsifier(s) since the solvents and water are evaporated at 100 °C. The laboratory test showed that Biofuel 1 was stable until 200 °C whereas Biofuel 2 was stable until about 165 °C. Heat capacity (J/g*°C) was about 1.6 for Biofuel 1 and about 1.8 for Biofuel 2, similar to that of gas oil. Furthermore, both Biofuel 1 and Biofuel 2 did not exhibit thermal effects or freezing at -20 °C.

[0132] Further testing was conducted at the "Centro Universitario di Ricerca per lo Sviluppo sostenibile" near Rome, Italy (University Center for Research and Sustainable Development, CIRPS). Biofuel 1 and Biofuel 2 were tested and compared to traditional diesel fuel for power performance and emissions using two different automobile engines, Fiat Multipla 1.9 jtd (common rail engine) and Fiat Punto 1.7 td (aspirated engine, also called Fiat Punto TD 70 ELX). Power tests were performed using a dynamometer, Cartec LPS 2510, with the following results:

Test	Fuel Type	Vehicle	Power (kW)	Torque (Nm)
1	Diesel	Multipla	84.3	215
2	Biofuel 1	"	71.7	160
3	Biofuel 2	"	81.5	209
4	Diesel	Punto	47.7	123
5	Biofuel 1	"	42.5	117
6	Biofuel 2	"	45.8	127

Compared to traditional diesel, in the Fiat Multipla power decreased about 3% with Biofuel 1 and about 15% with Biofuel 2. In the Fiat Punto, the power decreased about 4% with Biofuel 2 and about 11% with Biofuel 1 compared to traditional diesel. However, it has also been reported that when traditional biodiesel is compared to traditional diesel power decreases about 11%. (Energy Information Administration, www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/biodiesel).

[0133] Emissions tests were conducted with Biofuel 2 using the same vehicles according to the various standards and criteria of UNICHIM 422, 467 and 494 methods; UNI 10169 regulation; and DM 25/08/00 for sulfur and nitrogen oxide measurements. The test results are summarized in the following table:

Auto/Fuel	Temp. °C	O ₂ %	CO ppm	SO _x ppm	NO _x ppm	Total Dispersed Carbon Mg/Nm ³	Smoke Index Bacharach Scale*
Fiat Multipla							
Diesel	62	20.6	147	51.1	35	160.3	6
Biofuel 2	62.5	20.6	123	<1	1	105.7	4
Fiat Punto							
Diesel	57	18.4	330	57	36	157	6
Biofuel 2	54.3	18.4	313	<1	33	117	4

* Lower values indicate better performance

The results of these tests indicate very good performance for Biofuel 2 compared to traditional diesel fuel.

[0134] Example 7

[0135] A composition of the present invention, referred to as a biofuel composition, having components that provided a

composition particularly useful in stationary burners or furnaces; for example, burners used for generating heat and power. The components are shown in the following table:

Biofuel 7A Component	Amount, grams	Amount, weight%	Useful Range, weight%
Vegetable Oil	900	63.649	55-70
Water	300	21.216	15-30
Ethyl Alcohol, 95%	200	14.144	5-20
Emulsifier*	14	0.990	0.1-5
Total	1414	100.000	100.000

* Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (Tween 80)

[0136] The composition represented by Biofuel 7A was evaluated in several standard fuel tests. The tests and results are summarized in the following table:

Test	Method	Result
API Gravity@60°F	ASTM D4052	21.04 Deg. API
Sulfur	ASTM D4294	0.0206 Wt%
Flash Point	ASTM D93A	72°F
Sediment & Water	ASTM D1796	0.05 Vol%
Viscosity, Kin@100°F	ASTM D445	22.93 cSt
Caron Residue 10% bottom	ASTM D4530	<0.05 Wt%
Sulfated Ash	ASTM D874	<0.001 Wt%
Hydrogen	ASTM D5291	12.27 Wt%
Copper Corrosion	ASTM D130	1a Rating
Total Acidity	ASTM D664	0.040 mg KOH/g
Stability (BS&W)	ASTM D96	<0.1%
Specific Gravity@60°F/60°F	AOCS Cc 10a-25	0.9341
Bomb Calorimetry	ASTM D240	11,900 BTU/lb
Phosphorous	ASTM D1091	3.4 ppm
Sulfur	ASTM D129	18 ppm
Cloud point (gel point)	EN ISO 6245	-28°F
Potassium	EPA 258.1	<0.1 ppm
Sodium	EPA 273.1	<0.1 ppm
Calcium	EPA 215.1	3.6 ppm
BTU/gal*		92,600

* Calculated from density and bomb calorimetry data

[0137] Another biofuel composition particularly useful in vehicles, for example, cars, trucks, farm equipment, etc., preferably having diesel engines or engines suitable for burning diesel fuels or their equivalent, was also prepared according to the following formula:

Biofuel 7B			
Component	Amount, grams	Amount, weight%	Useful Range
Vegetable oil	1200	80.53	75-85%
Water	225	15.11	5-20%
Ethyl alcohol, 95%	53	3.56	1-5%
Emulsifier*	5	0.33	0.1-5
Cetane Improver**	7	0.47	0.1-1%
Total	1490	100.00	100.00

* mixture: 50 wt% Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (Tween 80) + 50 wt% Sorbitan monolaurate (Span 20)

** 2-ethyl hexyl nitrate

[0138] Example 8

[0139] A further Biofuel composition of the present invention was prepared as follows: the water and propylene glycol were first mixed with one another. Small amounts of the vegetable oil were then added slowly to the alcohol-water mixture with stirring after each addition and finally the emulsifier or surfactant was added to the mixture containing the oil. The mixture was prepared at about room temperature, 22 °C. Alternatively the mixture was prepared using ultrasonic mixing equipment also as described above. However, using such equipment it was possible to add all ingredients simultaneously and still obtain a stable emulsion, a microemulsion, having a small particle size, for example less than about 5 microns on average. As above, the microemulsion could also be prepared at 22 °C and at pressures of about 500 psi to about 1500 psi, as well as pressures as high as 5000 psi. The fuel composition of this example utilized components resulting in a composition particularly useful in applications requiring an elevated flashpoint compared to the compositions identified above, including but not limited to uses such as diesel engines for vehicles and burners. The fuel components are shown in the following table:

Biofuel 8		
Component	Amount, weight%	Useful Range, weight%
Vegetable Oil	66	55-75
Water	23.5	15-30
Propylene glycol	9.5	5-20
Emulsifier*	1	0.1-5
Total	100.000	100.000

* Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (Tween 80)

[0140] The composition represented by Biofuel 8 was evaluated in several standard fuel tests. The tests and results are summarized in the following table:

Test	Method	Result	Units
API Gravity @ 60°F	ASTM D4052	15.7	Deg. API
Sulfur	ASTM D4294	0.0202	Wt%
Flash Point	ASTM D93 A	167-205	°F
Sediment & Water	ASTM D 1796	1-4	Vol%
Viscosity, Kin @ 100°F	ASTM D445	11-52.4	cSt
Carbon Residue 10% bottom	ASTM D4530	<0.05	Wt%
Sulfated Ash	ASTM D 874	<0.001	Wt%
Hydrogen	ASTM D 5291	12.23	Wt%
Copper Corrosion	ASTM D130	1a	Rating
Total Acidity	ASTM D664	0.039	mg KOH/g

[0141] Clearly, the flash point of Biofuel 8 is significantly higher than that of Biofuel 7A. Furthermore, mixtures of up to 25 wt% Biofuel 8 with traditional diesel fuel, biodiesel fuel and ethanol can be prepared and the two fuel mixtures can be readily dispersed in one another and are stable, in other words they do not separate into different phases.

[0142] Example 9

[0143] In another experiment, adding 0.5 wt% of a cetane improver, 2-ethyl hexyl nitrate, to the composition of Biofuel 8 produced a stable biofuel composition within the scope of the invention and exhibiting an increased cetane number.

[0144] Example 10

[0145] Additional formulations were prepared and tested in order to evaluate stability of vegetable oil based emulsion compositions. The formulations are shown in the table below:

Example 10-			
Component, wt%	1	2	3
Vegetable Oil	75.9	80	80
Water	18.5	4	4
Ethyl alcohol (95%)	4.5	14	14
Emulsifier(s)*	0.6	1	0.5+0.5
Cetane Improver**	0.5	1	1
Total	100.0	100.0	100.0
Emulsion Stability Wt%, (ASTM D96)	<0.1	5	Nil

* 10-1 and 10-2: Polyoxyethylene(20) sorbitan monooleate (Tween 80); 10-3: mixture of Tween 80 and sorbitan monooleate (Span 80)

** 2-ethyl hexyl nitrate

Based on the amount of sediment that could be separated, Example 10-1 in the table above is characterized as a stable emulsion fuel whereas Example 10-2 is considered unstable. However, by utilizing a blend of emulsifiers with an effective HLB of 9.6 $((0.5 \times 14.9) + (0.5 \times 4.3))$ it was possible to modify the properties of the composition sufficiently so that a stable emulsified fuel could be obtained.

[0146] Although the invention herein has been described with reference to particular embodiments, it is to be understood that these embodiments are merely illustrative of the principles and applications of the present invention. It is therefore to be understood that numerous modifications may be made to the illustrative embodiments and that other arrangements may be devised without departing from the spirit and scope of the present invention as defined by the appended claims.

CLAIMS

1. A biofuel composition comprising an aqueous emulsion having:
 - (A) a continuous phase comprising about 50 wt% to about 95 wt% of at least one liquid oil of vegetable or animal origin or mixtures thereof;
 - (B) a water-containing dispersed phase comprising about 1 wt% to about 50 wt% of water;
 - (C) about 1 wt% to about 25 wt% of a hydroxyl-containing organic compound selected from the group consisting of monohydric, dihydric, trihydric and polyhydric alcohols, provided that when a monohydric alcohol is present there is also present at least one of tert-butyl alcohol, at least one C2-C4 alkylene glycol or a mixture of both;
 - (D) about 0.05 wt% to about 10 wt% of at least one emulsifier;wherein the dispersed phase comprises water-containing droplets having an average particle size of less than about 20 microns and wherein all amounts are expressed based on the total weight of the composition.
2. The biofuel of claim 1 wherein the at least one emulsifier exhibits a hydrophilic-lipophilic balance, HLB, of about 8.5 to about 18.
3. The biofuel of claim 2 wherein the at least one emulsifier is selected from the group consisting of polyethylene glycol-polypropylene glycol block copolymers, sorbitan monooleate, sorbitan monostearate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monolaurate, polyoxyethylene (20) sorbitan trioleate, polyethylene (20) sorbitan monooleate, polyethylene (20) sorbitan monolaurate, and mixtures thereof.

4. The biofuel of claim 1 further comprising an effective amount of an additive to increase the cetane number of the biofuel composition.
5. The biofuel of claim 4 wherein the cetane additive is selected from the group consisting of peroxides, nitrates, nitrites, nitrocarbmates, and mixtures thereof.
6. The biofuel of claim 5 wherein the cetane additive is selected from the group consisting of substituted or unsubstituted, linear, branched or mixed linear or branched, alkyl or cycloalkyl nitrates having up to about 10 carbon atoms, and mixtures thereof.
7. The biofuel of claim 5 wherein the cetane additive is selected from the group consisting of dialkyl peroxides of the formula R_1OOR_2 wherein R_1 and R_2 are the same or different alkyl groups having 1 to about 10 carbon atoms, and mixtures thereof.
8. The biofuel of claim 5 wherein the cetane additive is selected from the group consisting of 2-ethylhexyl nitrate, di-tertiary-butyl peroxide and mixtures thereof.
9. The biofuel of claim 1 wherein the hydroxyl-containing organic compound includes at least one member selected from the group consisting of C1 to C4 straight and branched chain monoalcohols, C2 to C4 mono- and poly-alkylene glycols, derivatives of C2 to C4 mono- and poly-alkylene glycols provided that the molecular weights of such polyalkylene glycols are suitable for use in the fuel compositions, and mixtures thereof.
10. The biofuel of claim 9 wherein the alcohol is selected from the group consisting of ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, and mixtures thereof.
11. The biofuel of claim 1 further comprising a supplementary low viscosity, low density combustible liquid selected

from the group consisting of hydrocarbon solvents, paint thinner, turpentine, mineral spirits and mixtures thereof.

12. A method of preparing an emulsified fuel composition comprising:

(A) providing the following components in the amounts based on the total weight of the composition:

- (1) about 50 wt% to about 95 wt% of at least one liquid oil of vegetable or animal origin or mixtures thereof;
- (2) water in an amount sufficient to produce a water-containing dispersed phase comprising about 1 wt% to about 50 wt% of water;
- (3) about 1 wt% to about 25 wt% of a hydroxyl-containing organic compound selected from the group consisting of monohydric, dihydric, trihydric and polyhydric alcohols, provided that when a monohydric alcohol is present there is also present at least one of tert-butyl alcohol, at least one C2-C4 alkylene glycol or a mixture of both; and
- (4) about 0.05 wt% to about 10 wt% of at least one emulsifier;

(B) mixing components (A)(1)-(A)(4) with one another under conditions of high shear, thus producing a dispersed phase comprising water-containing droplets having an average particle size of less than about 20 microns.

13. The method of claim 12 wherein said dispersed phase comprises water-containing droplets having an average particle size of about 0.1 to about 10 microns.

14. The method of claim 13 wherein the at least one emulsifier exhibits a hydrophilic-lipophilic balance, HLB, of about 8.5 to about 18.

15. The method of claim 14 wherein the at least one emulsifier is selected from the group consisting of polyethylene glycol-polypropylene glycol block copolymers, sorbitan monooleate, sorbitan monostearate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monolaurate, polyoxyethylene (20) sorbitan trioleate, polyethylene (20) sorbitan monooleate, polyethylene (20) sorbitan monolaurate, and mixtures thereof.
16. The method of claim 13 including further providing an effective amount of an additive to increase the cetane number of the biofuel composition.
17. The method of claim 14 wherein the cetane additive is selected from the group consisting of peroxides, nitrates, nitrites, nitrocarbmates, and mixtures thereof.
18. The method of claim 12 wherein the hydroxyl-containing organic compound includes at least one member selected from the group consisting of C1 to C4 straight and branched chain monoalcohols, C2 to C4 mono- and poly-alkylene glycols, derivatives of C2 to C4 mono- and poly-alkylene glycols provided that the molecular weights of such polyalkylene glycols are suitable for use in the fuel compositions, and mixtures thereof.
19. The method of claim 12 wherein the components are provided and mixed substantially simultaneously.
20. The method of claim 16 wherein the water is premixed with the components other than the vegetable oil to produce an aqueous mixture and the aqueous mixture is thereafter mixed with the vegetable oil.
21. The method of claim 13 using high shear generating mixing equipment.
22. The method of claim 21 wherein high shear is generated using mixing equipment capable of generating and introducing ultrasonic energy into the mixture.

23. The method of claim 22 wherein the amount of emulsifier is from about 20% to about 90% of the amount emulsifier required to obtain the dispersed particle size in the absence of the use of ultrasonic energy.
24. Emulsified fuel according to claim 1 wherein the average droplet particle size is selected from the group consisting of about 0.01 to about 15 microns; 0.1 to about 10 microns; 0.5 to about 5 microns, and mixtures thereof.
25. Emulsified fuel according to claim 24 further comprising an effective amount of an additive to increase the cetane number of the biofuel composition.
26. Emulsified fuel according to claim 25 wherein the cetane additive is selected from the group consisting of peroxides, nitrates, nitrites, nitrocarbmates, and mixtures thereof.
27. Emulsified fuel according to claim 1 further comprising at least one member selected from the group consisting of thermal stabilizers, aging stabilizers, antioxidants, coloring agents, dyes, markers, odor modifying agents, rust inhibitors, inhibitors of gum formation, metal deactivators, upper cylinder lubricants, friction modifiers, detergents, bacteriostatic agents, fungicides, microbiocides and mixtures thereof.
28. The emulsified fuel according to claim 25 wherein the emulsifier is selected from the group consisting of polyethylene glycol-polypropylene glycol block copolymers, sorbitan monooleate, sorbitan monostearate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monolaurate, polyoxyethylene (20) sorbitan trioleate, polyethylene (20) sorbitan monooleate, polyethylene (20) sorbitan monolaurate, and mixtures thereof and wherein the alcohol is selected from the group consisting of ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol,

propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, and mixtures thereof.

29. The emulsified fuel according to claim 28, further comprising a supplementary low viscosity, low density combustible liquid selected from the group consisting of hydrocarbon solvents, paint thinner, turpentine, mineral spirits and mixtures thereof.
30. The biofuel composition of claim 1 comprising oil obtained from the seeds or fruits of plants or mixtures thereof.
31. The method of claim 12 comprising oil obtained from the seeds or fruit of plants or mixtures thereof.
32. The biofuel of claim 2 wherein the at least one emulsifier comprises a mixture of at least two emulsifiers wherein at least one of the two emulsifiers exhibits a low HLB value of about 1 to about 6 and at least one of the two emulsifiers exhibits a high HLB value of about 6 to about 20, provided that the low HLB value and the high HLB value are not both equal to 6.
33. The biofuel of claim 32 wherein: (I) the sum of (a) the weight of water and (b) the weight of hydroxyl-containing organic compound; divided by (II) the weight of vegetable and animal fat and oil is lower than about 0.25.
34. The method of claim 14 wherein the at least one emulsifier comprises a mixture of at least two emulsifiers wherein at least one of the two emulsifiers exhibits a low HLB value of about 1 to about 6 and at least one of the two emulsifiers exhibits a high HLB value of about 6 to about 20, provided that the low HLB value and the high HLB value are not both equal to 6.
35. The method of claim 34 wherein: (I) the sum of (a) the weight of water and (b) the weight of hydroxyl-containing organic compound; divided by (II) the weight of vegetable

and animal fat and oil is equal to or less than about 0.25.

36. An emulsified fuel mixture prepared from the following components: (A) 1500 parts vegetable or animal oil or fat; and (B) 900 parts water; and (C) 400 parts denatured ethanol 90 wt% (180 proof); (D) 30 parts of at least one component selected from the group consisting of (1) hydrogenated castor oil; (2) cetyl alcohol; and (3) a mixture of (1) and (2); and optionally further comprising 500 parts of a supplementary combustible liquid.
37. A method for preparing an emulsified fuel mixture comprising: (I) mixing (A) 400 parts denatured, water-containing ethanol 90 wt% (180 proof); and, (B) 30 parts of at least one component selected from the group consisting of (1) hydrogenated castor oil; (2) cetyl alcohol; and (3) a mixture of (1) and (2) to form an additive; (II) mixing the additive with component (B) 900 parts water, to form a mixture (II); (III) adding mixture (II) with concurrent mixing to (D) 1500 parts vegetable or animal oil or fat to produce a substantially emulsified mixture.

H2D 3.0-001

COMPOSICIÓN DE BIOCOMBUSTIBLE Y MÉTODO PARA PRODUCIR UN
BIOCOMBUSTIBLE

REFERENCIA CRUZADA

[0001] La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud serie N.º 60/795.365, presentada el 27 de abril de 2006, intitulada "Biocombustible Additive and Method of Producing a Biocombustible", cuyo descubrimiento se incorpora así en la presente como referencia.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] La presente invención se refiere a aditivos de combustible, métodos para preparar dichos aditivos y composiciones de combustible que emplean dichos aditivos, en donde el combustible se basa sustancialmente en fuentes vegetales o animales.

[0003] Los esfuerzos tendientes a hallar combustibles alternativos a los derivados de petróleo, tales como gasolina y combustible diesel, condujeron al desarrollo de combustible biodiesel. El biodiesel tradicional se produce por transesterificación de aceites o grasas vegetales. En dicho proceso, una grasa o aceite vegetal reacciona con un agente esterificante, generalmente un alcohol, por ejemplo metanol o etanol, con o sin un catalizador y con el ingreso de energía adicional, generalmente a presión atmosférica. El tiempo de reacción puede variar de 0,5 a 8 horas, según la temperatura.

[0004] Los términos "aceites" y "grasas" a menudo se consideran sinónimos, y a los fines de la presente solicitud se pueden considerar químicamente intercambiables, en donde la distinción entre dichos productos es que se distinguen meramente sobre la base de su estado físico. Por ejemplo, un "aceite" generalmente se usa para describir productos que son líquidos a temperatura ambiente, mientras que el término "grasa" se usa para describir productos que son generalmente sustancialmente sólidos a temperatura ambiente. Sin embargo, aun dicha diferenciación es bastante artificial dado que está sujeta a la definición de temperatura ambiente. Por ejemplo, el mismo producto se puede considerar una "grasa" en una latitud en un momento determinado del año y ser considerado un "aceite" en otra latitud o en otro momento del año. Para evitar confusión con otros tipos de aceites (por ejemplo los aceites esenciales o los aceites derivados de petróleo), estos productos se identifican hasta el grado posible como "aceites vegetales o animales" o "grasas vegetales o animales" pero a menos que el contexto claramente indique otra cosa, una referencia a grasas y aceites se debería entender como referencia a componentes de aceite vegetal o animal de utilidad en la presente invención, en oposición, por ejemplo, aceites de petróleo. En otras palabras, si un aceite obtenido de petróleo, por ejemplo dieseloil, gasoil y similares, está presente en las

H2D 3.0-001

composiciones de la presente invención en absoluto, está presente como aditivo o componente menor, en otras palabras, en una cantidad inferior a 50 % en peso; por ejemplo, menos de aproximadamente 40, 30, 20, 10, 5 o incluso 3 % en peso; tales como desde mayor de aproximadamente 0 % en peso a menos de aproximadamente 5 % en peso, o 10 % en peso, o 15 % en peso o 20 % en peso, o 25 % en peso.

[0005] Un combustible derivado de aceite vegetal común, generalmente usado como un combustible para motores diesel se denomina "biodiesel." Se obtiene biodiesel al utilizar la reacción química denominada transesterificación. El proceso forma dos productos principales, ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, el nombre químico de biodiesel) y glicerina. En esta reacción, un aceite o una grasa vegetal reacciona con un agente esterificante, por lo general un alcohol (por ejemplo, metanol o etanol), con o sin un catalizador y con la entrada de energía adicional, normalmente a presión atmosférica. El tiempo de reacción puede variar de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 8 horas según la temperatura y si se usa o no un catalizador. Un combustible biodiesel generado de esta manera y usado en su forma pura (en otras palabras, sin estar "diluido" con otro combustible, sea un combustible basado en petróleo o etanol) a 100% se denomina "B 100". Si está diluido con otro combustible, por ejemplo, combustible diesel o gas

H2D 3.0-001

oil, generalmente se identifica por el porcentaje de biodiesel presente, por ejemplo, B5, B20, B30, etc. Las principales propiedades físicas y químicas del biodiesel tradicional son las siguientes: contenido de éster metílico > 96,5% ; la densidad a 15 °C varía de aproximadamente 0,86 a aproximadamente 0,90 g/cc; la viscosidad a 40 °C entre aproximadamente 3,5 y aproximadamente 5,0 mm²/s; el punto de inflamabilidad > 110°C; cantidad de cetanos > 51; valor neto de calor igual a aproximadamente 33175 kJ/L (comparado con el típico combustible diesel N.º 2, el biodiesel tiene has aproximadamente 8,65% menos valor de calor expresado como BTU/gal.; es decir, 118.296 versus 129.500).

[0006] Además, el combustible biodiesel tradicional exhibe una curva de destilación que es diferente del gasoil tradicional. Esto da por resultado un perfil de llama más prolongado y más compacto, debido a la mayor viscosidad y densidad de biodiesel comparado con combustible diesel basado en petróleo. Dicha llama puede crear problemas operativos si la presión de la bomba de combustible volumétrica no se aumenta ligeramente, por ejemplo, aproximadamente 1-1,5 atm. Por la misma causa, se deben usar boquillas de combustible modificadas, con una forma más adecuada a las características del biodiesel; por ejemplo, las boquillas de 60° abiertas en el centro tienen mejor rendimiento.

H2D 3.0-001

[0007] Además, el uso de biodiesel requiere otros ajustes de la relación entre aire primario y aire secundario (regulación de la cabeza de combustión). Sin embargo, esto introduce otras complicaciones, dado que el incremento de aire secundario mejora el rendimiento en frío del motor, pero empeora ligeramente el equilibrio de combustión y viceversa. Otra desventaja del biodiesel tradicional se origina en el elevado potencial de solvente de éster metílico. Esto puede causar daño a plásticos incompatibles, generalmente presentes como revestimientos y selladores, y también puede crear problemas con depósitos de gasoil dejados inadvertidamente en los tanques de depósito. En consecuencia, también se requiere la sustitución, o al menos el mantenimiento periódico de los componentes poliméricos (incluso, por ejemplo, los tubos de ingreso y retorno, los sellos de compresión de la bomba, los elementos de curvatura, y los revestimientos y selladores). Además, también se recomienda con fuerza la limpieza de tanques y calderas a fin de extraer todos los residuos de combustibles fósiles.

[0008] El biodiesel tradicional mezclado con aceite lubricante también puede crear una variedad de problemas debido al incremento de la cantidad de yodo de la mezcla; en donde la cantidad de yodo es un indicador de insaturación orgánica. Si la cantidad de yodo del aceite es mayor de aproximadamente 115, la mezcla es susceptible de

H2D 3.0-001

polimerización, y se pueden formar depósitos gomosos en las líneas de lubricación que reducen el flujo del lubricante. Esto puede dar por resultado una necesidad no deseada de reemplazar el aceite lubricante. Además, dado que la composición de biodiesel es muy diferente del gasoil, en ocasiones su comportamiento en términos de emisiones de gas de escape varía marcadamente del de gasoil, en particular emisiones de NOx.

[0009] Cuando se usa el biodiesel tradicional en un motor con inyectores de combustible tienden a formarse depósitos en los inyectores, al menos dos a tres veces más que cuando se usa gasoil. Dichos depósitos generalmente son depósitos de carbono y tienden a desgastarse con el tiempo, particularmente en motores de tipo "riel común". Sin embargo, los problemas de depósitos se pueden evitar con el combustible biodiesel tradicional si se aumenta la presión de inyección, por ejemplo, hasta aproximadamente 100 bar.

[0010] El metanol usado en el proceso de transesterificación da por resultado una mínima adición CO₂ de origen fósil en el balance del biodiesel tradicional. Si la fuente de aceite usado para producir biodiesel se deriva de fuentes renovables (generalmente referidos como biomasa), entonces la totalidad del CO₂ producido por la combustión del biodiesel es renovable. Sin embargo, el problema de los óxidos de nitrógeno, en la actualidad considerados entre los subproductos más indeseados de la

combustión, es el punto débil del combustible biodiesel tradicional. En promedio, las emisiones de NOx aumentan 10-13% respecto del gasoil, debido al elevado contenido de oxígeno del biocombustible. Incluso las mezclas que contienen menos del 100% de biodiesel causan un incremento de las emisiones de NOx. Por ejemplo, para B20, el incremento es de aproximadamente un 2-3 % sobre el gasoil. Por otra parte, las emisiones de CO para B100 son en promedio aproximadamente 40% inferiores al gasoil, mientras que la mezcla de biodiesel B20 emite aproximadamente 15% menos de CO. El monóxido de carbono en el área del motor no genera problemas significativos y se puede considerar un contaminante menor. Más bien es un indicador de mala combustión, dado que es el resultado de falta de oxígeno.

[0011] Las emisiones particuladas provenientes de quemar biodiesel pueden estar relacionadas con la composición química de la fuente usada para sintetizar el biodiesel y también pueden ser indicadoras de problemas relacionados con la combustión. El peligro asociado con dichas partículas varía con su composición química y con la dimensión promedio de las partículas. Además, las partículas también pueden absorber y/o adsorber cierta cantidad de sustancias aromáticas que se consideran más o menos carcinogénicas y/o mutagénicas. La emisión de SO₂ puede ser un problema si el biodiesel no está enteramente libre de azufre. Obviamente, la mezcla de gasoil y

biodiesel conduce a un incremento de emisiones de SO₂ que es proporcionado al contenido de combustible fósil. El uso de biocombustible tradicional en calderas aun no ha sido objeto de estudio en profundidad. Por ejemplo, la cantidad medida de emisiones particuladas, NO_x, SO₂ y CO, desde la pila de una caldera de 1750 kWatt alimentada con biodiesel, comparada con las emitidas por una caldera que quema gasoil que contiene 0,25 % en peso de azufre demuestra que los contaminantes emitidos por biodiesel son inferiores a los de gasoil, con excepción de NO_x, que es superior.

[0012] Finalmente, sobre la base de los costos de materia prima, el biodiesel es significativamente más caro, por ejemplo tal como se calcula en la actualidad sobre la base de costos europeos, que el combustible diesel normal. Los costos finales "en la bomba" pueden ser equivalentes, dado que en la actualidad hay incentivos gubernamentales para incentivar el uso de combustible no basado en petróleo.

[0013] En consecuencia, otros mejoramientos en el campo de combustibles no basados en petróleo, especialmente combustibles basados en fuentes vegetales renovables, serían altamente deseables, en particular cuando dichos combustibles exhiben características de rendimiento aceptables.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

[0014] En una forma de realización, una composición biocombustible emulsificada adecuada para el uso en motores in diesel comprende: (A) una fase continua que comprende aproximadamente 50-95 % en peso de al menos un aceite líquido de origen vegetal o animal, o sus mezclas; (B) una fase dispersa que contiene agua que comprende aproximadamente 1-50 % en peso de agua; (C) aproximadamente 1-25 % en peso de compuesto orgánico que contiene hidroxilo, seleccionado del grupo que consiste en alcoholes mono-, di-, tri- y polihídricos, siempre que se use un alcohol monohídrico también está presente al menos uno de alcohol terbutílico, al menos uno de alquilen C₂-C₄ glicol o una mezcla de ambos; (D) aproximadamente 0,05-10 % en peso de al menos un emulsificador; en donde las gotas dispersas que contienen agua tienen un tamaño de partícula promedio de menos de aproximadamente 20 micrones. El biocombustible se prepara a partir de estos componentes al mezclar, en condiciones de gran desagregación, de preferencia con energía ultrasónica. El al menos un emulsificante de preferencia exhibe un balance hidrofílico-lipofílico de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 18 y el biocombustible incluye un mejorador de cetano y una mezcla de un alcohol y mono o polialquilenglicol.

[0015] En una forma de realización, la fase acuosa dispersa en un combustible emulsificado que comprende una

H2D 3.0-001

fase continua de aceite vegetal exhibe un tamaño de partícula de gota promedio de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 15 micrones y el(os) emulsificante(s) exhiben(n) un balance hidrofílico-lipofílico, HLB, de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 18.

[0016] En otra forma de realización, se prepara una mezcla de combustible emulsificado a partir de los siguientes componentes: (A) aceite o grasa vegetal o animal, incluso sus mezclas; y B) agua; y (C) al menos un alcohol seleccionado del grupo que consiste en alcoholes C1 a C4; y, (D) al menos un agente tensioactivo o emulsificante y opcionalmente un líquido combustible suplementario de baja viscosidad y baja densidad seleccionado del grupo que consiste en solventes hidrocarbonados, diluyente de pinturas, terpentina, tintura mineral y sus mezclas. En una forma de realización, la última mezcla de combustible emulsificado se puede preparar de acuerdo con el siguiente método: (I) los componentes (C) y (D) se mezclan entre sí para producir un aditivo y el aditivo se combina con agua (B) para formar la mezcla (II). La mezcla (II) se agrega con mezclado concurrente al aceite vegetal, componente (A) a una tasa adecuada, a fin de producir una mezcla sustancialmente emulsificada.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0017] Tal como se usa en la presente, los siguientes términos o frases tienen los significados indicados.

H2D 3.0-001

[0018] El término "emulsión" se refiere a una mezcla o dispersión de dos sustancias no miscibles, líquidos en la presente invención, en la cual una sustancia, la fase dispersada, se dispersa en la otra sustancia, la fase continua. Se estabiliza una emulsión, en otras palabras, la fase dispersada permanece dispersada durante el periodo relevante, por ejemplo durante el depósito y/o inmediatamente antes y durante el uso, con la asistencia de una o más sustancias conocidas como emulsificantes. Una emulsión puede ser una emulsión de agua en aceite o una emulsión de aceite en agua según variables tales como la cantidad de aceite (además del tipo de aceite) y agua presente, las condiciones usadas para preparar la emulsión, el tipo y cantidad de emulsificante, la temperatura y las combinaciones de dichas variables. El tamaño de las partículas o gotitas de la fase dispersada puede variar dentro de un rango significativo y la emulsión puede mantenerse estable, pero sus propiedades y adecuación para un uso específico puede variar según el tamaño de las partículas de la fase dispersada. El tamaño de partículas se expresa generalmente en términos de tamaño medio o promedio, dado que la uniformidad de la fase dispersada también puede variar según las variables antes observadas. El tamaño de partícula no requiere que las partículas necesariamente sean esféricas y que el tamaño de las partículas se base en una dimensión principal o promedio de

H2D 3.0-001

cada partícula, aunque en un sistema que comprende una fase líquida dispersada en una fase líquida continua, la dinámica de fluidos sugiere que las partículas dispersadas tenderán a ser sustancialmente esféricas.

[0019] El término "emulsificante" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos que tiene la capacidad para promover la formación de una emulsión y/o sustancialmente estabilizar una emulsión, al menos en el corto plazo, es decir, durante el tiempo de interés práctico o comercial. Un emulsificante provee estabilidad contra agregación significativa o sustancial o coalescencia de la fase dispersada de una emulsión. Un emulsificante generalmente se considera una sustancia tensioactiva por ser capaz de interactuar con las fases dispersada y continua de una emulsión en la interfaz entre los dos. A los fines de la presente, un "agente tensioactivo" y un "emulsificante" se consideran términos equivalentes o intercambiables. Además, dentro del término genérico agente tensioactivo se incluyen los diversos tipos de agentes tensioactivos tales como agentes tensioactivos no iónicos, iónicos o parcialmente iónicos, aniónicos, anfóteros, catiónicos y zwitteriónicos.

[0020] El término "cantidad de cetanos" se refiere a una medida de característica de ignición de combustible diesel que es análoga a la cantidad de octanos de la gasolina y, de modo similar, los valores superiores indican mejor

H2D 3.0-001

rendimiento. Se ha desarrollado una prueba específica, aceptada por la industria del combustible y es definido, por ejemplo, por diversas organizaciones fijadoras de estándares que incluyen ASTM D613, IP 41 y EN ISO 5165. El método de prueba determina la calificación del combustible dieseloil en términos de una escala arbitraria de la cantidad de cetanos mediante un motor diesel de cilindro único estándar, de ciclo de cuatro golpes, de relación de compresión variable e inyección indirecta. La escala de cantidad de cetanos cubre el rango desde cero a 100, pero los resultados típicos de las pruebas para combustible diesel y combustibles pretendidos para en uso en aplicaciones diesel generalmente están en el rango cantidad de cetanos de 30 a 65.

[0021] El término "punto flash" generalmente se refiere a la facilidad con la cual una sustancia o composición, generalmente un fluido, puede encenderse o quemar. La medida del punto de flash se define en los métodos de prueba que se mantienen por cuerpos de estandarización tales como el Energy Institute del RU, ASTM en EE. UU., CEN en Europa e ISO internacionalmente. Por ejemplo, para el combustible diesel se define el procedimiento en ASTM D975. El punto flash de un combustible es esencialmente la menor temperatura a la cual los vapores de la porción de prueba se combina con aire para dar una mezcla inflamable y causar un "flash" cuando se aplica una fuente de ignición. Los

97

materiales con mayores puntos de flash tienen menor probabilidad de encenderse que los con puntos flash bajos. Por ejemplo, un punto flash de 66 °C a 93 °C (150 °F a 200 °F) se considera que presenta un peligro de ignición moderadamente bajo y un punto flash de 38 °C a 66 °C (100 °F a 150 °F) se considera que presenta un peligro de ignición moderado a alto. Con fines de referencia, el combustible diesel tiene un punto flash de aproximadamente 38 °C a 54 °C (100 °F - 130 °F) y la gasolina, un punto flash de aproximadamente -40 °C a -46 °C (-40 °F a -50 °F). El punto flash de un combustible es una propiedad que necesita ser considerada al determinar la adecuación de una composición de combustible con fines prácticos.

[0022] El término "mezclado", cuando se usa genéricamente o sin un modificador, incluye cada uno de los procesos descritos en la presente para dispersar un ingrediente en otro.

[0023] El término "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en el sentido común, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo con un átomo de carbono adosado directamente al resto de la molécula y que tiene carácter predominantemente hidrocarbonado. Los ejemplos grupos hidrocarbilo incluyen: (1) sustituyentes hidrocarbonados, es decir, alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), sustituyentes alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo,

H2D 3.0-001

cicloalqueniilo) y sustituyentes aromáticos sustituidos por grupos aromáticos, alifáticos y alicíclicos, además de sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa mediante otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un radical alicíclico); (2) sustituyentes hidrocarbonados sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarbonados que, en el contexto de la presente invención, no alteran el sustituyente predominantemente hidrocarbonado (por ejemplo, halo (especialmente cloro y fluoro), hidroxilo, alcoxi, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso, y sulfoxi); (3) heterosustituyentes, es decir, sustituyentes que, a la vez que tiene un carácter predominantemente hidrocarbonado, en el contexto de la presente invención contiene grupos distintos del carbono en un anillo o cadena de otro modo compuesto por átomos de carbono. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno, nitrógeno y abarcan sustituyentes tales como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. En general, no más de dos, de preferencia no más de un sustituyente no hidrocarbonado estarán presentes por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; generalmente, no habrán sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo.

[0024] El término "inferior", usado en conjunción con términos tales como alquilo, alqueniilo y alcoxi, pretende describir los grupos que contienen un total de hasta 7 átomos de carbono.

[0025] La referencia en las descripciones siguientes a "aceite" en general se refiere a aceites vegetales, aceites derivados de animales y mezclas de aceites vegetales y animales, incluso sus versiones recicladas. A menos que el contexto de la descripción requiera otra cosa, la referencia a "aceite vegetal" se debe entender que incluye una referencia a aceites derivados de animales y mezclas de aceites derivados de vegetales y animales.

[0026] Los términos "estabilidad" o "estable", usados en referencia a una emulsión se refieren a la fase dispersada o hidrofílica que permanece sustancialmente dispersada en la fase lipofílica (aceite y/o grasa vegetal y/o animal). En otras palabras, sustancialmente no ocurre separación de fases, tal como se indica por observación visual después de un periodo posterior a la preparación de la emulsión de al menos aproximadamente 24 horas; con preferencia al menos aproximadamente 48 horas, con mayor preferencia al menos aproximadamente 72 horas; por ejemplo, sustancialmente no se observa separación de fase después de aproximadamente 4 días o más, a temperaturas ambiente adecuadas para el uso de una composición combustible emulsificada en su aplicación dirigida, por ejemplo el uso en quemadores, vehículos a motor y similares. Alternativamente, la estabilidad se puede caracterizar al medir la formación de sedimento de acuerdo con el método de prueba ASTM D96.

H2D 3.0-001

[0027] Las composiciones de la presente invención, caracterizadas a los fines de la presente invención como composiciones de combustible, y referidas como "biocombustible", son adecuadas para el uso en motores de combustión interna, con preferencia motores diesel con diversas configuraciones, además de equipos que queman combustibles para generar calor, tales como estufas, calderas, equipos generadores de energía y similares, incluso turbinas de gas o de combustión. Los motores diesel que se pueden operar con composiciones de la presente invención incluyen todos los motores de compresión-ignición para plantas de energía móviles (incluso locomotoras y marinas) y estacionarias. Estos incluyen motores diesel de los tipos de dos golpes por ciclo y cuatro golpes por ciclo. Los motores diesel incluyen, sin limitaciones, motores diesel de trabajo liviano y pesado, y motores sobre ruta o fuera de ella, incluso motores nuevos y en uso. Los motores diesel incluyen los usados en automóviles, camiones, buses que incluyen buses urbanos, locomotoras, generadores estacionarios y similares. Por ejemplo, respecto del uso en quemadores, las composiciones son útiles en diferentes tipos de quemadores de aceite con fines de calefacción doméstica o de otro tipo, incluso quemadores de manga, quemadores de altos hornos de extracción natural, quemadores de altos hornos de extracción forzada, quemadores de llama de pared rotatoria

y quemadores de pistola de atomización de aire y de atomización de presión; en donde este último tipo de quemador es el quemador de uso más común para calefacción doméstica, particularmente en los Estados Unidos. En particular, dichas composiciones son combustibles útiles para motores diesel (de nueva y vieja generación) y/o calderas y quemadores de etapa única o múltiple, también referida en la técnica como quemadores en etapas.

[0028] Se pueden emplear diversos dispositivos de mezclado bien conocidos en la técnica para facilitar la formación de una composición emulsificada de la presente forma de realización, además de la presente invención en general, que incluye, por ejemplo emulsificantes de mezclado que generalmente utilizan un rotor de alta velocidad que opera muy cerca de un estator (tal como un tipo fabricado por Charles Ross & Sons Co., NY), mezcladores de paleta que utilizan paletas con diversas configuraciones de diseño que incluyen, por ejemplo, impulso inverso, anclaje, hoja, portal, dedo, doble movimiento, hélice, etc., incluso equipos por lotes y en línea, y similares. Otros métodos de mezclado de utilidad en esta forma de realización, además de generalmente en la presente invención, se describen ulteriormente más adelante en la presente. Los procesos de diversas formas de realización de la presente invención se pueden llevar a cabo a temperatura conveniente, incluso, por ejemplo,

H2D 3.0-001

temperatura ambiente, tal como aproximadamente 20 °C a aproximadamente 22 °C o incluso tan elevada como 25 °C. El tiempo y la temperatura de mezclado se pueden variar, siempre que se logre la composición emulsificada deseada y, sobre la base de la posterior observación y/o prueba, es adecuadamente estable hasta su uso, además de durante el uso. En condiciones en las cuales se puede formar sedimento después del mezclado de los componentes de la composición combustible, puede ser deseable esperar cierto tiempo para permitir que ocurra la sedimentación, si la hubiera, de dicho material para luego extraerlo o separarlo de la composición combustible emulsificada. Generalmente, dicho periodo es de al menos aproximadamente 4 minutos; con preferencia aproximadamente 5 minutos; con mayor preferencia aproximadamente 6 minutos o más. El periodo preferido también se puede determinar con facilidad mediante experimentos limitados y simples, y dicho tiempo se puede ajustar sobre la base, por ejemplo, del tipo, la calidad y la composición del aceite vegetal empleado, además de otros componentes de la mezcla, incluso emulsificante(s).

[0029] Los métodos de mezclado adicionales a los descritos con anterioridad son adecuados para el uso en la presente invención y en algunos casos se prefieren particularmente. Las mezclas se pueden preparar mediante equipos de mezclado o batido tradicionales tales como cubas

H2D 3.0-001

o tanques equipados con agitadores impulsados por motor que tienen diversas configuraciones, por ejemplo, paleta, hélice, etc. El mezclado realizado con dicho equipamiento consume tiempo, a menudo requiere más de 10 minutos de mezclado, por ejemplo aproximadamente 10 a aproximadamente 30 minutos, alternativamente aproximadamente 15 a aproximadamente 20 minutos, a fin de obtener una emulsión uniforme y estable. Sin embargo, dichas emulsiones contienen partículas dispersadas con un tamaño promedio de partícula, por ejemplo, un diámetro o dimensión promedio en el orden de más de aproximadamente 20 micrones; por ejemplo aproximadamente 20 a aproximadamente 50 micrones; alternativamente aproximadamente 20 a aproximadamente 35 micrones. Las emulsiones con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 20 micrones o mayores se refieren en la presente como "macroemulsiones". Una composición combustible que tiene características de macroemulsión generalmente exhibe propiedades que difieren de la misma composición combustible con un tamaño promedio de partícula que es significativamente menor, en otras palabras, una microemulsión o una en la cual el tamaño de partícula es inferior a aproximadamente 20 micrones, por ejemplo 19 micrones o menos. Por ejemplo, determinada composición en forma de macroemulsión puede exhibir mayor viscosidad, menor punto flash y menor estabilidad en un proceso que requiere recirculación extendida de la

H2D 3.0-001

composición combustible, además de requerir mayor cantidad de emulsificante, a fin de producir una emulsión satisfactoria y estable, comparada con la misma composición en forma de microemulsión.

[0030] En un método de preferencia, las mezclas de combustible de la presente invención se preparan mediante equipos de mezclado ultrasónicos, en donde el equipo es particularmente ventajoso para preparar emulsiones estables con un tamaño de partícula pequeño, por ejemplo menos de aproximadamente 10 micrones, o aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 micrones en promedio, en otras palabras, en la forma de realización de una microemulsión. Los equipos de preferencia de este tipo están disponibles en el comercio como sistema de homogeneización ultrasónico "Sonolator", Sonic Corp., Conn. Dichas microemulsiones se pueden preparar a temperatura ambiente, por ejemplo aproximadamente 22 °C, y a presiones de aproximadamente 500 bar a aproximadamente 1500 bar, si bien también se pueden usar presiones de hasta 5000 bar para producir microemulsiones estables. El sistema Sonolator es particularmente útil por poder ser operado en modos alternativos útiles, incluso semicontínuos, continuos, de alimentación única o de alimentación múltiple. En particular, dicho sistema operado en modo de alimentación múltiple puede utilizar tanques de alimentación que contienen, por ejemplo, aceite vegetal, agua, emulsificante

H2D 3.0-001

y otros componentes, tales como alcohol, mejorador de cetano, alquilglicol o derivado de alquilglicol, etc. Dicho sistema permite alimentar uno o más de los componentes en forma simultánea, en secuencia o intermitente a fin de obtener un resultado particularmente deseable, incluso sin limitaciones específicos tamaño de partícula de emulsión, distribución de tamaño de partícula, tiempo de mezclado, etc. Tal como se observó con anterioridad, las composiciones de combustible preparadas mediante emulsificación ultrasónica se pueden obtener mediante menor concentración de emulsificante para la misma concentración de otros componentes, particularmente los aceite(s) vegetal(es) y agua. Por ejemplo, cuando una composición preparada sin mezclado ultrasónico requiere aproximadamente 1,0 % en peso de emulsificante para obtener una emulsión satisfactoria, puede requerir solo menos de aproximadamente 0,5 % en peso de emulsificante con la misma composición, a fin de obtener una emulsión satisfactoria, con preferencia una emulsión mejorada en cuanto a que el tamaño de partícula es menor, lo cual da como resultado una microemulsión. Generalmente, la cantidad de emulsificante es de aproximadamente 10% menos de lo requerido en ausencia de emulsificación ultrasónica; con preferencia aproximadamente 20% menos; con mayor preferencia aproximadamente 30% menos; con aun mayor preferencia aproximadamente 40% menos; por ejemplo, aproximadamente

H2D 3.0-001

50%, 60%, 70%, 80% o aun 90% menos que la cantidad de emulsificante requerida para una emulsión satisfactoria sin el uso de entrada de energía ultrasónica. Por ejemplo, una composición combustible emulsificable que requiere 1 % en peso de emulsificante para obtener un tamaño de partícula de emulsión promedio de aproximadamente 20 micrones puede ser reemplazada por 0,2 % en peso del mismo emulsificante en la misma composición para obtener una emulsión que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 5 micrones. A los fines de la presente, el uso de un dispositivo que introduce energía ultrasónica para mezclar y emulsificar se refieren como método de "alta desagregación", con independencia de los procesos físicos que pueden ocurrir a escala microscópica o molecular.

[0031] La emulsificación con alta desagregación tal como la impartida por un dispositivo ultrasónico da por resultado una emulsión con un tamaño medio de partícula o de gotita en el rango de aproximadamente 0,01 micrones a menos de aproximadamente 20 micrones; tal como aproximadamente 0,01 micrones a aproximadamente 15 micrones; o aproximadamente 0,1 micrones a aproximadamente 10 micrones; aproximadamente 0,1 micrones a aproximadamente 8 micrones; aproximadamente 0,2 micrones a aproximadamente 6 micrones; aproximadamente 0,5 micrones a aproximadamente 5 micrones; aproximadamente 0,5 micrones a aproximadamente 4 micrones; aproximadamente 0,5 micrones a aproximadamente

H2D 3.0-001

3 micrones; aproximadamente 0,5 micrones a aproximadamente 3 micrones; aproximadamente 0,1 micrones a aproximadamente 2 micrones; aproximadamente 0,1 micrones a aproximadamente 1 micrón; o aproximadamente 0,1 micrones a aproximadamente 1 micrón o menos, por ejemplo aproximadamente 0,8 micrones. De acuerdo con una forma de realización de preferencia de la invención, la fase dispersada o la fase que contiene agua de la composición combustible comprende gotitas con un diámetro medio, o dimensión mayor, de 5 micrones o menos. En consecuencia, la emulsificación se conduce en condiciones suficientes para proveer dicho tamaño de partícula medio de gotita.

[0032] Los dispositivos de alta desagregación que se pueden usar incluyen, sin limitaciones el Sistema de homogeneización Sonolator de Sonic Corporation, en el cual se puede variar la presión en un amplio rango, por ejemplo aproximadamente 500 a aproximadamente 5,000 bar; IKA Work Dispax, y mezcladores de desagregación que incluyen combinaciones de estadios múltiples, por ejemplo rotor/estator de tres estadios. La velocidad de la punta de los generadores de rotor/estator se puede variar mediante un impulsor de frecuencia variable que controla el motor. El mezclador de dos etapas Silverson también incorpora un diseño de rotor/estator y el mezclador emplea características de bombeo de gran volumen similar a la bomba centrífuga. Los mezcladores de desagregación en línea

H2D 3.0-001

que emplean un enfoque de emulsificación rotor-estator (Silverson Corporation); Jet Mixers, mezcladores por desagregación de estilo Venturi/cavitación; mezcladores por desagregación por microfluidización, mezcladores por desagregación por homogenización a alta presión (Microfluidics Inc.); y cualquier otro mezclador generador de alta desagregación disponible capaz de producir la microemulsión deseada, incluso mezcladores de alta desagregación seleccionados del grupo que consiste en mezcladores Aquashear (Flow Process Technologies Inc.), mezcladores estáticos de tuberías, dispositivos de desagregación hidráulicos, mezcladores por desagregación rotacional, mezcladores ultrasónicos y sus combinaciones.

[0033] El mezclado de los componentes se conduce con preferencia en condiciones de temperatura ambiente, o sustancialmente ambiente. Se observó que en algunas instancias el mezclado para obtener la composición combustible emulsificada se acompaña de una respuesta ligeramente exotérmica. El mezclado se puede conducir satisfactoriamente a temperaturas en el rango de aproximadamente 5 °C a aproximadamente 75 °C; por ejemplo aproximadamente 10 °C a aproximadamente 65 °C; o aproximadamente 15 °C a aproximadamente 55 °C; o aproximadamente 20 °C a aproximadamente 45 °C; tal como 22 °C a aproximadamente 35 °C.

H2D 3.0-001

[0034] El agua usada en las composiciones de la presente invención puede provenir de cualquier fuente. El agua empleada para preparar las composiciones de combustible de la presente invención se puede desionizar, purificar por ejemplo por ósmosis o destilación inversa, y/o desmineralizar y tener bajo contenido de minerales disueltos, por ejemplo, sales de calcio, sodio y magnesio, y similarmente incluirá escaso o nada de cloro y/o flúor, además de estar sustancialmente libre de sustancias particuladas no disueltas. Con preferencia, el agua ha sido sustancialmente desmineralizada por métodos bien conocidos por los expertos en la técnica del tratamiento de agua, a fin de extraer sales minerales disueltas y también ha sido tratado para extraer otros aditivos o compuestos químicos, incluso cloro y flúor. Se espera que la ausencia sustancial de dichos materiales conduzca a mejoramientos en la condición de superficies metálicas en motores y quemadores, particularmente las superficies internas de cilindros y boquillas. El agua puede estar presente en las emulsiones combustible de agua-aceite vegetal en una concentración de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en peso; alternativamente aproximadamente 2% a aproximadamente 50% en peso; aproximadamente 3% a aproximadamente 40% en peso; aproximadamente 4% a aproximadamente 35% en peso; y aproximadamente 5% a aproximadamente 30% agua.

H2D 3.0-001

[0035] Los combustibles de utilidad en la presente invención se basan en aceites y grasas derivadas de animales además de en aceites y grasas vegetales, incluso sus mezclas. Los aceites y grasas vegetales son sustancias que están presentes, en porcentajes variables, en las semillas o en los frutos de diversas plantas. Además de los generalmente disponibles en la naturaleza, la presente invención también puede utilizar aceites y grasas vegetales obtenidas de plantas generadas por ingeniería genética, incluso algas, e incluso los que se pueden desarrollar para obtener niveles particularmente elevadas de aceites y grasas, de manera que son fuentes particularmente preferidas de dichos materiales para su uso como combustibles. Dado que las grasas y aceites se usan en las composiciones de la presente invención y se queman como combustible, no es necesario que dichas grasas y aceites sean comestibles. En la actualidad, los aceites vegetales más comunes disponibles en el comercio, en donde los aceites son particularmente útiles en la presente, se obtienen de las semillas de maní, girasol, soja, sésamo, colza (similar en sus propiedades a aceite de semilla de colza, pero obtenido de las semillas de *Brassica campestris*, var. *oleifera*), nabo o canola, maíz y algodón y de los frutos de palmera, oliva y coco. La sustancia grasa se puede obtener por tratamiento de todo el fruto (por ejemplo, aceite de oliva), la pulpa (aceite de palma), o

solo las semillas (aceite de semilla de palma). Todos estos aceites basados o derivados de vegetales son ejemplos de aceites adecuados para el uso en la presente invención. Otros aceites vegetales que pueden ser de utilidad en la presente invención incluyen aceite de crambe, aceite de jatrofa, aceite de semilla de lino, aceite de tung, además de otros cultivos de oleaginosos denominados menores tal como se describe en "Minor Oil Crops," FAO Agricultural Services Bulletin No. 94, Food and Agricultural Organization of the United Nations, Roma, 1992, incorporada en la presente por referencia, en donde dichos aceites generalmente incluyen: entre los cultivos de oleaginosos comestibles menores, argano; palta; palmera babassu; balanitos; nuez de sebo de Borneo; nuez de Brasil; caryocar spp; nuez de cajú; sebo vegetal chino; palmera cohune; la familia de cucurbitáceas incluyen calabacín, calabacín de búfalo, zapallo flauta, y alubia; loofah liso; pepita de uva; illipe; kusum; nuez de macadam; semilla de mango; nuez de Abisinia; nuez moscada; perilla; nuez pili; salvado de arroz; sachainche; seje; nuez de shea; y teased. Entre los cultivos de oleaginosas no comestibles menores se cuentan: allanblackia; almendra; chaulmoogra; cuphea spp.; jatrofa curgas; semilla de karanja; nim; papaya; poroto tonka ; tung; y ucuuba. Se obtienen aceites vegetales de sus plantas vegetales, semillas, etc., por métodos bien conocidos en la técnica, incluso extracción mecánica o

H2D 3.0-001

presión, además de extracción química o por solventes, y generalmente se filtran para extraer las sustancias extrañas a fin de proveer un producto sustancialmente puro. Sin embargo, se incluye en el alcance de la presente invención que también se puede usar aceite vegetal o grasa usados de fuentes comerciales, incluso por ejemplo, operaciones de fritura de alimentos.

[0036] Además, se pueden obtener aceites y grasas de utilidad en la presente invención de fuentes derivadas de animales. Dichos aceites derivados o extraídos de animales incluyen extracto de tejido animal, aceite de pescado, aceite de hígado de bacalao y aceite de hígado de tiburón, aceite de pescado en general, incluso aceite de una amplia variedad de peces ricos en aceite, algunos de los cuales se pueden criar con ese fin, incluso aceite de pescado actualmente promocionado por la industria pesquera de Alaska, sebo y sus mezclas. A los fines de la presente, sebo se refiere a grasa obtenida de partes de cuerpos de ganado bovino, ovejas, bueyes, caballos, pollos y otras aves criadas con fines alimenticios, y similares, además de grasas similares, tales como las obtenidas de plantas y también denominadas sebo. Se pueden obtener grandes cantidades de grasas y aceites derivados de animales como subproductos de instalaciones procesadoras de carne. Las mezclas de aceites y grasas obtenidas de fuentes vegetales y animales también son útiles en la presente invención.

H2D 3.0-001

[0037] Además o como parte de las categorías de aceites y grasas derivados de vegetales y animales son los aceites y grasas obtenidos de aceite reciclado y grasa generalmente de restaurantes y plantas procesadoras de alimentos. Dichas grasas y aceites pueden provenir originalmente de fuentes vegetales o animales. Se debe entender que los aceites y grasas provenientes de estas fuentes aun pueden ser útiles incluso cuando requieran cierto pretratamiento, a fin de extraer alimentos y otras sustancias particuladas, además de reducir la acidez de los ácidos grasos libres o compuestos que contienen azufre que pueden estar presentes, mediante métodos bien conocidos por los expertos en la técnica.

[0038] Los agentes tensioactivos son conocidos por mejorar la estabilidad de una emulsión. Se puede emplear un agente tensioactivo de acuerdo con la presente invención para mejorar la estabilidad de la emulsión combustible-agua, particularmente al transcurrir el tiempo. La siguiente tabla provee ejemplos de agentes tensioactivos contemplados por la invención, si bien los agentes tensioactivos útiles no se limitan a los de la tabla. Por ejemplo, también son útiles los agentes tensioactivos descritos en una lista amplia de agentes tensioactivos que se puede hallar en la base de datos de espectros de Bio-Rad Laboratories (www.informatics.bio-rad.com), incluso espectros infrarrojos y, en ciertos casos, composición

H2D 3.0-001

química y propiedades químicas y físicas, y fuentes, incorporadas en la presente por referencia. Los compuestos se caracterizan en general como alcoholes, compuestos que contienen nitrógeno, ésteres ácidos carboxílicos de cadena larga, hidrocarburos, diversos ésteres y sales de ácidos carboxílicos de cadena larga, compuestos sulfatados y sulfonados que incluyen alquilarilsulfonatos, isotionatos, lignosulfonatos, alcoholes sulfatados y sulfonados, aminas, amidas, ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos carboxílicos, materiales polialcoxilados sulfatados y sulfonados tales como ésteres, éteres, compuestos nitrogenados, ácidos aminopolicarboxílicos tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), y ácido nitrilotriacético (NTA), en otras palabras ácidos EDTA, DTPA, NTA y sales, fosfatos, silicatos y siliconas. Hasta el grado en que un agente tensioactivo particular incluye átomos, grupos o compuestos que pueden contribuir innecesariamente a la contaminación, por ejemplo, azufre, su uso puede ser limitado a la cantidad necesaria para producir y/o mantener una emulsión estable o composición combustible. Los agentes tensioactivos particularmente preferidos incluyen alcohol cetílico, aceite de ricino hidrogenado y mezclas de alcohol cetílico y aceite de ricino hidrogenado. Los siguientes materiales, referidos como agente tensioactivos en la presente, se pueden emplear

H2D 3.0-001

de acuerdo con el agua-composición combustible de la presente invención.

[0039] Tabla de agentes tensioactivos útiles

[0040] (A) agentes tensioactivos no iónicos:

ésteres de alcoholes polihídricos; amidas alcoxiladas; ésteres de polioxialquilenos, polioxipropileno y de polioxietilénopolioxipropilenglicoles; éteres de polioxialquilenglicoles; glicoles acetilénicos terciarios; y alquifosfatos polioxietilados.

[0041] (B) agentes tensioactivos aniónicos:

ácidos carboxílicos y jabones; ésteres sulfatados, amidas, alcoholes, éteres y ácidos carboxílicos (todas las sales); petróleo sulfonado, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, ésteres, amidas, aminas, éteres, ácidos carboxílicos, fenoles y ligninas (todas las sales); polipéptidos acilados (sales); y fosfatos.

[0042] También se incluyen los siguientes compuestos específicos. En la lista siguiente, la abreviación "P.O.E." se refiere a polioxietileno (polietilenglicol) y la abreviación "P.O.P." se refiere a polioxipropileno.

[0043] (C) Ácidos grasos:

ácido caprílico, ácido abiético, ácido pelargónico, ácidos grasos de aceite de coco, ácido cáprico, ácidos grasos de aceite de maíz, ácido láurico, ácidos grasos de aceite de semilla de algodón, ácido mirístico, ácidos grasos de aceite de soja, ácido palmítico, ácidos grasos de sebo,

H2D 3.0-001

ácido esteárico, ácidos grasos de aceite de pescado hidrogenado, ácido behénico, ácidos grasos de aceite de sebo, ácido undecilénico, ácidos diméricos, ácido oleico, ácidos triméricos, ácido erúcico, aceite de ricino, ácido linoleico, aceite de ricino hidrogenado, ácido ricinoleico, lanolina, ácido nafténico, y ácidos grasos de lanolina.

[0044] (D) Sales de ácidos grasos:

estearato de litio, oleato de amonio, estearato de cadmio, caprato de sodio, linoleato de amonio, estearato de calcio, laureato de sodio, ricinoleato de amonio, oleato de calcio, miristato de sodio, naftenato de amonio, linoleato de calcio, palmitato de sodio, abietato de amonio, ricinoleato de calcio, estearato de sodio, laureato de morfolino, naftenato de calcio, undecilenato de sodio, miristato de morfolino, estearato de cobalto, oleato de sodio, palmitato de morfolino, naftenato de cobalto, linoleato de sodio, estearato de morfolino, estearato de cobre, ricinoleato de sodio, undecilenato de morfolino, oleato de cobre, naftenato de sodio, oleato de morfolino, naftenato de cobre, abietato de sodio, linoleato de morfolino, estearato de hierro, carboxilatos de sodio polimerizados, ricinoleato de morfolino, naftenato de hierro, naftenato de morfolino, estearato de plomo, sal sódica de aceite de sebo, abietato de morfolino, oleato de plomo, caprato de potasio, caprato de trietanolamina, naftenato de plomo, laureato de potasio, laureato de trietanolamina, estearato de magnesio,

H2D 3.0-001

miristato de potasio, miristato de trietanolamina, oleato de magnesio, palmitato de potasio, estearato de manganeso, estearato de potasio, palmitato de trietanolamina, naftenato de manganeso, undecilenato de potasio, estearato de trietanolamina, oleato de níquel, oleato de potasio, estearato de estroncio, linoleato de potasio, undecilenato de trietanolamina, oleato de estaño, ricinoleato de potasio, laureato de zinc, naftenato de potasio, oleato de trietanolamina, palmitato de zinc, abietato de potasio, linoleato de trietanolamina, estearato de zinc, caprato de amonio, ricinoleato de trietanolamina, oleato de zinc, laureato de amonio, linoleato de zinc, miristato de amonio, naftenato de trietanolamina, naftenato de zinc, palmitato de zinc, resinato de zinc, estearato de amonio, abietato de trietanolamina, undecilenato de amonio, palmitato de amonio, estearato de aluminio, oleato de aluminio, estearato de bario, y naftenato de bario.

[0045] (E) Olefinas:

alfa-olefina C₁₄ lineal, y alfa-olefina C₁₆ lineal.

[0046] (F) Compuestos de fósforo y mercaptanos:

octilfosfato de POE, aceite de ricino fosfatado de sodio, aceite de ricino fosfatados de amonio, sal sódica de 2-etilhexilpolifosfato, sal sódica de caprilpolifosfato, di(2-etilhexil)fosfato de sodio, lecitina (fosfátidos de soja), y POE ter-dodecilmercaptoetanol.

H2D 3.0-001

[0047] (G) ésteres de polietileno y propilenglicol:
laureato de hidroxietilo, monooleato de PEG, monolaureato de propilenglicol, laureato de hidroxietoxietilo, dioleato de PEG, monoricinoleato de etilenglicol, monoestearato de propilenglicol, laureato de hidroxietoxietoxietilo, monoricinoleato de dietilenglicol, dilaureato de propilenglicol, monolaureato de PEG, monoricinoleato de PEG, diestearato de propilenglicol, dilaureato de PEG, coconato de dietilenglicol, monoestearato de etilenglicol, monoestearato de dipropilenglicol, éster de ácido graso de POE de coco, monoestearato de dietilenglicol, monooleato de propilenglicol, aceite de ricino de POE, monoestearato de trietilenglicol, hidroxiestearato de etilenglicol, monoricinoleato de propilenglicol, monoestearato de PEG, trihidroxiestearato de PEG, monoisoestearato de propilenglicol, diestearato de etilenglicol, aceite de ricino de POE hidrogenado, monohidroxiestearato de propilenglicol, diestearato de PEG, aceite de sebo de POE, monoisoestearato de PEG, ácido abiótico de POE, dipelargonato de propilenglicol, diisoestearato de PEG, lanolina de PEG, oleato de hidroxietilo, lanolina acetilada, isopropiléster de ácidos grasos de lanolina, oleato de hidroxietoxietilo, POE de lanolina acetilada, monooleato de metoxi-PEG, monoestearato de POE-propilenglicol y oleato de hidroxietoxietoxietilo.

H2D 3.0-001

[0048] (H) alcoholes, fenoles y derivados de polioxietileno:

alcohol estearílico, alcohol oleílico, octilfenol, nonilfenol, ter-octilfenoxietanol, p-dodecilfenol, dinonilfenol, alcohol tridecílico, alcohol tetradecílico, alcoholes de lanolina, colesterol, dimetilhexinol, dimetiloctinediol, tetrametildecinediol, éter fenílico de POE-tridecílico, éter de alcohol-POE-lanolínico, POE-colesterol, POE-n-octilfenol, POE-ter-octilfenol, POE-nonilfenol, POE-dinonilfenol, POE-dodecilfenol, éter de alcohol POE-laurílico, éter de alcohol POE-cetílico, éter de alcohol POE-estearílico, POE-tetrametildecinediol, éter de alcohol POE oleílico, POP-EtO, éter de alcohol POE-isohehexadecílico, 2,6,8-trimetil-4-noniloxipoli-etilenoxietanol, copolímero de bloque de polioxipropileno-polioxietileno, éter alquílico de POE/POP, y éter de alcohol POE-tridecílico.

[0049] (J) ésteres de glicerol:

monocaprilato de glicerol, monolaureato de glicerol, mono/dicocoato de glicerol, dilaureato de glicerol, monoestearato de glicerol, monoestearato de glicerol destilado, diestearato de glicerol, monooleato de glicerol, dioleato de glicerol, trioleato de glicerol, monoisoestearato de glicerol, monoricinoleato de glicerol, monohidroxiestearato de glicerol, monoestearato de POE-glicerol, monoestearato de glicerol acetilado,

H2D 3.0-001

monoestearato de glicerol succinilado, monoestearato-tartrato de glicerol dicetilado, resina modificada de ftalato de glicerol, monoestearato de triglicerol, monooleato de triglicerol, monoisoestearato de triglicerol, tetraoleato de decaglicerol, decaestearato de decaglicerol, monolaureato de pentaeritritol, monoestearato de pentaeritritol, diestearato de pentaeritritol, tetraestearato de pentaeritritol, monooleato de pentaeritritol, dioleato de pentaeritritol, trioleato de pentaeritritol, tetraricinoleato de pentaeritritol, monolaureato de sorbitano, monolaureato de POE sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monopalmitato de POE sorbitano, monoestearato de sorbitano, monoestearato de POE sorbitano, triestearato de sorbitano, triestearato de POE sorbitano, monooleato de sorbitano, monooleato de POE sorbitano, sesquioleato de sorbitano, trioleato de sorbitano, trioleato de POE sorbitano, hexaoleato de POE sorbitano, oleatolaureato de POE sorbitol, polioleato de POE sorbitol, POE sorbitol, éster de cera de abejas, monolaureato de sacarosa, cocoato de sacarosa, monomiristato de sacarosa, monopalmitato de sacarosa, dipalmitato de sacarosa, monoestearato de sacarosa, diestearato de sacarosa, monooleato de sacarosa, dioleato de sacarosa, lactato de laurilo, lactato de cetilo, laurillactato de sodio, estearoillactato de sodio, isoestearoil-2-lactilato de sodio, estearoil-2-lactilato de sodio, estearoil-2-

H2D 3.0-001

lactilato de calcio, capril-lactato de sodio, alcohol laurílico, y alcohol cetílico.

[0050] (K) amidas y derivados de amida:

estearamida, oleamida, erucamida, behenamida, monoetanolamida de ácido láurico, monoetanolamida de sebo, POE amida láurica, dietanolamida de ácido mirístico, dietanolamida de ácido esteárico, dietanolamida de ácido oleico, POE amida oleica, dietanolamida de ácido de coco, POE amida de coco, POE amida de sebo hidrogenado, monoisopropanolamida de ácido láurico, y monoisopropanolamida de ácido oleico.

[0051] (L) Sulfatos:

n-octilsulfato de sodio, 2-etilhexilsulfato de sodio, decilsulfato de sodio, laurilsulfato de sodio, tridecilsulfato de sodio, sec-tetradecilsulfato de sodio, cetilsulfato de sodio, sec-heptadecilsulfato de sodio, oleilsulfato de sodio, oleilestearatosulfato de sodio, éster tridecílico de sulfato de sodio, laurilsulfato de potasio, laurilsulfato de magnesio, laurilsulfato de trietanolamina, laurilsulfato de amonio, laurilsulfato de dietanolamina, laurilsulfato de trietanolamonio, sal sódica de POE octilfenol, sal sódica de poliéter alquilarilsulfato, sal sódica sulfatada de POE nonilfenol, sal amónica sulfatada de éter nonilfenílico de tetraetilenglicol, sal sódica sulfatada de éter laurílico de tetraetilenglicol, monoéter laurílico de sulfato de POE

H2D 3.0-001

sodio, éter laurílico de sulfato POE sodio, laurilsulfato de POE amonio, sal sódica sulfatada de ácido oleico, sal sódica sulfatada de ácidos grasos de aceite de ricino, sal sulfatada de propiloleato de sodio, sal sulfatada de isopropiloleato de sodio, sal sulfatada de butiloleato de sodio, sal sulfatada de monolaureato de glicerol y sodio, sal sulfatada de trioleato de glicerol y sodio, sal sulfatada de sodio de aceite de ricino, aceite marino sulfonado, sal sódica sulfatada de aceite de pata de vaca, sal sódica sulfatada de aceite de oiriti de arroz, sal sódica sulfatada de aceite de poroto de soja, aceite sulfatado de esperma sintético y sal sódica sulfatada de sebo.

[0052] (M) otros compuestos tensioactivos:

agente tensioactivo perfluoro-aniónico, agente tensioactivo perfluoro-catiónico, sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético, sal tetrasódica de ácido etilendiaminotetraacético, dihidroxietylglucinato de sodio, nitrilotriacetato trisódico, citrato de sodio, aceite desespumante de silicona, desespumante de silicona dispersable en agua, tetraborato de sodio, carbonato de sodio, fosfato tribásico de sodio, silicato de sodio y tetrámero de ácido alquilbencenosulfónico-propileno.

[0053] (N) Sulfonatos:

toluenosulfonato de sodio, xilensulfonato de sodio, cumenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de sodio,

H2D 3.0-001

tridecilbencenosulfonato de sodio, cerilbencenosulfonato de sodio, dodecilbencenosulfonato de calcio, xilenosulfonato de amonio, dodecilbencenosulfonato de trietanolamonio, dodecilbencenosulfonato de alquilamonio, ácido hidrocarburo alifático-sulfónico, petróleo-sulfonato de sodio, petróleo-sulfonato de calcio, sulfonato de bario de Bryton, petróleo-sulfonato de magnesio, petróleo-sulfonato de amonio, petróleo-sulfonato de isopropilamina, petróleo-sulfonato de etilendiamina, petróleo-sulfonato de trietanolamina, naftaleno sódico sulfonado, sulfonato de diisopropilnaftaleno, dibutilnaftalensulfonato de sodio, bencilnaftalensulfonato de sodio, sulfonato de condensado naftalenformaldehído de sodio, alquilnaftalensulfonato de sodio polimerizado, alquilnaftalensulfonato de potasio polimerizado, dibutilnaftalensulfonato de amonio, dibutilnaftalensulfonato de etanolamina, sulfooleato de sodio, monobutilfenilfenolmonosulfonato de sodio, dibutilfenilfenoldisulfonato disódico, monoetilfenilfenolmonosulfonato de potasio, monoetilfenilfenolmonosulfonato de amonio, monoetilfenilfenolmonosulfonato de guanidinio, éter decildifenílico de disulfonato de sodio, éter dodecildifenílico de disulfonato de sodio, alquilbencenosulfonato de calcio pñolimerizado, sulfonato de poliestireno, sulfonato de poliéster alifático, 2-sulfoetiloleato de sodio, amilsulfooleato de sodio,

H2D 3.0-001

laurilsulfoacetato de sodio, diisobutilsulfosuccinato de sodio, diamilsulfosuccinato de sodio, dihexilsulfosuccinato de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio, ditridecilsulfosuccinato de sodio, alquilarilpoliétersulfonato de sodio, y lignosulfonato de sodio.

[0054] (O) Aminas y derivados de amina:

ter-C₁₁-C₁₄ amina, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, C₁₈-C₂₄ amina, oleilamina, cocoamina, amina de sebo hidrogenado, amina de sebo, POE ter-amina, POE estearilamina, POE oleilamina, C₁₂-C₁₄ ter-alquilaminas, POE cocoamina etoxilada, amina de POE sebo, amina de POE soja, POE octadecilamina, N-b-hidroxietilestearilimidazolina, POE (3) N-sebo-trimetilendiamina, N-b-hidroxietil-cocoimidazolina, N-b-hidroxietiloleilimidazolina, acetato de n-dodecilamina, acetato de hexadecilamina, acetato de octadecilamina, acetato de oleilamina, acetato de amina de coco, acetato de amina de sebo hidrogenado, acetato de amina de sebo, acetato de amina de soja, acetato de N-estearil-N'.N'-dietiletilen-diamina, formiato de N-oleiletilendiamina, óxido de cocoamidopropildimetilamina, óxido de laurildimetilamina, óxido de miristildimetilamina, amina de soja, diococoamina, amina de sebo dihidrogenado, dimetilhexadecilamina, dimetiloctadecilamina, dimetilamina de coco, dimetilamina de soja, N-coco-1,3-diaminopropano,

H2D 3.0-001

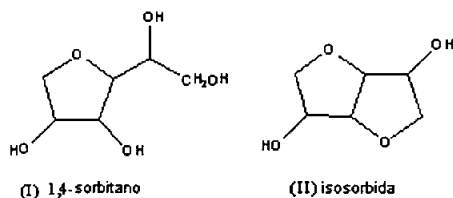
N-soja-1,3-diaminopropano, N-sebo-1,3-diaminopropano, ácido N-coco-b-aminobutírico, estearamidoetil dietilamina, N-coco-b-aminopropionato de sodio, diacetato de N-sebo-trimetilendiamina, dipropionato de N-sebo-b-imino disodio, dipropionato de N-lauril-b-imino disodio, cetilbetaína, betaína de coco, miristamidopropilbetaína, oleilbetaína, amidobetaína de coco, oleilamidobetaína, éster de ácido de aceite de coco de isetionato de sodio, alquildimetilamina de amida de coco, alquildimetilamina de amida behénica, alquildimetilamina de amida isoesteárica, alquildimetilamina de amida oleica, taurato de N-metil-N-palmitoilo sódico, taurato de N-metil-N-oleilato de sodio, taurato de ácido N-coco-N-metílico, taurato de N-metil-N-aceite de sebo de sodio, N-laurilsarcosina, sarcosina de aceite de coco, N-oleilsarcosine, N-laurilsarcosinato de sodio, carboximetilnonilhidroxi-etilhidróxido de imidazolinio sódico, carboximetilundecilhidroxi-etilhidróxido de imidazolinio sódico, carboximetilcoco-hidroxi-etilhidróxido de imidazolinio sódico, carboxietiloleilhidroxi-etilhidróxido de imidazolinio sódico, carboximetilstearilhidroxi-etilhidróxido de imidazolinio sódico, y carboximetilsodiocarboxi-etilcocoéter de imidazolinio sódico.

[0055] (P) sales de amina cuaternaria:

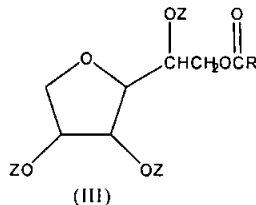
cloruro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de octadeciltrimetilamonio, bromuro de cetiltrimetilamonio, bromuro de cetildimetiletilamonio, cloruro de cocotrimetilamonio, cloruro de trimetilamonio de sebo, cloruro de trimetilamonio de soja, cloruro de dimetilamonio de dicoco, cloruro de dimetil 80% behenil-bencilamonio, cloruro de metil-bis(2-hidroxietil)coco-amonio, cloruro de dimetilamonio de sebo dihidrogenado, cloruro de metildodecilbenciltrimetilamonio, cloruro de n-alquildimetilbencilamonio, cloruro de alquildimetil-3,4-dicloro-bencilamonio, cloruro de octilfenoxietoxietildimetil-bencilamonio, cloruro de octilcresoxietoxietildimetil-bencilamonio, clorurofosfato de cocoamidopropil-PG-dimonio, cloruro de 2-hidroxietilbencillestearilimidazolinio, cloruro de 2-hidroxietilbencil-coco-imidazolinio, cloruro de etil bis(poletoxietanol)alquilamonio, etilsulfato de dietilheptadecilimidazolinio, cloruro de laurildimetilbencilamonio, cloruro de estearildimetilbencilamonio, cloruro de laurilpiridinio, cloruro de 1-hexadecilpiridinio, bromuro de cetilpiridinio, bromuro de laurilisoquinolinio, y oxazolina sustituida.

[0056] En una forma de realización, el emulsificante o agente tensioactivo comprende al menos un éster de

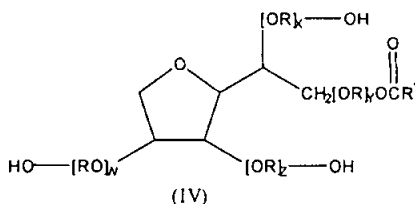
sorbitano. Los ésteres de sorbitano incluye ésteres de ácidos grasos de sorbitano en donde el componente de ácido graso del éster comprende un ácido carboxílico de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 átomos de carbono, y en una forma de realización aproximadamente 12 a aproximadamente 24 átomos de carbono. Sorbitano es una mezcla de anhidrosorbitoles, principalmente 1,4-sorbitano e isosorbida (Fórmulas I y II):



Sorbitano, (también denominado monoanhidrosorbitol, o anhídrido de sorbitol) es el nombre genérico de los anhídridos derivados de sorbitol por remoción de una molécula de agua. Los ésteres de ácidos grasos de sorbitano de la presente invención son una mezcla de ésteres parciales de sorbitol y sus anhídridos de ácidos grasos. Estos ésteres de sorbitano se pueden representar por la estructura siguiente, que puede ser cualquiera de un monoéster, diéster, triéster, tetraéster, o sus mezclas (Fórmula III):



En la fórmula (III), cada Z denota independientemente un átomo de hidrógeno o C(O)R--, y cada R mutuamente independiente denota un grupo hidrocarbilo de aproximadamente 9 a aproximadamente 99 átomos de carbono, con mayor preferencia aproximadamente 11 a aproximadamente 23 átomos de carbono. Los ejemplos de ésteres de sorbitano incluyen estearatos de sorbitano y oleatos de sorbitano, tales como estearato de sorbitano (es decir, monoestearato), diestearato de sorbitano, triestearato de sorbitano, monooleato de sorbitano y sesquioleato de sorbitano. Los ésteres de sorbitano están disponibles en el comercio con los nombres comerciales "Span" y "Arlacel" de ICI. Los ésteres de sorbitano también incluyen ésteres de polioxialquilensorbitano en donde el grupo alquileo tiene aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Estos ésteres de polioxialquilensorbitano se pueden representar por la fórmula IV:



en donde en la Fórmula IV, cada R es independientemente un grupo alquileo de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono; R' es un grupo hidrocarbilo de aproximadamente 9 a aproximadamente 99 átomos de carbono, con mayor preferencia aproximadamente 11 a aproximadamente 23 átomos de carbono; y w, x, y y z representan la cantidad de repeticiones de unidades oxialquileo. Por ejemplo, la etoxilación de ésteres de ácidos grasos de sorbitano conduce a un grupo de agentes tensioactivos hidrofílicos, que son el resultado de los grupos hidroxilo de sorbitano que reaccionan con óxido de etileno. Una clase comercial principal de estos ésteres de sorbitano etoxilados comprende los que contienen aproximadamente 2 a aproximadamente 80 unidades de óxido de etileno, y en una forma de realización, de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 unidades de óxido de etileno, y en una forma de realización, aproximadamente 4, en una forma de realización aproximadamente 5, y en una forma de realización aproximadamente 20 unidades de óxido de etileno. Están disponibles en Calgene Chemical con la marca comercial "POLYSORBATE" y de ICI con la marca comercial "TWEEN". Son ejemplos típicos polioxietileno (en adelante "POE") (20) triestearato de sorbitano (Polysorbate 65; Tween 65), POE (4) monoestearato de sorbitano (Polysorbate 61; Tween 61), POE (20) trioleato de sorbitano (Polysorbate 85; Tween 85), POE (5) monooleato de sorbitano

(Polysorbate 81; Tween 81), y POE (80) monooleato de sorbitano (Polysorbate 80; Tween 80). Tal como se usa en la presente, la cantidad dentro del paréntesis se refiere a la cantidad de unidades de óxido de etileno presentes en la composición.

[0057] La siguiente es una lista de emulsificantes que pueden ser particularmente útiles:

Nombre del producto*	Sinónimo	HLB
	2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol	4,0
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=1100	4,0
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=2000	4,0
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=2800	4,0
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=4400	4,0
	Etilendiamintetrakis (PO-b-EO) tetrol, Mn=3600	4,0
	Etilendiamintetrakis (EO-b-PO) tetrol, Mn=7200	4,0
	Etilendiamintetrakis (EO-b-PO) tetrol, Mn=8000	4,0

Nombre del producto*	Sinónimo	HLB
Igepal CA-210	Éter isooctilfenílico de polioxietileno (2)	4,3
Span 80	Monooleato de sorbitano	4,3
	PPG-bloque-PEG-bloque-PPG, Mn=3300	4,5
Igepal CO-210	éter nonilfenílico de polioxietileno (2)	4,6
Span 60	Monoestearato de sorbitano	4,7
Brij 92	Éter oleílico de polioxietileno (2)	4,9
Brij 72	Éter estearílico de polioxietileno (2)	4,9
Brij 52	Éter cetílico de polioxietileno (2)	5,3
Span 40	Monopalmitato de sorbitano	6,7
Merpel A agente tensioactivo	Condensado no iónico de óxido de etileno	6,7
	Etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol	8,0
Triton SP-135		8,0
Span 20	Monolaureato de sorbitano	8,6
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=5800	9,5

Nombre del producto*	Sinónimo	HLB
	PPG-bloque-PEG-bloque-PPG, Mn=2700	9,5
Brij 30	Éter laurílico de polioxietileno (4)	9,7
Igepal CA-520	Éter isooctilfenílico de polioxietileno (5)	10,0
Igepal CO-520	Éter nonilfenílico de polioxietileno (5)	10,0
	Hexaoleato de polioxietilensorbitol	10,2
Agente tensioactivo Merpol SE		10,5
Tween 85	Trioleato de polioxietilensorbitano (20)	11,0
	Propoxilato-bloque-etoxilado de 8-metil-1-nonanol	11,0
	Tetraoleato de polioxietilensorbitano	11,4
Triton X-114	Éter isooctilfenílico de polioxietileno (8)	12,4
Brij 76	Éter estearílico de polioxietileno (10)	12,4

Nombre del producto*	Sinónimo	HLB
Brij 97	Éter oleílico de polioxietileno (10)	12,4
Merpel OJ agente tensioactivo		12,5
Brij 56	Éter cetílico de polioxietileno (10)	12,9
Merpel SH agente tensioactivo		12,9
	Etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (5 EO/OH)	13,0
Triton SP-190		13,0
Igepal CO-630	Éter nonilfenílico de polioxietileno (9)	13,0
Triton N-101	Éter nonilfenílico de polioxietileno ramificado	13,4
Triton X-100	Éter isooctilfenílico de polioxietileno (10)	13,5
Igepal CO-720	Éter nonilfenílico de polioxietileno (12)	14,2
	Éter tridecílico de polioxietileno (12)	14,5
	Éter tridecílico de	14,5

Nombre del producto*	Sinónimo	HLB
	polioxietileno (18)	
Igepal CA-720	Éter isoosctilfenílico de polioxietileno (12)	14,6
Tween 80	Monooleato de polioxietilensorbitano (20)	14,9
Tween 60	Monoestearato de polioxietilensorbitano (20)	15,0
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=2900	15,0
	PPG-bloque-PEG-bloque-PPG, Mn=2000	15,0
Brij 78	Éter estearílico de polioxietileno (20)	15,3
Brij 98	Éter oleílico de polioxietileno (20)	15,3
Merpel HCS agente tensioactivo		15,5
Tween 40	Monopalmitato de polioxietilensorbitano (20)	15,6
Brij 58	Éter cetílico de polioxietileno (20)	15,7
	Éter hexadecílico de polioxietileno (20)	15,7

Nombre del producto*	Sinónimo	HLB
	Polietileno-bloque-poli(etilenglicol), Mn=2250	16,0
Tween 20	Monolaureato de polioxietilensorbitano (20)	16,7
Brij 35	Éter laurílico de polioxietileno (23)	16,9
	Etoxilato de 2,4,7,9-tetrametil-5-decin-4,7-diol (15 EO/OH)	17,0
Igepal CO-890	Éter nonilfenílico de polioxietileno (40)	17,8
Triton X-405	Éter isooctilfenílico de polioxietileno (40)	17,9
Brij 700	Éter esteraílico de polioxietileno (100)	18,8
Igepal CO-990	Éter nonilfenílico de polioxietileno (100)	19,0
Igepal DM-970	Éter dinonilfenílico de polioxietileno (150)	19,0
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=1900	20,5
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, Mn=8400	24,0

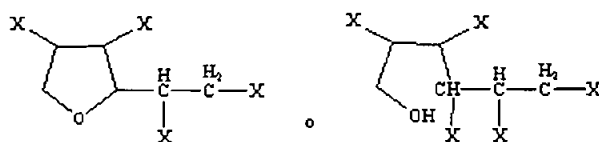
H2D 3.0-001

Nombre del producto*	Sinónimo	HLB
	tetrakis(PO-b-EO) tetroletilendiamina, Mn=15000	24,0
	PEG-bloque-PPG-bloque-PEG, average Mn=ca. 14,600	27,0

*Abreviaciones: Mn=peso molecular promedio en cantidad; PEG=polietilenglicol; PPG=polipropilenglicol; EO=óxido de etileno; PO= óxido de propileno; HLB=balance hidrofílico-lipofílico.

[0058] Los emulsificantes útiles de los tipos enumerados en la tabla anterior se pueden representar genéricamente por las siguientes clases de compuestos químicos, cuyos miembros están disponibles en el comercio y que son adecuados siempre que se usen de acuerdo con las enseñanzas de la presente, de manera tal que se producen composiciones emulsificables estables:

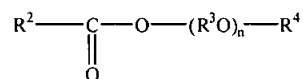
[0059] (a) ésteres de sorbitol de la fórmula general



en donde: los radicales X son idénticos o diferentes entre sí y son cada uno OH o R^1COO^- , en donde R^1 es un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado, saturado o

insaturado opcionalmente sustituido por hidroxilos y con entre 7 y 22 átomos de carbono, siempre que al menos uno de dichos radicales X es R^1COO^- ,

[0060] (b) ésteres de ácidos grasos de la fórmula general

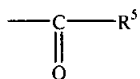


en donde: R^2 es un radical hidrocarbonado alifático lineal o ramificado, saturado o insaturado opcionalmente sustituido por hidroxilos y con entre 7 y 22 átomos de carbono,

R^3 es un alquileo C_1-C_{10} lineal o ramificado,

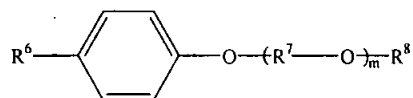
n es un entero mayor o igual a 6, y

R^4 es H, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado o



en donde R^5 es tal como se definió con anterioridad para R^2 ; y

[0061] (c) alquilfenol polialcoxilado de la fórmula general



en donde: R^6 es un alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado,

m es un entero mayor o igual a 8, y

R^7 y R^8 son respectivamente tal como se definió con anterioridad para R^3 y R^4 de la fórmula (II).

[0062] Los emulsificantes de particular utilidad incluyen compuestos que exhiben un balance hidrofílico-lipofílico (HLB, que se refiere al tamaño y la fuerza de los grupos polares (hidrofílicos) y no polares (lipofílicos) que comprenden la molécula de emulsificante o agente tensioactivo) generalmente en el rango aproximadamente 1 a aproximadamente 40; en otra forma de realización aproximadamente 5 a aproximadamente 20. HLB es un parámetro bien conocido utilizado por los expertos en la técnica para emulsificantes característicos. Se define en detalle, por ejemplo, en las referencias "Emulsions: Theory and Practice, P. Becher, Reinhold Publishing Corp., ACS Monograph, ed. 1965", en el capítulo "The chemistry of emulsifying agents" (pg. 232 et seq.); y también en Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry, K. Holmberg (Ed.), "Chapter 11, Surface Chemistry in the Petroleum Industry," J.R. Kanicky et al., 251-267, que también describe un método para calcular valores HLB sobre la base de la estructura química; estas referencias se incorporan en la presente por referencia hasta el grado permitido. Un procedimiento empírico bien establecido para determinar los valores HLB para determinado emulsificante se puede determinar experimentalmente por el método de W.C.

Griffin, J. *Soc. Cosmetic Chem.*, 1, 311 (1949), incorporado en la presente por referencia hasta el grado permitido. Los ejemplos de compuestos adecuados se incluyen en la tabla anterior y también se describen en *McCutcheon's Emulsificants and Detergents*, 1998, North American Edition (páginas 1-235) & International Edition (páginas 1-199), incorporado en la presente por referencia para su descripción de compuestos con un HLB en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 40; en una forma de realización aproximadamente 1 a aproximadamente 30; en una forma de realización aproximadamente 1 a 20; y en otra forma de realización aproximadamente 4 a aproximadamente 18; alternativamente, mayor de aproximadamente 8, por ejemplo aproximadamente 8,5 o aproximadamente 9 a aproximadamente 18. Diversos compuestos útiles incluyen los identificados en la tabla anterior, incluso por ejemplo, monolaureato de sorbitano, monooleato de polioxietilensorbitano (20), y monolaureato de polioxietilensorbitano (20).

[0063] También es posible obtener composiciones de combustible estables emulsificadas mediante una combinación de emulsificantes. A los fines de explicación y sin limitación, por ejemplo en lugar de un único emulsificante con valor HLB de aproximadamente 12, se puede preparar una composición combustible emulsificada con una mezcla de emulsificantes, por ejemplo una mezcla 50/50 de dos

emulsificantes, uno con un valor de HLB de aproximadamente 16 y el otro con un valor de HLB de aproximadamente 8. De modo similar, también se pueden usar combinaciones de tres o más emulsificantes, siempre que el valor HLB de la mezcla exhiba el valor global deseado y que el efecto de la mezcla sea proveer una emulsión estable. A los fines de una composición emulsificante mixta, el valor de HLB de la mezcla emulsificante se calcula como un promedio ponderado de la suma lineal basado en la fracción en peso que cada uno de los emulsificantes representa, comparado con la cantidad total de emulsificante presente:

$$HLB_m = \Sigma [(HLB_n) (p_n/p_{tot})]$$

En donde:

Σ = Suma de los valores mostrados entre paréntesis

HLB_m = valor HLB de uno o una mezcla de emulsificantes;

n = cantidad de emulsificantes presentes en la mezcla, en donde se puede usar cualquier cantidad de emulsificantes; generalmente $n = 1$ a aproximadamente 5; more generalmente 1 a aproximadamente 4; o 1 a aproximadamente 3; o 1 a aproximadamente 2. Por ejemplo, es adecuado usar mezclas de 2, 3 ó 4 emulsificantes para obtener una emulsión estable;

HLB_n = valor de HLB de un único emulsificante si $n = 1$ o el valor de HLB de cada emulsificante en una mezcla de emulsificantes;

p_n = el peso, por ejemplo en gramos, de cada emulsificante en una mezcla de emulsificantes; y

p_{tot} = el peso total de todos los emulsificantes presentes en una mezcla de emulsificantes.

[0064] En una forma de realización de preferencia, se usa una mezcla de dos emulsificantes en donde un emulsificante tiene un valor de HLB igual o menor de aproximadamente 6, por ejemplo aproximadamente 1 a aproximadamente 6,0, o aproximadamente 2 a aproximadamente 5,9, o aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5, o aproximadamente 4 a aproximadamente 5,9, y similares; y el segundo emulsificante tiene un valor de HLB superior a aproximadamente 6, por ejemplo aproximadamente 6 a aproximadamente 20; o aproximadamente 6,1 a aproximadamente 18, o aproximadamente 6,5 a aproximadamente 16, o aproximadamente 7 a aproximadamente 15, y similares; siempre que ambos emulsificantes no tengan un valor de HLB de 6. Alternativamente, se puede usar un emulsificante que comprende una distribución bimodal de especies químicas que exhiban cada una las propiedades de HLB.

[0065] El uso de múltiples emulsificantes en la misma composición combustible emulsificada puede ser ventajosa en composiciones en donde la concentración total de componentes hidrofílicos es baja. Por ejemplo, composiciones en donde la concentración de agua es inferior a aproximadamente 5 % en peso, tal como aproximadamente 1 %

en peso a aproximadamente 5 % en peso, o aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 4 % en peso, o 1 % en peso a aproximadamente 3 % en peso, o 1 % en peso a aproximadamente 2 % en peso. Alternativamente, las concentraciones de diversos componentes hidrofílicos o sustancialmente hidrofílicos componentes se puede agregar en consideración de las antes citadas concentraciones, incluso agua, componente(s) que contienen hidroxilo tales como uno o más alcoholes o glicoles y similares. En particular, si la relación de la cantidad total de dichos componentes hidrofílicos con la cantidad total de componentes lipofílicos, en donde este último incluye sin limitaciones las grasas y aceites animales y vegetales, es igual o inferior a aproximadamente 0,25, por ejemplo, aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,25 o cualquier valor específico intermedio, incluso, por ejemplo, aproximadamente 0,06, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14, 0,16, 0,18, 0,20, 0,22 o 0,24, es deseable usar una mezcla de emulsificantes tal como se describió con anterioridad; en otras palabras, las mezclas emulsificantes en donde al menos un emulsificante tiene un valor de HLB igual o inferior a de aproximadamente 6 y al menos un emulsificante tiene un valor de HLB superior a aproximadamente 6 (sujeto a las condiciones antes expresadas). Por ejemplo, una composición que comprende, en % en peso, 80 de aceite vegetal, 4 de agua y 14 de etanol (por ejemplo, 95 % en

peso etanol que contiene 5 % en peso agua y/o desnaturalizantes) que da por resultados una relación calculada de $18/80 = 0,225$. Para preparar una emulsión estable que utilice dichos componentes es preferible emplear una mezcla de emulsificantes, por ejemplo, una mezcla de 50/50 de un emulsificante con un valor de HLB de, por ejemplo, aproximadamente 4 y uno con un valor de HLB de aproximadamente 15. En contraste, se puede preparar una composición emulsificada estable con un único emulsificante en el cual los componentes lipofílico e hidrofílico comprenden el 75 % en peso de aceite vegetal, 1 % en peso de agua, y 23 % en peso de alcohol. Alternativamente, se puede usar una mezcla de emulsificantes aun cuando la relación calculada es mayor de 0,25, particularmente si el valor es solo ligeramente superior, por ejemplo aproximadamente 5% a aproximadamente 10% superior. Opcionalmente, se puede usar una mezcla de emulsificantes si se desea; particularmente si se prevé que el usuario de dicha composición combustible subsecuentemente puede introducir un aditivo en la composición que pueda tener el efecto de cambiar la relación calculada.

[0066] Los alcoholes de utilidad en la presente invención incluyen compuestos orgánicos que contienen hidroxilo seleccionados del grupo que consiste en (A) alcoholes monohídricos (un grupo OH) caracterizados como (1) alifáticos, incluso de cadena lineal y ramificada, y

subCARACTERIZADOS dentro de este grupo como parafínicos (por ejemplo, etanol) y olefínicos (por ejemplo, alcohol alílico); (2) alicíclicos (por ejemplo, ciclohexanol); (3) aromáticos (por ejemplo, fenol, alcohol bencílico); (4) heterocíclicos (por ejemplo, alcohol furfurílico); y (5) policíclicos (por ejemplo, esteroides); (B) dihidricos (dos grupos OH), incluso glicoles y sus derivados (por ejemplo, dioles); (C) trihidricos (tres grupos OH), incluso glicerol y sus derivados; y (D) polihídricos (polioles), con tres o cuatro o más grupos OH). En particular, los alcoholes útiles incluyen alcoholes seleccionados del grupo que consiste en monoalcoholes C1 a C4 de cadena lineal y ramificada, mono y polialquilenglicoles C2 a C4 incluso etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, derivados de mono y polialquilenglicoles C2 a C4, siempre que los pesos moleculares de dichos polialquilenglicoles son adecuados para el uso en las composiciones de combustible de la presente invención, y sus mezclas. Las composiciones de combustible en donde se incluye un monoalcohol con preferencia también incluyen al menos uno de alcohol ter-butílico, al menos uno de alquilen C2-C4 glicol o una mezcla de ambos. El alcohol etílico o etanol y propilenglicol son de particular preferencia en las composiciones de la presente invención. Etanol está disponible en el comercio en la forma anhidra (también

referido como alcohol absoluto o etanol 100%) y como diversas pruebas o porcentajes de etanol en los cuales el componente adicional en el etanol es agua, en donde el más común es 190 de prueba o 95 % en vol. Si se usa etanol con fines distintos de bebidas, se desnaturaliza por adición de sustancias tales como metanol, 2-propanol, acetato de etilo, metilisobutilcetona, heptano o queroseno, para transformar al producto no apto para consumo humano, pero permite su uso con fines industriales, incluso como componente en un combustible o como combustible. Tal como se observa, generalmente se identifica etanol distinto del etanol absoluto por el uso del término "prueba," cuando la conversión entre prueba y la concentración de alcohol etílico es tal que 2 pruebas equivalente a 1% en volumen, generalmente medido a 20 °C, si bien las mediciones a otras temperaturas también se aceptan, incluso por ejemplo, 15,6 °C. Si bien están disponibles diversos desnaturalizantes capaces de generar etanol (con o sin la presencia de humedad o agua) inadecuado para consumo humano, algunos de dichos desnaturalizantes pueden no ser adecuados para el uso en conexión con combustibles, debido a sus efectos adversos sobre la estabilidad del combustible, los motores de vehículos y los sistemas de combustible y las emisiones. Se puede hallar una lista de desnaturalizantes usados en conexión con alcohol etílico para diversos fines en The Merck Index, Decimotercera

Edición, 2001, entrada 3796, página 670, incorporado en la presente por referencia. Las propiedades físicas del etanol pueden variar según si el etanol es anhidro, esté mezclado con agua en diversas concentraciones, y si está desnaturalizado, y el tipo de desnaturalizante usado. Los desnaturalizantes que pueden ser inadecuados para el uso en conexión con combustibles son conocidos por los expertos en la técnica y a menudo están especificados por diversas agencias gubernamentales. Por ejemplo, el gobierno de la India prohíbe el uso de metanol, pirroles, terpentina, cetonas y alquitranes (productos de pirólisis de alto peso molecular de sustancias vegetales fósiles o no fósiles). Los estándares de ASTM D4806 y ASTM D5798, incorporados en la presente por referencia, describen la cantidad y los tipos de desnaturalizantes generalmente permitidos para el uso en combustibles y también identifican otros que no se deberían usar en vista de sus efectos potencialmente adversos, tal como se observó con anterioridad. Además, ASTM D5798 también describe los estándares para combustibles para uso en motores diseñados para utilizar etanol como sustituto de petróleo, es decir, que incluyen sustancialmente altos porcentajes de etanol. Por alcohol etílico absoluto se entiende generalmente alcohol etílico que contiene no más de 0,5 % en vol en agua, si bien a los fines de la presente invención, dicha limitación de humedad tiene escasa importancia. Cuando se usa en la composición

combustible de emulsión de aceite vegetal de la presente invención, el alcohol o una mezcla de los alcoholes identificados como de utilidad en la presente se incluyen en una concentración de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso sobre la base del peso total de la composición combustible; o aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 22 % en peso; o aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 20 % en peso; o aproximadamente 4 % en peso a aproximadamente 18 % en peso; o aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso; o aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 15 % en peso; o aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso; o aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 5 % en peso; o aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 6 % en peso; alternativamente, aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 8 % en peso.

[0067] Alternativamente, también es útil el C4 alcohol butílico en la presente invención. Cuando se usa alcohol butílico, de preferencia se usa alcohol ter-butílico porque es más fácilmente soluble en agua. Sin embargo, dado que el alcohol n-butílico y el alcohol sec-butílico no son completamente solubles en agua, su uso puede requerir mayor ajuste en el tipo y la cantidad de emulsificante en la composición combustible, a fin de obtener una emulsión estable. Se puede usar alcohol ter-butílico en lugar o en combinación con etanol, por ejemplo incluso mezclas en

H2D 3.0-001

donde la cantidad relativa, en peso, de etanol respecto de alcohol ter-butílico es aproximadamente 95/5 a 5/95; incluso cantidades útiles intermedias tales como aproximadamente 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45, 50/50, 45/55, 40/60, 35/65, 30/70, 25/75, 20/80, 15/85, y aproximadamente 10/90.

[0068] Las emulsiones combustibles de agua-aceite vegetal comprenden: una fase continua de aceite vegetal combustible; una fase discontinua de agua o acuosa que comprende gotas acuosas que con preferencia tienen un diámetro medio de aproximadamente 10 micrones o menos, por ejemplo, 5 micrones; y una cantidad emulsificante de al menos un emulsificante. Las emulsiones se pueden preparar por diversas etapas o secuencias de adición tal como se describe en la presente, incluso por ejemplo, (1) mezclar el aceite vegetal, emulsificante y otros aditivos de interés que usan técnicas de mezclado estándar para formar una mezcla de aceite vegetal-emulsificante; y (2) mezclar la mezcla de aceite vegetal-emulsificante con agua (y opcionalmente aditivos adicionales, incluso por ejemplo etanol, propilenglicol, mejorador de cetanos, o sus mezclas) en condiciones de mezcla de emulsificante para formar la emulsión agua-aceite vegetal combustible deseada.

[0069] Opcionalmente, se pueden agregar aditivos al emulsificante, el aceite vegetal, el agua o sus combinaciones. Los aditivos incluyen sin limitaciones

mejoradores de cetano, solventes orgánicos, otros combustibles tales como combustible diesel, glicoles, agentes tensioactivos o emulsificantes, otros aditivos conocidos por su uso en combustibles y similares. Los aditivos se añaden al emulsificante, aceite vegetal o agua antes y como alternativa del(os) dispositivo(s) de emulsificación según la solubilidad u otras propiedades fluidas del aditivo. Los aditivos generalmente están en el rango de aproximadamente 1% a aproximadamente 40% en peso, en otra forma de realización aproximadamente 5% a aproximadamente 30% en peso, y en otra forma de realización aproximadamente 7% a aproximadamente 25% en peso del combustible mezcla.

[0070] Las mezclas de emulsificante de aceite vegetal combustible contienen aproximadamente 50% a aproximadamente 95% en peso, en otra forma de realización aproximadamente 55% a aproximadamente 90% en peso; y en otra forma de realización aproximadamente 60% a aproximadamente 85% en peso de aceite vegetal combustible, y además contienen aproximadamente 0,05% a aproximadamente 10%, en otra forma de realización aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10%, y en otra forma de realización aproximadamente 1% a aproximadamente 5% en peso de al menos un emulsificante.

[0071] El agua, que opcionalmente puede incluir, sin limitaciones, uno o más de alquilenglicol, alcohol, mejorador de cetano o sus mezclas. En una forma de

realización, el agua, alcohol y/o alquilenglicol y/o el mejorador de cetano se mezclan entre sí y son alimentados continuamente a la corriente de aditivos de combustible. En otra forma de realización, el agua, alcohol y/o alquilenglicol y/o el mejorador de cetano o sus mezclas fluyen hacia fuera de tanques distintos y/o sus combinaciones hacia el interior del dispositivo de emulsificación, o se mezclan previamente. En una forma de realización, la mezcla del agua, alcohol y/o alquilenglicol y/o el mejorador de cetano se junta con los aditivos de aceite vegetal de combustible mezcla inmediatamente antes o en el dispositivo de emulsificación.

[0072] Existen métodos alternativos para preparar el combustible emulsificado de la presente invención. Por ejemplo, el aceite vegetal o la mezcla de aceite vegetal y una mayor proporción, o toda la cantidad deseada de alcohol C1-C4, por ejemplo etanol, se mezclan entre sí para formar una composición de dos fases con el alcohol como fase superior. Cuando se añaden el agua y el(os) componente(s) remanentes con agitación se produce una composición emulsificada estable. Alternativamente, el alcohol C1-C4, o una de sus proporciones, incluso una proporción mayor, por ejemplo, superior al 50 % en peso, se puede mezclar con los componentes distintos del agua a los cuales se añade el aceite vegetal, lo cual da por resultado una mezcla de dos fases con el aceite como fase superior. Si se usa una

adición dividida de alcohol, se pueden usar cualquier fracción conveniente, dado que se obtiene una mezcla de dos fases hasta que se añade el agua. La adición de agua a esta mezcla con agitación produce una composición emulsificada estable. Si se desea, se puede producir cualquiera de las mezclas de dos fases descritas y se guardan el tiempo que se desee hasta agregar el componente de agua, con el(os) componente(s) adicionales si se requiere para formar la composición emulsificada estable. Además, las mezclas de dos fases se pueden enviar a una ubicación deseada antes de la adición de agua, a fin de reducir la carga de transportar agua en la mezcla.

[0073] Un componente opcional de la mezcla combustible denominado líquido combustible complementario puede ser "diluyente de pintura", trementina o tintura mineral. Los materiales de este tipo se describen en general en la patente de los Estados Unidos N.º 5.609.678, incorporada a la presente en su totalidad por referencia. Alternativamente, el uso de este componente en la presente invención se puede caracterizar como aditivo líquido combustible complementario de baja viscosidad y baja densidad. Dicho componente opcional puede ser de utilidad a los fines de modificar una o más propiedades de la composición del combustible, incluso, por ejemplo, la cantidad de cetanos, la densidad y la viscosidad. En consecuencia, la cantidad y el tipo de dicho componente se

H2D 3.0-001

puede seleccionar sobre la base de sus propiedades de combustión, medidos por la cantidad de cetanos de la composición combustible obtenida, por la densidad de la composición obtenida y por su viscosidad, además de sus efectos sobre la distribución de fases de la microemulsión en vista de la cantidad y el tipo de agente tensioactivo usado. En cada instancia, la cantidad del líquido agregado se puede ajustar adecuadamente para producir una composición combustible con el balance global de propiedades adecuadas para el uso final del producto combustible, por ejemplo, como combustible para un motor diesel, un horno, etc., o para ajustar las propiedades de la composición combustible para la temperatura ambiente del ambiente en el cual se pretende usar, por ejemplo, como combustible de un vehículo automotor diesel para uso en verano o invierno.

[0074] Los aditivos líquidos de combustible complementarios útiles del tipo de diluyente de pintura incluyen productos identificados como residuos de nafta sometidos a craqueado de corriente liviana hidrotratados (petróleo), también denominados nafta, petróleo, hidrotratado pesado e identificado como CAS 64742-48-9. Este producto también se describió como una combinación compleja de hidrocarburos obtenidos al tratar una fracción de petróleo con hidrógeno en la presencia de un catalizador. Generalmente comprenden hidrocarburos con

cantidad de carbono predominantemente en el rango de C6 a C13 y ebullición en el rango de aproximadamente 65 °C a 230 °C (149 °F a 446 °F). Varias de sus características físicas incluyen las siguientes: punto de ebullición, 155-217 °C; punto de fusión, 0 °C; densidad, 0,76-0,79 g/cm³; presión de vapor, 0,1-0,3 kPa @ 20 °C; punto flash, 40-62 °C; temperatura de autoignición, 255-270 °C; límites explosivos, 0,7-6,0 vol% en aire. Existe un material adecuado en el comercio de Italchimica Lazio S.r.l. (Monterotondo Scalo, Italia). Un producto particularmente útil es uno tratado de manera tal que se describe como "inodoro", se entiende dicho término en la técnica. Este producto tiene una viscosidad de 1,23 mm²/s (ASTM D445) y una densidad de 0,772 kg/DM³ (ASTM D4052). Corresponde al producto usado en los ejemplos siguientes.

[0075] A los fines de la presente invención se debe entender que un componente líquido combustible complementario de utilidad en la presente invención se puede entender en general por los expertos en la técnica que incluyen un amplio rango de materiales de destilado de petróleo, además de líquidos combustibles complementarios provenientes de otras fuentes, por ejemplo, fuentes de plantas o vegetales. Los productos de utilidad generalmente hierven en el rango de aproximadamente 145 °C a aproximadamente 200 °C. La trementina es un fluido combustible que se puede usar. Las especificaciones para

H2D 3.0-001

"espíritu de goma de trementina" (trementina natural, orgánico o con base vegetal) han sido publicados por varios cuerpos nacionales que incluyen el American Society for Testing and Materials (ASTM D 13-92) y el Bureau of Indian Standards (IS 533:1973). Estos estándares fueron diseñados en gran medida para la evaluación de la calidad de trementina pretendida para el uso como solvente, es decir, en forma completa, en lugar de un nutriente animal químico en el cual la composición es de importancia esencial. Generalmente especifican parámetros tales como densidad relativa o gravedad específica, índice de refracción, residuos de destilación y evaporación. La International Organization for Standardization (ISO), que es una federación mundial de institutos de estándares nacionales, emitió un estándar cuyos principales requisitos se muestran en la siguiente tabla. Un texto de estándar ISO para "aceite de trementina, de tipo Portugal, *Pinus pinaster* (1994)" incluye datos físicos muy similares a los de la siguiente Tabla, pero con la adición de un rango de rotación óptica (20 °C) de -28° a -35°. También se muestran los rangos de composición para una cantidad de constituyentes de la trementina que incluyen alfa-pineno (72-85%) y beta-pineno (12-20%).

[0076]

Tabla
Requisitos de propiedades físicas para espíritu de goma de
trementina
(Especificación ISO 412-1976)

Propiedad	Valor
Densidad relativa (20/20 °C)	0,862-0,872
Índice de refracción (20 °C, línea D)	1,465-1,478
Destilación (% v/v)	máx 1 por debajo de 150 °C; mín 87 por debajo de 170 °C
Residuo de evaporación (% m/m)	máx 2,5
Residuo después de la polimerización (% v/v)	máx 12
Valor ácido	máx 1
Punto flash (°C)	mín 32

[0077] El "sustituto de trementina" es un reemplazo basado en "aceite mineral" del solvente orgánico trementina basado en vegetales y es adecuado para su uso en la presente. Es un destilado liviano de petróleo hidrotratado, que forma un líquido transparente límpido a temperatura ambiente. Es una mezcla compleja de hidrocarburos destilados altamente refinados, sobre todo en el rango de C9-C16. El líquido es altamente volátil y los vapores son

H2D 3.0-001

inflamables. Está ampliamente disponible como sustituto de trementina de menor costo. Es de uso común como solvente orgánico en pintura y decoración para diluyente de pintura al aceite y limpiar cepillos. También se conoce como sustituto de terp, trementina mineral, o simplemente terp, lo cual puede causar confusión con trementina basada en vegetales.

[0078] El solvente blanco, también denominado solvente de Stoddard, también es adecuado para el uso en la presente. Es un líquido transparente límpido derivado de parafina que es un solvente orgánico común usado en pintura y decoración. Es una mezcla de hidrocarburos C7 a C12 alifáticos y alicíclicos saturados con un contenido máximo del 25% de hidrocarburos alquilo C7 a C12 aromáticos. El solvente blanco generalmente se usa como solvente de extracción, como solvente de limpieza, como solvente desgrasante y como solvente en aerosoles, pinturas, conservadores de madera, lacas, barnices y productos asfálticos. En Europa occidental aproximadamente 60% del consumo total de solvente blanco se usa en pinturas, lacas y barnices. El solvente blanco es el solvente más ampliamente usado en la industria de la pintura.

[0079] Se dispone de tres tipos diferentes y tres grados diferentes de solvente blanco. El tipo se refiere a si el solvente ha sido sometido a hidrodeshidrosulfurización (eliminación de azufre) solo (Tipo 1), extracción de

H2D 3.0-001

solvente (Tipo 2) o hidrogenación (Tipo 3). Cada tipo comprende tres grados diferentes: bajo grado de flash, grado regular y grado alto de flash. El grado es determinado por el aceite crudo usado como material de inicio y las condiciones de destilación. Además, hay un Tipo 0, que se denomina fracción de destilación sin tratamiento ulterior, que comprende predominantemente hidrocarburos C9 a C12 saturados con un rango de ebullición de 140-200 °C.

[0080] Las propiedades físicas de los tres tipos de solvente blanco se muestran en la siguiente tabla:

Propiedad	T1: flash bajo	T2: Regular	T3: flash alto
Punto de ebullición inicial (IBP) (°C)	130-144	145-174	175-200
Punto de ebullición final (°C)	IBP+21, máx. 220		
Masa molecular promedio relativo	140	150	160
Densidad relativa (15 °C)	0,765	0,780	0,795
Punto flash (°C)	21-30	31-54	> 55
Presión de vapor (kPa, 20 °C)	1,4	0,6	0,1
Volatilidad (acetato de n-	0,47	0,15	0,04

H2D 3.0-001

Propiedad	T1: flash bajo	T2: Regular	T3: flash alto
butilo=1)			
Temperatura de autoignición (°C)	240	240	230
Límites de explosión (% en volumen en aire)	0,6-6,5	0,6-6,5	0,6-8
Densidad de vapor (aire=1)	4,5-5	4,5-5	4,5-5
Índice de refracción (a 20 °C)	1,41- 1,44	1,41- 1,44	1,41- 1,44
Viscosidad (cps, 25 °C)	0,74- 1,65	0,74- 1,65	0,74- 1,65
Solubilidad (% en peso en agua)	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Valor butanol de Kauri	29-33	29-33	29-33
Punto de anilina (°C)	60-75	60-75	60-75
Reactividad	reacción con agentes fuertemente oxidantes		
Umbral de olor (mg/m3)	-	0,5-5	4

[0081] Los diversos fluidos identificados como "espíritu mineral" son adecuados para el uso como fluido combustible complementario en la presente invención. Los espíritus minerales se usan comúnmente como diluyentes de pintura y

H2D 3.0-001

solvente suave y es adecuado para el uso en la presente. En Europa, se denomina espíritu de petróleo. Son especialmente efectivos para remover aceites, grasas, carbono y otros materiales de metal. Los espíritus minerales derivan de las fracciones de destilado livianas durante el refinamiento de petróleo crudo y comprenden compuestos C6 a C11, en donde la mayoría son C9 a C11. Hay muchas sustancias diferentes denominadas en general como espíritus minerales y cada uno tiene generalmente un número CAS diferente. Un tipo común es el espíritu de aceite mineral identificado como CAS 64475-85-0. El solvente de Stoddard, a que se hizo referencia con anterioridad es un tipo, subcategoría o subgrupo particular de espíritus minerales, identificado como CAS 8052-41-3 y que contiene 30-62 % en peso de alcanos, 27-40 % en peso de cicloalcanos, 0,3-20 % en peso de alquilbencenos, 0,007-0,1 % en peso de otros bencenos, 0,2 % en peso de naftalenos y 0,3 % en peso de acenaftalenos. Los productos de solventes de Stoddard comerciales están disponibles con los nombres comerciales Varsol 1 y Texsolve S. De modo similar, la bencina es otro subgrupo de espíritus minerales que comprenden hidrocarburos C5 a C9 y que hierven a aproximadamente 154 °C a aproximadamente 204 °C. Por otra parte, los espíritus minerales comprenden 20-65 % en peso de alcanos, 15-40 % en peso de cicloalcanos y 10-30 % en peso de aromáticos; en donde la cantidad específica de cada uno

H2D 3.0-001

varía según el "espíritu mineral" particular considerado. Las propiedades generales para espíritus minerales incluyen presión de vapor de 2,53 mmHg; gravedad API de aproximadamente 48 a aproximadamente 51; densidad de aproximadamente 0,793 a 15 °C y aproximadamente 0,779 a 20 °C; viscosidad cinemática de 1,43 cSt (o mm²/s) a 15 °C y 1,78 cSt a 0 °C.

[0082] Otro líquido combustible complementario que se puede usar es queroseno. El queroseno generalmente se define como un solvente de petróleo refinado (predominantemente hidrocarburo C₉-C₁₆, que es generalmente una mezcla de 25% de parafinas normales, 11% de parafinas ramificadas, 30% de monocicloparafinas, 12% de dicicloparafinas, 1% de tricicloparafinas, 16% de aromáticos mononucleares y 5% de aromáticos dinucleares. (NIOSH Pocket Guide, www.cdc.gov) Alternativamente, se puede usar un producto denominado queroseno hidrotratado (CAS No. 64742-47-8). Tal como sugiere su nombre, deriva del queroseno, o queroseno de corrida directa, por hidrogenación a fin de saturar los dobles enlaces presentes en diversas moléculas de queroseno. Sus propiedades físicas no son diferentes de queroseno. Las propiedades físicas comunes y otras características se muestran en la siguiente tabla.

[0083] Propiedades físicas e información descriptiva*

Propiedad	Valor
-----------	-------

H2D 3.0-001

Propiedad	Valor
Número CAS:	8008-20-6
peso molecular:	170 (aproximadamente, C ₉ a C ₁₆ hidrocarburos)
punto de fusión:	-51 °C
punto de ebullición:	175-325 °C
aspecto:	incoloro a amarillo pálido
densidad:	aproximadamente 0,8g/mL
gravedad específica	0,95 (30 °C)
viscosidad cinemática	2,7 cSt (20 °C)
olor:	inodoro
punto flash:	65-85 °C
fórmula molecular:	hidrocarburos C ₉ a C ₁₆ y otros
sinónimos:	queroseno; aceite de carbón; combustible N.º1; rango de aceite
solubilidad:	Insoluble en agua, miscible en todos los solventes de petróleo
composición estructural:	La composición varía en gran medida e incluye hidrocarburos C ₉ a C ₁₆ (alifáticos y aromáticos) con un rango de ebullición de aproximadamente 175 a 325 °C

H2D 3.0-001

Fuentes: Budavari, S. Ed, The Merck Index, 12° edición Merck & Co. Inc., Rahway, N.J., 1997, p 903; MSDS: Brown oil, www.brownoil.com/msdskerosene.htm; www.engineeringtoolbox.com/kinematic-viscosity-d_397.html

[0084] En una forma de realización, una composición aditiva de la presente invención comprende al menos un alcohol y al menos un agente tensioactivo o emulsificante y, opcionalmente, un combustible líquido complementario de baja viscosidad, baja densidad, por ejemplo un diluyente de pinturas además de otros componentes descritos en la presente. Las diversas formas de realización de las composiciones de combustible de la presente invención generalmente se preparan de acuerdo con los métodos descritos en la presente. En una forma de realización, se añade una composición de aditivo, cuyos componentes se describen en la presente, gradualmente al agua, o viceversa, a fin de preparar una mezcla, con preferencia con mezclado durante la adición, si bien el mezclado se puede llevar a cabo después de agregar los componentes entre sí. Alternativamente, cada uno de los componentes de la mezcla de aditivos y el agua se pueden combinar en cualquier orden conveniente, siempre que se obtenga una mezcla uniforme. Se continúa con el mezclado hasta lograr una distribución, dispersión o emulsión satisfactoria de los componentes. Generalmente, la composición de aditivos se usa en una cantidad de aproximadamente 20% en peso sobre

la base de la cantidad de aceite vegetal que estará presente en la mezcla final. La cantidad de aditivo usada se puede variar según necesidad. En general, se usa aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, sobre la base del peso del aceite presente; de preferencia aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 28 % en peso; con mayor preferencia aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso para motores y aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 20 % en peso para quemadores y calderas. Además, se pueden usar mayores cantidades de aditivo, por ejemplo, aproximadamente 35 % en peso o aproximadamente 40 % en peso o hasta aproximadamente 45 % en peso, si se tiene en cuenta el costo, de manera tal que se usa una cantidad adecuada para obtener el efecto deseado y a un costo consistente con los requerimientos económicos. Alternativamente, las cantidades de utilidad pueden incluir concentraciones específicas de aproximadamente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 y 30 % en peso o más, además de los rangos de valores basados en cualesquiera dos de cada uno de los valores citados; por ejemplo, 2-30%, 5-25%, etc. En esta forma de realización se usa aditivo en una cantidad suficiente para obtener una emulsión sustancialmente completa de agua y aceite presente en la composición. La mezcla que comprende agua y aditivo se agrega a un aceite o una grasa de origen vegetal, por

ejemplo, aceite de colza o canola. La relación en peso de agua y aceite generalmente se puede variar en un rango y aun así se útil en la presente invención, por ejemplo, de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4; una relación de agua a aceite de preferencia de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3; con mayor preferencia aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2; con aún mayor preferencia aproximadamente 1:1. Se continúa el mezclado de la combinación agua-aditivo con el aceite vegetal hasta obtener una emulsión sustancialmente completa o adecuada de los componentes.

[0085] La cantidad de cetanos o CN es al combustible diesel lo que la calificación de octanos es a la gasolina, es una medida de la calidad de combustión del combustible. El cetano es una molécula de alcano, específicamente $C_{16}H_{34}$, que se enciende con mucha facilidad bajo compresión, por lo que se le asigna un número de cetanos de 100. Todos los demás hidrocarburos en el combustible diesel, además de otros combustibles de uso pretendido en motores diesel, incluso biodiesel y las composiciones de biocombustible de la presente invención, se indexan con cetano como indicador de la facilidad con que se enciende bajo compresión. En consecuencia, la cantidad de cetanos mide la rapidez con la cual el combustible comienza a quemar (autoignición) bajo un grupo estandarizado de condiciones de motores diesel. El combustible diesel típico basado en hidrocarburos contiene

H2D 3.0-001

muchos compuestos de hidrocarburos y puede haber más de un compuesto en otros combustibles, incluso los combustibles de la presente invención. Dado que cada componente exhibirá un número de cetano diferente, el número de cetano global del combustible es un indicador de la calidad promedio de cetano de todos los componentes. Un combustible con elevado número de cetanos comienza a quemar poco después de ser inyectado al cilindro; tiene un corto periodo de retraso de ignición. Por otra parte, un combustible con bajo número de cetanos resiste la autoignición y tiene un periodo de retraso de ignición más prolongado. Un típico motor diesel tiene un rendimiento aceptable con un combustible que tiene un CN entre aproximadamente 45 a aproximadamente 50. En general, no hay ventaja de rendimiento o emisión cuando se eleva el CN más allá de 50; después de este punto, el rendimiento del combustible alcanza una meseta. Se dice que el combustible de hidrocarburo diesel que se vende en el comercio está disponible en dos rangos de CN: 40-46 para diesel común, y 45-50 para el premium. Además de un mayor CN, el diesel premium incluye aditivos para mejorar el CN efectivo y la lubricidad del combustible, además de detergentes para limpiar los inyectores de combustible y minimizar depósitos de carbono, dispersantes de agua (dado que el agua en combustible de hidrocarburo diesel se considera un material objetable), y otros aditivos según las necesidades geográficas y estacionales. La cantidad de

H2D 3.0-001

cetanos se puede determinar mediante pruebas estandarizadas, incluso ASTM D613 y EN ISO 5165. La calificación de cantidad de cetanos de esta prueba compara el rendimiento del combustible diesel en un motor estándar con el de una mezcla de cetano y alfa-metil-naftaleno. La cantidad de cetano es el porcentaje por volumen de cetano en la mezcla que tiene el mismo rendimiento que el combustible estudiado. Los combustibles adecuados generalmente tienen valores de CN de al menos aproximadamente 35 a aproximadamente 55; con preferencia aproximadamente 40 a aproximadamente 50; con mayor preferencia aproximadamente 45 a aproximadamente 50; por ejemplo al menos aproximadamente 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54 o 55. Alternativamente, el número de cetanos se puede estimar al calcular el valor de acuerdo con los procedimientos establecidos en ASTM D976, según la densidad del combustible y su temperatura de destilación media o ASTM D4737 mediante una ecuación de cuatro variables. Cuando se determina una cantidad de cetanos estimada de esta manera, en ocasiones se denomina índice de cetanos para distinguirlo del valor determinado de acuerdo con la prueba de motores, como en ASTM 613. Es entendido por los expertos en la técnica que cuando se calcula un índice de cetanos, el valor depende de las propiedades del combustible y no es afectado por aditivos que se pueden incluir para mejorar el número de cetanos. Dichos aditivos

H2D 3.0-001

obviamente afectan la cantidad de cetanos determinada por el uso de una prueba de motor, dado que la composición global del combustible tiene el valor medido en dicha prueba. Los valores del índice de cetanos también pueden ser útiles para caracterizar una composición combustible de la presente invención. Cuando se usa, puede estar presente un aditivo mejorados de cantidad de cetanos o mezcla en una cantidad efectiva para mejorar el CN de las composiciones de combustible de la presente invención hasta el grado deseado; en otras palabras, hasta un nivel adecuado para la particular aplicación o uso que se dará al combustible vegetal emulsificado. En una forma de realización, la concentración del mejorador de cetano está en un nivel de hasta aproximadamente 10% en peso; en otra forma de realización aproximadamente 0,05 a aproximadamente 10% en peso; en otra forma de realización aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5% en peso; en aun otra forma de realización aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1% en peso; alternativamente, aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1% en peso.

[0086] Se han identificado diversos compuestos químicos que tienen la capacidad para mejorar la cantidad de cetanos del combustible diesel. Cuando es necesario o deseado cubrir los requisitos de rendimiento específicos en ciertas aplicaciones, una forma de realización de las composiciones de emulsión agua-combustible basada en aceite vegetal de la

H2D 3.0-001

presente invención puede opcionalmente incluir uno o más compuestos con la capacidad para mejorar la cantidad de cetanos. El mejorador de cetanos de utilidad incluye sin limitaciones uno o más de peróxidos, nitratos, nitritos, nitrocarbamatos, sus mezclas y similares. Los mejoradores de cetanos útiles incluyen sin limitaciones nitropropano, dinitropropano, tetranitrometano, 2-nitro-2-metil-1-butanol, 2-metil-2-nitro-1-propanol, y similares. También se incluyen ésteres de nitrato de alcoholes alifáticos o cicloalifáticos sustituidos o no sustituidos que pueden ser monohídricos o polihídricos. Dichos compuestos incluyen alquil o cicloalquilynitratos sustituidos o no sustituidos con hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, y en una forma de realización aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El grupo alquilo puede ser lineal o ramificado, o una mezcla de grupos alquilo lineales o ramificados. Los ejemplos de dichos compuestos incluyen nitrato de metilo, nitrato de etilo, nitrato de n-propilo, nitrato de isopropilo, nitrato de alilo, nitrato de n-butilo, nitrato de isobutilo, nitrato de sec-butilo, nitrato de ter-butilo, nitrato de n-amilo, nitrato de isoamilo, nitrato de 2-amilo, nitrato 3-amilo, nitrato de ter-amilo, nitrato de n-hexilo, nitrato de n-heptilo, nitrato de n-octilo, nitrato de 2-etilhexilo, nitrato de sec-octilo, nitrato de n-nonilo, nitrato de n-decilo, nitrato de ciclopentilo, nitrato de ciclohexilo, nitrato de

H2D 3.0-001

metilciclohexilo y nitrato de isopropilciclohexilo. También son útiles los ésteres de nitrato de alcoholes alifáticos sustituidos con alcoxi, tales como nitrato de 2-etoxietilo, nitrato de 2-(2-etoxi-etoxi)etilo, 2-nitrato de 1-metoxipropilo, nitrato de 4-etoxibutilo, etc., además de nitrato de diol tales como dinitrato de 1,6-hexametileno. Un mejorador de cetano útil es nitrato de 2-etilhexilo.

[0087] Los peróxidos orgánicos también pueden ser útiles como mejoradores de cetanos en las composiciones de combustible en la presente. Generalmente son útiles los compuestos como peróxidos de dialquilo de la fórmula R_1OOR_2 , en donde R_1 y R_2 son grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los compuestos mejoradores de cetano peróxidos adecuados deberían ser solubles en la composición combustible y térmicamente estable a temperaturas de combustible típicas de los motores en operación. Son especialmente útiles los peróxidos en los cuales R_1 y R_2 son grupos alquilo terciarios con aproximadamente 4 o aproximadamente 5 átomos de carbono. Los ejemplos de peróxidos adecuados incluyen peróxido de butilo diterciario, peróxido de amilo diterciario, peróxido de dietilo, peróxido de di-n-propilo, peróxido de di-n-butilo, peróxido de metiletilo, peróxido de metil-t-butilo, peróxido de etil-t-butilo, peróxido de propil-t-amilo, sus mezclas y similares. Los peróxidos de preferencia generalmente exhiben una o más y con

preferencia la mayoría de las siguientes características: buena solubilidad en el combustible, adecuadas características de coeficiente de partición en agua, buena estabilidad térmica y características de manipulación, no tienen impacto sobre la calidad del combustible o los componentes del sistema de combustibles, y tienen baja toxicidad. Un peróxido útil es peróxido de butilo diterciario, en ocasiones también denominado peróxido de butilo terciario.

[0088] El biocombustible de la presente invención generalmente tiene una densidad adecuada para su uso como combustible de motores diesel y en otras aplicaciones en las cuales el combustible diesel sería útil de otro modo, incluso en hornos, turbinas de gas o combustión y otros equipos de combustión. La densidad se puede medir de acuerdo con el método de prueba estándar, EN ISO 3675, a 15 °C y los combustibles adecuados tienen una densidad aproximadamente 850 kg/m³ a aproximadamente 950 kg/m³; con preferencia aproximadamente 860 kg/m³ a aproximadamente 910 kg/m³; por ejemplo aproximadamente 870 kg/m³ a aproximadamente 890 kg/m³. Alternativamente, en los Estados Unidos, la densidad del combustible diesel se caracteriza por el estándar desarrollado por el American Petroleum Institute, referido como gravedad API. Los típicos valores de gravedad API para combustibles de la presente invención de utilidad como combustibles para motores diesel varía de

aproximadamente 25 API a aproximadamente 40 API, que corresponde a valores de gravedad específica de aproximadamente 0,904 a aproximadamente 0,825 (a 60 °F o 15,6 °C); con preferencia aproximadamente una gravedad de 26 API a aproximadamente una gravedad de 38 API; con mayor preferencia aproximadamente una gravedad de 27 API a aproximadamente una gravedad de 37 API; por ejemplo, aproximadamente una gravedad de 35 API, que corresponde a una gravedad específica de aproximadamente 0,850. La fórmula aceptada que relaciona gravedad API con gravedad específica es: $API = (141,5/Gr.Esp.) - 131,5$ (con la abreviación Gr.Esp. que significa gravedad específica y en donde se determina a 60 °F o 15,6 °C, tal como se observó con anterioridad.

[0089] Las composiciones de biocombustible de la presente invención generalmente tienen una viscosidad tal que son adecuados para el uso como combustible en motores diesel y en otras aplicaciones en las cuales el combustible diesel de otro modo sería útil, incluso quemadores y otros equipos de combustión. La viscosidad se puede medir de acuerdo con el método de prueba estándar, EN ISO 3104 (viscosidad cinemática a 40 °C), en donde los valores típicos pueden ser aproximadamente 3 mm²/s a aproximadamente 60 mm²/s; alternativamente aproximadamente 3,5 mm²/s a aproximadamente 50 mm²/s; o por ejemplo aproximadamente 3,6 mm²/s a aproximadamente 40 mm²/s;

H2D 3.0-001

aproximadamente 3 mm²/s a aproximadamente 40 mm²/s;
aproximadamente 3 mm²/s a aproximadamente 30 mm²/s;
aproximadamente 1 mm²/s a aproximadamente 25 mm²/s;
aproximadamente 2 mm²/s a aproximadamente 12 mm²/s;
aproximadamente 3 mm²/s a aproximadamente 10 mm²/s;
aproximadamente 4 mm²/s a aproximadamente 8 mm²/s;
aproximadamente 2 mm²/s a aproximadamente 6 mm²/s; e
incluir valores de viscosidad que, después de ser
analizados, son adecuados para el uso en la aplicación o
ambiente de una biocomposición combustible adecuada.

[0090] Otros ingredientes adecuados opcionales se pueden
incluir en las composiciones de la presente invención,
siempre que no afecten sustancialmente en forma adversa el
rendimiento de la composición y su uso pretendido. Se
incluyen en la categoría de dichos otros ingredientes
opcionales, por ejemplo, estabilizadores térmicos y de
envejecimiento; agentes colorantes, tinturas y marcadores,
en particular los permitidos en la Unión Europea tal como
se establece en EN 14214:2003-5,1; los agentes para
modificar el olor de la mezcla a fin de prevenir la
ingestión inadvertida, incluso, por ejemplo, alquídicos;
etc. Alternativamente, y de ser necesario, se pueden
agregar agentes en una cantidad adecuada, generalmente en
baja concentración, que son capaces de modificar o
enmascarar un olor o aroma desagradable, si lo hubiera, del
gas expulsado después de la combustión. Otros aditivos y

agentes mezcladores convencionales para las composiciones de combustible de la presente invención pueden estar presentes. Por ejemplo, los combustibles de la presente invención pueden contener cantidades convencionales de dichos aditivos convencionales como inhibidores de óxido tales como ácidos y anhídridos succínicos alquilados, inhibidores de formación de goma, desactivadores de metales, lubricantes de cilindro superior, modificadores de fricción, detergentes, antioxidantes, estabilizantes de calor, agentes bacteriostáticos, microbiocidas, fungicidas y similares. Dichos aditivos convencionales pueden estar presentes en la composición combustible en concentraciones de hasta aproximadamente 1 % en peso sobre la base del peso total de la emulsión combustible de agua-aceite vegetal; por ejemplo aproximadamente 0,01 % en peso a aproximadamente 1 % en peso.

[0091] La práctica de la presente invención, incluso en particular la composición aditiva antes descrita, da por resultado la preparación de una composición combustible sobre la base de grasas o aceites animales o vegetales y agua en una emulsión que es estable durante un periodo prolongado y durante un amplio rango de temperaturas, por ejemplo aproximadamente -10 °C a aproximadamente +50 °C. Además, en una prueba conducida a -25 °C, una composición de la presente invención, por ejemplo composiciones tales como se muestran en los Ejemplos 1 y 2, incluso diluyentes

de pintura y 30 gramos de alcohol cetílico, no exhibe evidencias de congelación, turbidez o separación de fases. El combustible producido de acuerdo con las composiciones y métodos de la presente invención se pueden usar sin modificación de los tanques y/o sistemas de tuberías de los motores y quemadores de uso común. En consecuencia, otra ventaja de la presente invención es que permite volver en cualquier momento al uso de combustibles tradicionales sin modificación de los sistemas en los cuales se usa el combustible.

[0092] Otras ventajas se pueden realizar con ciertos métodos y composiciones de preferencia de la presente invención, incluso:

[0093] (a) Los costos de producto y de fabricación son bajos y competitivos con otros combustibles, en particular debido a la presencia de agua en la composición;

[0094] (b) Las presentes composiciones no exhiben el alto poder solvente de los ésteres metílicos que se presentan en el biodiesel tradicional, que pueden causar problemas con materiales poliméricos presentes en los sistemas de depósito, quemadores y motores, incluso revestimientos, anillos de embalaje y sellos;

[0095] (c) El combustible de la presente invención no deja depósitos en los tanques de depósito y las líneas de combustible, por lo que reduce la necesidad de mantenimiento frecuente;

[0096] (d) El combustible de la invención es renovable, dado que se basa en productos vegetales que se pueden reemplazar regularmente. Además, no solo es renovable la fuente de energía, además la cantidad de dióxido de carbono emitida durante la combustión se corresponde muy estrechamente con la cantidad de dióxido de carbono usada por las plantas al generar la materia vegetal que es la fuente de aceites o grasas. Esto obviamente no puede ocurrir en el caso de combustibles basados en petróleo;

[0097] (e) La emisión de óxidos de nitrógeno, particularmente contaminantes indeseados, se reduce respecto de combustibles tradicionales basados en biodiesel, especialmente en vista de la mezcla de agua y aditivo. En una prueba que usa un motor diesel que opera a 1500 rpm, el biodiesel tradicional produjo 196 mg/Nm³, mientras que una composición de la presente invención en las mismas condiciones dio por resultado en 160 mg/Nm³, más de 18% de reducción (en donde Nm³ se refiere a metros cúbicos "normales", definidos como volumen a temperatura T = 20,0 °C (68 °F), y presión P = 1,01 bar (14,72 psia);

[0098] (f) Los hidrocarburos no combustibles producidos durante la combustión de una composición combustible de la presente invención son menos que los producidos por los combustibles tradicionales basados en biodiesel y se cree que generalmente las emisiones de CO son aproximadamente 15%-20% inferiores. En una prueba de una composición

H2D 3.0-001

combustible similar a la mostrada en el Ejemplo 1 (incluso 30 gramos de alcohol cetílico, pero sin solvente de pintura) en un motor diesel que opera a 1500 rpm, se observaron emisiones de CO reducidas en 37 % en peso (838 versus 1248 mg/Nm³;

[0099] (g) La composición química y el tamaño promedio de la materia particulada que resulta de la combustión de combustibles tradicionales basados en biodiesel de los combustibles de la presente invención están sometidos a variabilidad. Se condujeron pruebas limitadas de humo mediante la escala Bacharach (valores 0 a 9, en donde 0 indica el nivel más bajo) y mediante el instrumento de prueba de Zambelli Emicont 50 y una tubería de salida de 3 metros de largo conectada a un motor diesel (la escala Bacharach también se puede referir a un método de prueba ASTM D 2156 que mide la densidad de humo en gases fluidos al quemar combustibles destilados por calentamiento de petróleo). Se observó un valor comparativo de 6 mediante una composición combustible de la presente invención, tal como se describe en el subpárrafo (f) anterior. Si bien se cree que la materia particulada generada durante la combustión de combustibles tradicionales basados en biodiesel tiene una función útil al absorber parte de los compuestos aromáticos indeseables y contaminantes producidos durante la combustión de dicho combustible, se cree que el combustible de la presente invención produce

H2D 3.0-001

muy poco de dicho compuesto aromático, en primera instancia. Además, se halló que la materia particulada producida durante la combustión del combustible de la presente invención es de hasta aproximadamente 70% menos que el producido por combustibles basados en petróleo y, en promedio, son mayores que los producidos por dichos combustibles basados en petróleo. Además, en general se cree que las partículas más grandes son menos peligrosas, dado que es menos probable que sean retenidas permanentemente en los pulmones que las partículas más pequeñas. Las partículas, medidas de acuerdo con UNICHIM 494 (Association for Unification in the Field of the Chemical Industry, una organización fijadora de estándares de Italia) dio por resultado $0,16 \text{ mg/Nm}^3$, bien por debajo de los niveles observados con gasoil ($0,30 \text{ mg/Nm}^3$) y biodiesel ($0,24 \text{ mg/Nm}^3$).

[0100] (h) La emisión de SO_2 no constituye un problema para los combustibles de la presente invención, dado que no hay azufre presente en el aceite o grasa vegetal y la cantidad y el tipo de otros componentes presentes pueden ser controlados a fin de limitar, reducir o eliminar la presencia de azufre (además de nitrógeno).

[0101] (j) Se observó que las composiciones de biocombustible de la presente invención exhiben características antimicrobianas, antibacterianas y antimoho, especialmente composiciones que comprenden aceite

de ricino hidrogenado y/o alcohol cetílico además de etanol. Se realizaron tres pruebas diferentes, una contra bacterias, esporas y mohos/hongos, para confirmar esta actividad del nuevo biocombustible formulado del Ejemplo 1, que contiene 30 gramos de aceite de ricino hidrogenado y 500 gramos de solvente de pintura y el Ejemplo 2, que contiene 25 gramos de alcohol cetílico. Las composiciones de biocombustible exhibieron resultados exitosos en las siguientes pruebas:

[0102] Prueba de actividad contra esporas: ocurre desinfección exitosa de acuerdo con el British Standard (BS EN 1276) cuando hay una reducción de cinco log de la cantidad de células en 5 minutos, lo cual significa que la reducción de la cantidad de esporas debe ser de al menos 95% en un periodo determinado. Sobre esta base, se analizó la composición biocombustible contra gérmenes (esporas) de las siguientes cepas: *Mycobacterium smegmatis* y *Bacillus Stearothermophilus*.

[0103] Prueba de actividad contra hongos: Las pruebas contra mohos y hongos siguieron las pautas de la European Standard 1275 que requieren un mínimo de una reducción de cuatro log en la cantidad de células dentro de cinco minutos. La cepa usada fue *Candida albicans*, cepa ATCC número 10231.

[0104] Las composiciones biocombustibles preparadas de acuerdo con los métodos y los componentes previamente

H2D 3.0-001

descritos incluyen los útiles, por ejemplo, en motores diesel multijet de nueva generación, además de motores diesel tradicionales. Dichas composiciones pueden comprender por ejemplo, aproximadamente 25 a aproximadamente 30 % en peso de agua, aproximadamente 40 a aproximadamente 60 % en peso de aceite vegetal y aproximadamente 15 a aproximadamente 30 % en peso de aditivo.

[0105] Los siguientes aspectos de la invención representan posibles alternativas de formas de realización:

1. Un combustible mezcla preparado a partir de los siguientes componentes: (A) 1500 partes de aceite o grasa vegetal; y (B) 900 partes de agua; y (C) 400 parte de etanol desnaturalizado al 90 % en peso (180 de prueba); y, (D) 30 partes de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en (1) aceite de ricino hidrogenado; (2) alcohol cetílico; y (3) una mezcla de (1) y (2).
2. El combustible mezcla del aspecto 1 también comprende 500 partes de disolvente de pintura inodoro.
3. Un combustible mezcla preparado a partir de los siguientes componentes: (A) 1500 partes de aceite o grasa vegetal; y (B) 900 partes de agua; y (C) 400 partes de etanol desnaturalizado al 90 % en peso (180 de prueba); y, (D) 30 partes de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en (1) aceite de ricino hidrogenado; (2) alcohol cetílico; y (3) una mezcla de (1) y (2) de acuerdo

H2D 3.0-001

con el siguiente método: (I) los componentes (C) y (D) se mezclan entre sí para formar un aditivo; (II) el aditivo se mezcla con el componente (B) para formar una mezcla (II); (III) la mezcla (II) se agrega con mezclado concurrente, a una tasa adecuada a (A) a fin de producir una mezcla sustancialmente emulsificada.

4. Un aditivo de combustible que comprende una mezcla de: (A) 400 partes de etanol desnaturalizado al 90 % en peso (180 de prueba); y, (B) 30 partes de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en (1) aceite de ricino hidrogenado; (2) alcohol cetílico; y (3) una mezcla de (1) y (2).

[0106] Los siguientes ejemplos se proveen como ilustraciones específicas de formas de realización de la invención reivindicada. Sin embargo, se debe entender que la invención no se limita a los detalles específicos establecidos en los ejemplos. Todas las partes y los porcentajes de los ejemplos, además de en la memoria descriptiva, están en peso a menos que se especifique otra cosa. Además, cualquier rango de cantidades citado en la memoria descriptiva o las reivindicaciones, tales como los que representan un grupo particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, pretende incorporar expresamente en la presente por referencia o de otro modo, cualquier cantidad que cae dentro de dicho rango, incluso cualquier subgrupo

H2D 3.0-001

de cantidades dentro de cualquier rango así citado. Por ejemplo, siempre que se describe un rango numérico con un límite inferior, R_L , y un límite superior R_U , se describe específicamente cualquier cantidad R que cae dentro del rango. En particular, se describen específicamente las siguientes cantidades R dentro del rango: $R = R_L + k(R_U - R_L)$, en donde k es una variable que varía de 1% a 100% con un incremento del 1%, por ejemplo, k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%. ... 50%, 51%, 52%. ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o 100%. Además, también se describe específicamente cualquier rango numérico representado por cualesquiera dos valores de R , tal como se calculó con anterioridad.

[0107] A los fines de la presente invención, a menos que se defina otra cosa respecto de una propiedad, característica o variable específica, el término "sustancialmente", tal como se aplica a cualquier criterio, dicha propiedad, característica o variable se entiende que cubre los criterios establecidos, de manera tal que un experto en la técnica comprenderá que se cubre el beneficio obtenido, o la condición o valor de la propiedad deseada.

[0108] En toda la memoria descriptiva, incluso las reivindicaciones, el término "comprende" y sus variaciones, tales como "que comprende" y "comprenden", además de "tener", "que tiene", "incluye", "que incluye" e "incluido" y sus variaciones, significan que las etapas, elementos o materiales nombrados a que se hace referencia son

H2D 3.0-001

esenciales, pero se pueden añadir otras etapas, elementos o materiales y aun formar una construcción dentro del alcance de la reivindicación o descripción. Cuando se cita en la descripción de la invención y en una reivindicación, significa que la invención y lo que se reivindica se considera lo que sigue y los posibles siguientes. Estos términos, particularmente cuando se aplican a reivindicaciones, son inclusivos o de extremos abiertos y no excluyen otros elementos, métodos o etapas adicionales.

[0109] Tal como se usa en toda la memoria descriptiva, incluso las formas de realización descritas, las formas singulares "un", "una" y "el" incluye referentes plurales a menos que el contexto establezca otra cosa con claridad. En consecuencia, por ejemplo, la referencia a "un agente tensioactivo" incluye un único agente tensioactivo además de dos o más agentes tensioactivos diferentes en combinación, la referencia a un "aceite o grasa vegetal" incluye mezclas de dos o más aceites o grasas vegetales, además de un único aceite o grasa vegetal, y similares.

[0110] El término "aproximadamente" abarca valores superiores e inferiores a los específicamente citados, siempre que el valor de la propiedad o condición relevante facilite que se cubre razonablemente el(os) objetivo(s) tecnológico(s) de la presente invención tal como se describe en detalle en la memoria descriptiva y las reivindicaciones. Más específicamente, el término

H2D 3.0-001

"aproximadamente" cuando se usa como modificador, o en conjunción con una variable, se pretende entender que las cantidades y los rangos descritos en la presente son flexibles y que la práctica de la presente invención por los expertos en la técnica utilizan, por ejemplo, concentraciones, cantidades, contenidos, cantidad de carbonos, temperaturas, propiedades tales como densidad, pureza, etc., fuera del rango establecido o diferente de un único valor, lograrán el resultado deseado, a saber, una composición o aditivo biocombustible o una composición combustible o mezcla que comprenda dicho aditivo.

EJEMPLOS

[0111] Ejemplo 1. Diesel de inyección de alta presión de alta generación

Se prepara una mezcla combustible a partir de los siguientes componentes:

1500 gramos de aceite o grasa vegetal; y

900 gramos de agua (por ejemplo, agua corriente); y

400 gramos de etanol desnaturalizado de 90° (180 de prueba); y,

(a) 30 gramos de aceite de ricino hidrogenado (aceite de ricino); alternativamente, se prepara una mezcla que usa (b) 30 gramos de cetanol (alcohol cetílico; y (c) también se prepara una mezcla alternativa con (a) + (b) juntos (30 gramos en total); y opcionalmente,

H2D 3.0-001

500 gramos de solvente de pintura inodoro también se incluyen en una o más de las mezclas antes descritas.

[0112] La mezcla es adecuada para el uso con un motor diesel de inyección de alta presión de alta generación. Sobre la base de los actuales costos de materia prima se estima que la composición anterior cuesta aproximadamente 204 €/1000L (aproximadamente \$0,94/gal a las tasas de cambio actuales). Se espera que el costo para producir la composición en escala comercial será inferior. Con fines comparativos, el costo de materia prima de combustible biodiesel comercial es de aproximadamente 492 €/1000L (aproximadamente \$2,26/gal a las tasas de cambio actuales).

[0113] Ejemplo 2. Diesel de inyección de baja presión tradicional de tipo tractor

[0114] Se prepara una mezcla combustible a partir de los siguientes componentes:

[0115] 1100 gramos de aceite vegetal; y
500 gramos de agua; y
250 gramos alcohol etílico (180 de prueba); y
25 gramos de aceite de ricino hidrogenado; o cetanol (alcohol cetílico); o una mezcla de aceite de ricino y cetanol; y
25 gramos de diluyente de pintura.

[0116] La mezcla es adecuada para usar en un motor diesel de inyección de baja presión tradicional de tipo tractor. Sobre la base de los actuales costos de materia

H2D 3.0-001

prima se estima que la composición anterior cuesta 243 €/1000L (aproximadamente \$1,12/gal a las tasas de cambio actuales). Se espera que el costo de producir la composición en escala comercial será inferior.

[0117] Ejemplo 3. Diesel de inyección de baja presión tradicional modificado de tipo tractor

[0118] Se prepara una mezcla combustible a partir de los siguientes componentes:

1100 gramos de aceite vegetal;

900 gramos de agua;

250 gramos de alcohol etílico (180 de prueba);

25 gramos de (a) aceite de ricino hidrogenado; o
(b) cetanol o una mezcla de (a) y (b);

300 gramos de diluyente de pintura inodoro.

[0119] La mezcla es adecuada para usar en un motor diesel de inyección de baja presión tradicional de tipo tractor modificado.

[0120] Ejemplo 4. Combustible para uso en quemadores de aceite

[0121] Se prepara una mezcla combustible a partir de los siguientes componentes:

900 gramos de aceite;

500 gramos de agua;

25 gramos de (a) aceite de ricino; o (b) cetanol;
o (c) una mezcla de (a) y (b);

250 gramos de alcohol etílico.

H2D 3.0-001

[0122] La mezcla es adecuada para su uso en quemadores de aceite.

[0123] Ejemplo 5. Combustible para uso en quemadores de aceite modificados

[0124] Se prepara una mezcla combustible a partir de los siguientes componentes:

1100 gramos de aceite;

900 gramos de agua;

375 gramos de alcohol etílico;

30 gramos de (a) aceite de ricino hidrogenado; o
(b) cetanol.

[0125] La mezcla es adecuada para su uso en quemadores de aceite modificados.

[0126] Ejemplo 6.

[0127] Las mezclas de combustible de la presente invención se prepararon como sigue: el agua y el etanol se mezclaron primero entre sí. El aceite vegetal luego se agregó lentamente a la mezcla de alcohol-agua con agitación y finalmente se añade el emulsificante o agente tensioactivo a la mezcla que contiene el aceite. Para la composición en donde se usa un mejorador de cetano, dicho componente se añade a la mezcla al final. Las mezclas se prepararon todas a temperatura aproximadamente ambiente o temperatura ambiente, 22 °C. Las correspondientes mezclas se prepararon mediante equipo de mezclado ultrasónico, en donde el equipo es particularmente ventajoso para preparar

H2D 3.0-001

emulsiones estables con pequeño tamaño de partícula, por ejemplo menos de aproximadamente 5 micrones en promedio (sistema de homogeneización ultrasónico "Sonolator", Sonic Corp., Conn.). Las composiciones descritas en la presente se pueden usar para preparar dichas emulsiones, también denominadas en la presente como microemulsiones. Las microemulsiones también se pueden preparar a 22 °C y a presiones de aproximadamente 500 psi a aproximadamente 1500 psi, si bien presiones de hasta 5000 psi también produjeron microemulsiones estables. Los componentes y cantidades de combustible se muestran en la siguiente tabla:

H2D 3.0-001

Mezcla de combustibles	Aceite vegetal**	Agua	Etanol	Emulsificante†	Aditivo de cetano*
Biocombustible 1	1200 g 72,95 % en peso	335 g 20,36 % en peso	105 g 6,38 % en peso	HCO: 5 g 0,31 % en peso	
Biocombustible 2	1200 g 80,53 % en peso	225 g 15,11 % en peso	53 g 3,56 % en peso	HCO: 5 g 0,33 % en peso	7 g 0,47 % en peso
Biocombustible 3	900 g 59,40 % en peso	350 g 23,10 % en peso	250 g 16,50 % en peso	Tween: 15 g 1,00 % en peso	

** Aceite de poroto de soja refinado

† HCO = aceite de ricino hidrogenado, 98% puro; Tween 80

* nitrato de 2-etilhexilo

[0128] Las mezclas anteriores se analizaron respecto de diversas propiedades y características de rendimiento en diferentes condiciones de prueba y mediante diversos combustibles estándar como comparación.

[0129] Específicamente, se analizó el biocombustible 3 en un quemador estacionario y se comparó su rendimiento con

gasoil, biodiesel y aceite combustible BTZ y mezcla de emulsión de agua. Las descripciones y propiedades de los combustibles de referencia se pueden hallar en un informe publicado con el título de "*Sperimentazione Combustibili Analisi comparativa di combustibili per uso civile*" (Experimentación de Combustibles. Análisis comparativos de combustibles para uso civil) 5 de diciembre de 2005, por *Stazione Sperimentale per i Combustibili (SSC) y Consorzio Ingengneria per l'Ambiente e lo Sviluppo Sostenibile (IPASS)*; e informado en <http://www.ssc.it/>, incorporado en la presente por referencia. Se analizó el biocombustible 3 mediante una planta térmica experimental que consiste en una caldera de llama inversa Ravasio Model TRM 150 con una capacidad térmica nominal de 175 kW y un quemador Elco Klockner Model EK 3,50 S-2 para aceite combustible. El calor generado se descarga por un intercambiador de calor para medir el rendimiento y los gases de escape también se analizan respecto de las emisiones. Se usaron las siguientes condiciones: temperatura de tanque de combustible de aproximadamente 16 °C; temperatura de calentamiento del quemador aproximadamente 60 °C; presión de atomización, 28 bar; alimentación del combustible, 23 kg/h; energía térmica, 160 kW; oxígeno en exceso en el escape, 6%. El aceite combustible BTZ se mezcló con agua al 13 % en peso y se mezcló con biodiesel (mezcla estándar de

H2D 3.0-001

ésteres metílicos de ácidos grasos) al 20 % en peso. Se informan los resultados de la prueba en la siguiente tabla.

[0130] Resultados de la prueba

Combustible	BTZ	BTZ + Agua	BTZ + Biodiesel	Biocombustible 3
Pruebas*				
PM, mg/Nm ³	21,1	10,0	11,1	13,4
PM ₁₀ , mg/Nm ³	20,9	10,0	11,1	10,8
NO _x , mg/A/m ³	560,4	469,3	543,7	122
CO, mg/Nm ³	10,7	37,7	10,5	138
UHC, mg/Nm ³	<0,4	0,9	<0,4	17,5
Sustancias orgánicas			2	
Formaldehído, µg/Nm ³	20	10	30	6,44
Acetaldehído, pg/Nm ³	20	60	-	1,93
Propionaldehído, pg/Nm ³	-	-	-	0,41
Rendimiento de combustión, %	93,4	94,4	92,8	92

* Abreviaciones y pruebas: PM = total de materia particulada, UNI 13284-1; PM₁₀ = partículas finas, <10µM, EPA 201A; NO_x, óxidos de nitrógeno, UNI 10878; CO, monóxido de carbono, UNI 9969; UHC = hidrocarburos no quemados, UNI

H2D 3.0-001

EN 12619; Orgánicos, método de prueba SSC; rendimiento de combustión o eficiencia de energía, UNI 10389.

En otras pruebas de laboratorio, el biocombustible 3 exhibió un excelente punto de flujo de -42°C (medido de acuerdo con ISO 3016-94) además de viscosidad y menores valores de capacidad de calor (ASTM D 240-02) típicos de la clase de aceites combustibles. Tal como se mostró con anterioridad, el biocombustible 3 también dio por resultado bajo NO_x y otras emisiones. También se observó que el biocombustible 3 exhibe una llama amarillo profundo estable y regular en el quemador. Se observó un aumento de la densidad del combustible recirculado, cuya respuesta probablemente se puede mitigar por ulteriores mejoramientos del tamaño de partícula de la emulsión, además de ajustes de la composición, de acuerdo con los métodos descritos con anterioridad.

[0131] La capacidad de calor y las características de baja temperatura de biocombustible 2 y biocombustible 3 se midieron mediante análisis termogravimétrico estándar (TGA) y la nueva técnica de calorimetría de barrido diferencial modulado (MTDSC). Para TGA se usó una tasa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 100°C , y luego se calienta la muestra en forma isotérmica durante una hora; luego se resume la misma tasa de calentamiento hasta 1000°C , después de lo cual la muestra se degrada exhaustivamente. MTDSC superpone

H2D 3.0-001

una onda de calentamiento sinusoidal ($\pm 0,5$ °C, periodo de 60 s.) en la rampa normalmente lineal (5 °C/min.); intervalo de temperatura -20 °C a +250 °C en atmósfera inerte de nitrógeno. Las pruebas de calentamiento reflejaron la estabilidad del emulsificante dado que los solventes y el agua se evaporan a 100 °C. La prueba de laboratorio demostró que el biocombustible 1 era estable hasta 200 °C mientras que el biocombustible 2 era estable hasta aproximadamente 165 °C. La capacidad de calor ($J/g \cdot ^\circ C$) era de aproximadamente 1,6 para el biocombustible 1 y aproximadamente 1,8 para el biocombustible 2, similar al de gasoil. Además, ambos biocombustible 1 y biocombustible 2 no exhibieron efectos térmicos o congelamiento a -20 °C.

[0132] Otras pruebas se condujeron en el "Centro Universitario di Ricerca per lo Sviluppo sostenibile" cerca de Roma, Italia (Centro Universitario para la Investigación y el Desarrollo Sustentable, CIRPS). Se analizaron el biocombustible 1 y el biocombustible 2 se analizaron y se compararon con el combustible diesel tradicional para el rendimiento de energía y las emisiones con dos motores de automóviles diferentes, Fiat Multipla 1,9 jtd (motores de riel común) y Fiat Punto 1,7 td (motor aspirado, también denominado Fiat Punto TD 70 ELX). Las pruebas de energía se realizaron con un dinamómetro, Cartec LPS 2510, con los siguientes resultados:

H2D 3.0-001

Prueba	Tipo de combustible	Vehículo	Energía (kW)	Torque (Nm)
1	Diesel	Multipla	84,3	215
2	Biocombustible 1	"	71,7	160
3	Biocombustible 2	"	81,5	209
4	Diesel	Punto	47,7	123
5	Biocombustible 1	"	42,5	117
6	Biocombustible 2	"	45,8	127

Comparado con el diesel tradicional, en el Fiat Multipla la energía disminuyó aproximadamente el 3% con el biocombustible 1 y aproximadamente 15% con el biocombustible 2. En el Fiat Punto, la energía disminuyó aproximadamente 4% con biocombustible 2 y aproximadamente 11% con biocombustible 1 comparado con el diesel tradicional. Sin embargo, también se informó que cuando se compara el tradicional biodiesel con el diesel tradicional, la energía disminuye aproximadamente 11%. (Energy Information Administration, www.eia.doe.gov/oiaf/analysispaper/biodiesel).

[0133] Se condujeron pruebas de emisiones con biocombustible 2 mediante los mismos vehículos de acuerdo con los diversos estándares y criterios de UNICHIM 422, 467 y 494 métodos; regulación UNI 10169; y DM 25/08/00 para mediciones de óxido de azufre y de nitrógeno. Los resultados de las pruebas se resumen en la siguiente tabla:

H2D 3.0-001

Auto/ Combustible	Temp. °C	O2 %	CO ppm	SOx ppm	NOx ppm	Total De carbono disper- sado Mg/Nm3	Escala de Bacha- rach de índice de humo*
Fiat Multipla							
Diesel	62	20, 6	147	51, 1	35	160,3	6
Biocombusti- ble 2	62,5	20, 6	123	<1	1	105,7	4
Fiat Punto							
Diesel	57	18, 4	330	57	36	157	6
Biocombusti- ble 2	54,3	18, 4	313	<1	33	117	4

* Los valores más bajos indican mejor rendimiento

Los resultados de estas pruebas indican buen rendimiento para biocombustible 2 comparado con combustible diesel tradicional.

[0134] Ejemplo 7

[0135] Una composición de la presente invención, referida como composición biocombustible, que tiene

H2D 3.0-001

componentes que proveen una composición particularmente útil en quemadores y calderas estacionarias; por ejemplo, los quemadores usados para generar calor y energía. Los componentes se muestran en la siguiente tabla:

Biocombustible 7A Componente	cantidad, en gramos	Cantidad, en peso %	Rango útil, en peso %
Aceite vegetal	900	63,649	55-70
Agua	300	21,216	15-30
Alcohol etilico, 95%	200	14,144	5-20
Emulsificante*	14	0,990	0,1-5
Total	1414	100,000	100,000

* Polioxietileno(20) monooleato de sorbitano (Tween 80)

[0136] La composición representada por biocombustible 7A fue evaluada en varias pruebas estándar de combustible. Las pruebas y los resultados se resumen en la siguiente tabla:

H2D 3.0-001

Prueba	Método	Resultado
Gravedad API @60°F	ASTM D4052	21,04 Deg. API
Azufre	ASTM D4294	0,0206 % en peso
Punto flash	ASTM D93A	72°F
Sedimento & Agua	ASTM D1796	0,05% en vol.
Viscosidad, Kin@100°F	ASTM D445	22,93 cSt
Residuo de carbón en el 10% inferior	ASTM D4530	<0,05 % en peso
Cenizas Sulfatadas	ASTM D874	<0,001 % en peso
Hidrógeno	ASTM D5291	12,27 % en peso
Corrosión de cobre	ASTM D130	Calificación 1a
Acidez total	ASTM D664	0,040 mg KOH/g
Estabilidad (BS&W)	ASTM D96	<0,1%
Gravedad específica @60°F/60°F	AOCS Cc 10a-25	0,9341
Calorimetría de bomba	ASTM D240	11,900 BTU/lb
Fósforo	ASTM D1091	3,4 ppm
Azufre	ASTM D129	18 ppm
Punto de turbidez (punto gel)	EN ISO 6245	-28°F
Potasio	EPA 258,1	<0,1 ppm
Sodio	EPA 273,1	<0,1 ppm
Calcio	EPA 215,1	3,6 ppm

H2D 3.0-001

BTU/gal*		92,600
----------	--	--------

* Calculado a partir de datos de densidad y de calorimetría de bomba

[0137] Otra composición biocombustible particularmente útil en vehículos, por ejemplo, automóviles, camiones, equipos agrícolas, etc., con preferencia tienen motores diesel o motores adecuados para quemar combustible diesel o su equivalente, también se preparó de acuerdo con la siguiente fórmula:

Biocombustible 7B			
Componente	cantidad, en gramos	Cantidad, en peso %	Rango útil
Aceite vegetal	1200	80,53	75-85%
Agua	225	15,11	5-20%
Alcohol etílico, 95%	53	3,56	1-5%
Emulsificante*	5	0,33	0,1-5
Mejorador de cetano**	7	0,47	0,1-1%
Total	1490	100,00	100,00

* mezcla: 50 % en peso Polioxietileno(20) monooleato de sorbitano (Tween 80) + 50 % en peso de monolaureato de sorbitano (Span 20)

** nitrato de 2-etilhexílico

H2D 3.0-001

[0138] Ejemplo 8

[0139] Otra composición biocombustible de la presente invención se preparó como sigue: el agua y el propilenglicol se mezclaron primero entre sí. Pequeñas cantidades del aceite vegetal luego se agregaron lentamente a la mezcla de alcohol-agua con agitación después de cada adición y por último se añadió el emulsificante o agente tensioactivo a la mezcla que contiene el aceite. La mezcla se preparó a aproximadamente temperatura ambiente, 22 °C. Alternativamente se preparó la mezcla mediante equipos de mezclado ultrasónico, también descrito con anterioridad. Sin embargo, mediante dicho equipo es posible agregar todos los ingredientes simultáneamente y aun así obtener una emulsión estable, una microemulsión con pequeño tamaño de partícula, por ejemplo menos de aproximadamente 5 micrones en promedio. Tal como se mostró, la microemulsión también se puede preparar a 22 °C y a presiones de aproximadamente 500 psi a aproximadamente 1500 psi, además de presiones de hasta 5000 psi. La composición combustible del presente ejemplo utilizó componentes que son el resultado de una composición particularmente útil en aplicaciones que requieren un punto flash elevado, comparado con las composiciones identificadas con anterioridad, incluso, sin limitaciones, los usos como motores diesel para vehículos y quemadores. Los componentes del combustible se muestran en la siguiente tabla:

H2D 3.0-001

Biocombustible 8		
Componente	Cantidad, En peso %	Rango útil, En peso %
Aceite vegetal	66	55-75
Agua	23,5	15-30
Propilenglicol	9,5	5-20
Emulsificante*	1	0,1-5
Total	100,000	100,000

* Polioxietileno(20) monooleato de sorbitano (Tween 80)

[0140] La composición representada por Biocombustible 8 se evaluó con diversas pruebas de combustible estándar. Las pruebas y los resultados se resumen en la siguiente tabla:

Prueba	Método	Resol-tado	Unidades
Gravedad API @ 60°F	ASTM D4052	15,7	Deg. API
Azufre	ASTM D4294	0,0202	% en peso
Punto flash	ASTM D93 A	167-205	°F
Sedimento & Agua	ASTM D 1796	1-4	% en vol.
Viscosidad, Kin @ 100°F	ASTM D445	11-52,4	cSt
Residuo de carbono 10% en el fondo	ASTM D4530	<0,05	% en peso
Cenizas sulfatadas	ASTM D 874	<0,001	% en peso
Hidrógeno	ASTM D 5291	12,23	% en peso
Corrosión de cobre	ASTM D130	1a	Rating
Acidez total	ASTM D664	0,039	mg KOH/g

H2D 3.0-001

[0141] Es obvio que el punto flash del biocombustible 8 es significativamente superior al del biocombustible 7A. Además, se pueden preparar las mezclas de hasta el 25 % en peso de biocombustible 8 con combustible diesel tradicional, combustible biodiesel y etanol, y las dos mezclas de combustible se pueden dispersar con facilidad entre sí y son estables, en otras palabras no se separa en fases diferentes.

[0142] Ejemplo 9

[0143] En otro experimento, el agregado de 0,5 % en peso de un mejorador de cetano, nitrato de 2-etilhexilo a la composición de biocombustible 8 produjo una composición de biocombustible estable dentro del alcance de la invención y que exhibía una cantidad aumentada de cetanos.

[0144] Ejemplo 10

[0145] Se prepararon y analizaron otras formulaciones a fin de evaluar la estabilidad de las composiciones de emulsión basadas en aceite vegetal. Las formulaciones se muestran en la siguiente tabla:

H2D 3.0-001

Ejemplo 10			
Componente, % en peso	1	2	3
Aceite vegetal	75,9	80	80
Agua	18,5	4	4
alcohol etílico(95%)	4,5	14	14
Emulsificante(s)*	0,6	1	0,5+0,5
Mejorador de cetano**	0,5	1	1
Total	100,0	100,0	100,0
Estabilidad de la Emulsión % en peso, (ASTM D96)	<0,1	5	Nil

* 10-1 y 10-2: monooleato de polioxietilensorbitano(20) (Tween 80); 10-3: mezcla de Tween 80,y monooleato de sorbitano (Span 80)

** nitrato de 2-etilhexilo

Sobre la base de la cantidad de sedimento que se pudo separar, el ejemplo 10-1 de la tabla anterior se caracteriza como combustible de emulsión estable, mientras que el ejemplo 10-2 se considera inestable. Sin embargo, al utilizar una mezcla de emulsificantes con HLB efectivo de 9,6 $((0,5 \times 14,9) + (0,5 \times 4,3))$ es posible modificar las propiedades de la composición lo suficiente para que se pueda obtener un combustible emulsificado estable.

[0146] Si bien la invención de la presente se describió con referencia a formas de realización particulares, se

H2D 3.0-001

debe entender que estas formas de realización son meramente ilustrativas de los principios y aplicaciones de la presente invención. En consecuencia se debe entender que se pueden hacer numerosas modificaciones a las formas de realización ilustrativas y que se pueden diseñar otras disposiciones sin apartarse del espíritu y el alcance de la presente invención tal como se definió en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición biocombustible CARACTERIZADA PORQUE comprende una emulsión acuosa con:

- (A) una fase continua que comprende aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de al menos un aceite líquido de origen vegetal o animal, o sus mezclas;
- (B) una fase dispersada que contiene agua que comprende aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de agua;
- (C) aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de un compuesto que contiene hidroxilo seleccionado del grupo que consiste en alcoholes monohídrico, dihídrico, trihídrico y polihídrico, siempre que cuanto está presente un alcohol monohídrico también está presente al menos uno de alcohol ter-butílico, al menos un alquilenglicol C2-C4 o una de mezcla de ambos;
- (D) aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de al menos un emulsificante;

en donde la fase dispersada comprende gotitas que contienen agua con un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 20 micrones y en donde todas las cantidades se expresan sobre la base del peso total de la composición.

H2D 3.0-001

2. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADO PORQUE el al menos un emulsificante exhibe un balance hidrofílico-lipofílico, HLB, de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 18.
3. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 2 CARACTERIZADO PORQUE el al menos un emulsificante está seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, monooleato de sorbitano, monoestearato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monolaureato de sorbitano, trioleato de polioxietilensorbitano (20), monooleato de polietilensorbitano (20), monolaureato de polietilensorbitano (20), y sus mezclas.
4. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADO PORQUE además comprende una cantidad efectiva de un aditivo para aumentar la cantidad de cetanos de la composición biocombustible.
5. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 4 CARACTERIZADO PORQUE el aditivo de cetanos está seleccionado del grupo que consiste en peróxidos, nitratos, nitritos, nitrocarbamatos y sus mezclas.
6. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 5 CARACTERIZADO PORQUE el aditivo de cetano está seleccionado del grupo que consiste en alquilo o cicloalquilonitratos sustituidos o no sustituidos, lineales, ramificados o mixtos lineales o ramificados

H2D 3.0-001

con hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, y sus mezclas.

7. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 5 CARACTERIZADO PORQUE el aditivo de cetano está seleccionado del grupo que consiste en peróxidos de dialquilo de la fórmula R_1OOR_2 en donde R_1 y R_2 son grupos alquilo iguales o diferentes con 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono, y sus mezclas.
8. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 5 CARACTERIZADO PORQUE el aditivo de cetano está seleccionado del grupo que consiste en nitrato de 2-etilhexilo, peróxido de butilo diterciario y sus mezclas.
9. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADO PORQUE el compuesto orgánico que contiene hidroxilo incluye al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes C_1 a C_4 de cadena lineal y ramificada, mono y polialquilen C_2 a C_4 glicoles, derivados de mono y polialquilen C_2 a C_4 glicoles siempre que los pesos moleculares de dichos polialquilenglicoles sean adecuados para el uso en las composiciones de combustible, y sus mezclas.
10. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 9 CARACTERIZADO PORQUE el alcohol está seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol,

H2D 3.0-001

triethylenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y sus mezclas.

11. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADO PORQUE además comprende un combustible líquido complementario de baja viscosidad y baja densidad seleccionado del grupo que consiste en solventes hidrocarbonados, diluyente de pinturas, trementina, tintura mineral y sus mezclas.
12. Un método para preparar una composición combustible emulsificada CARACTERIZADO PORQUE comprende:
 - (A) proveer los siguientes componentes en las cantidades basadas en el peso total de la composición:
 - (1) aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de al menos un aceite líquido de origen vegetal o animal o sus mezclas;
 - (2) agua en una cantidad suficiente para producir una fase dispersada que contiene agua que comprende aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de agua;
 - (3) aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de un compuesto orgánico que contiene hidroxilo seleccionado del grupo que consiste en alcoholes monohídricos, dihídricos, trihídricos y

H2D 3.0-001

polihídricos, siempre que cuando está presente un alcohol monohídrico también está presente al menos uno de alcohol ter-butílico, al menos un alquilen C2-C4 glicol o una mezcla de ambos; y

(4) aproximadamente 0,05 % en peso a aproximadamente 10 % en peso de al menos un emulsificante;

(B) mezclar los componentes (A) (1)-(A) (4) entre sí en condiciones de alta desagregación, para así producir una fase dispersada que comprende gotitas que contienen agua con un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 20 micrones.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, CARACTERIZADO PORQUE dicha fase dispersada comprende gotitas que contienen agua con un tamaño promedio de partícula de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 micrones.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, CARACTERIZADO PORQUE el al menos un emulsificante exhibe un balance hidrofílico-lipofílico, HLB, de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 18.

15. El método de acuerdo con la reivindicación 14, CARACTERIZADO PORQUE el al menos un emulsificante está seleccionado del grupo que consiste en copolímeros de

H2D 3.0-001

bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, monooleato de sorbitano, monoestearato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monolaureato de sorbitano, trioleato polioxietilensorbitano (20) trioleato de sorbitano, monooleato de polietilensorbitano (20), monolaureato de polietilensorbitano (20), y sus mezclas.

16. El método de acuerdo con la reivindicación 13 CARACTERIZADO PORQUE también incluye proveer una cantidad efectiva de un aditivo para aumentar la cantidad de cetanos de la composición biocombustible.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 14 CARACTERIZADO PORQUE el aditivo de cetano es seleccionado del grupo que consiste en peróxidos, nitratos, nitritos, nitrocarbamatos y sus mezclas.
18. El método de acuerdo con la reivindicación 12 CARACTERIZADO PORQUE el compuesto orgánico que contiene hidroxilo incluye al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en monoalcoholes C1 a C4 de cadena lineal y ramificada, mono y polialquilen C2 a C4 glicoles, derivados de mono y polialquilen C2 a C4 glicoles, siempre que los pesos moleculares de dichos polialquilenglicoles sean adecuados para el uso en las composiciones de combustible, y sus mezclas.

H2D 3.0-001

19. El método de acuerdo con la reivindicación 12 CARACTERIZADO PORQUE se proveen y mezclan los componentes sustancialmente en forma simultánea.
20. El método de acuerdo con la reivindicación 16 CARACTERIZADO PORQUE el agua se premezcla con los componentes distintos del aceite vegetal para producir una mezcla acuosa y la mezcla acuosa luego se mezcla con el aceite vegetal.
21. El método de acuerdo con la reivindicación 13 CARACTERIZADO PORQUE usa equipo de mezclado generador de gran desagregación.
22. El método de acuerdo con la reivindicación 21 CARACTERIZADO PORQUE se genera gran desagregación mediante equipo de mezclado capaz de generar e introducir energía ultrasónica en la mezcla.
23. El método de acuerdo con la reivindicación 22 CARACTERIZADO PORQUE la cantidad de emulsificante es de aproximadamente 20% a aproximadamente 90% de la cantidad de emulsificante requerida para obtener el tamaño de partícula dispersado en ausencia del uso de energía ultrasónica.
24. Combustible emulsificado de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADO PORQUE el tamaño promedio de partícula de la gotita se selecciona del grupo que consiste en aproximadamente 0,01 a aproximadamente 15 micrones; 0,1 a aproximadamente 10

H2D 3.0-001

micrones; 0,5 a aproximadamente 5 micrones, y sus mezclas.

25. Combustible emulsificado de acuerdo con la reivindicación 24 CARACTERIZADO PORQUE además comprende una cantidad efectiva de un aditivo para aumentar la cantidad de cetanos de la composición biocombustible.
26. Combustible emulsificado de acuerdo con la reivindicación 25 CARACTERIZADO PORQUE el aditivo de cetanos está seleccionado del grupo que consiste en peróxidos, nitratos, nitritos, nitrocarbamatos y sus mezclas.
27. Combustible emulsificado de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADO PORQUE además comprende al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en estabilizadores térmicos, estabilizadores de envejecimiento, antioxidantes, agentes colorantes, tinturas, marcadores, agentes modificadores del olor, inhibidores de óxido, inhibidores de formación de goma, desactivadores de metal, lubricantes de cilindro superior, modificantes de fricción, detergentes, agentes bacteriostáticos, fungicidas, microbiocidas y sus mezclas.
28. El combustible emulsificado de acuerdo con la reivindicación 25 CARACTERIZADO PORQUE el emulsificante está seleccionado del grupo que consiste

H2D 3.0-001

en copolímeros de bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol, polietilenglicol-polipropilenglicol, monooleato de sorbitano, monoestearato de sorbitano, monopalmitato de sorbitano, monolaureato de sorbitano, trioleato polioxietilensorbitano (20) trioleato de sorbitano, monooleato de polietilensorbitano (20), monolaureato de polietilensorbitano (20), y sus mezclas y en donde el alcohol está seleccionado del grupo que consiste en etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y sus mezclas.

29. El combustible emulsificado de acuerdo con la reivindicación 28, CARACTERIZADO PORQUE además comprende un combustible líquido complementario de baja viscosidad y baja densidad seleccionado del grupo que consiste en solventes hidrocarbonados, diluyente de pinturas, trementina, tintura mineral y sus mezclas.
30. La composición biocombustible de acuerdo con la reivindicación 1 CARACTERIZADA PORQUE comprende aceite obtenido de las semillas o frutos de plantas o sus mezclas.
31. El método de acuerdo con la reivindicación 12 CARACTERIZADO PORQUE comprende aceite obtenido de las semillas o frutos de plantas o sus mezclas.

H2D 3.0-001

32. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 2 CARACTERIZADO PORQUE el al menos un emulsificante comprende una mezcla de al menos dos emulsificantes en donde al menos uno de los dos emulsificantes exhibe bajo valor de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 y al menos uno de los dos emulsificantes exhibe un valor elevado de HLB de aproximadamente 6 a aproximadamente 20, siempre que el bajo valor de HLB y el valor elevado de HLB no sean ambos igual a 6.
33. El biocombustible de acuerdo con la reivindicación 32 CARACTERIZADO PORQUE: (I) la suma de (a) el peso de agua y (b) el peso de compuesto orgánico que contiene hidroxilo; dividido por (II) el peso de aceite o grasa vegetal y animal es inferior a aproximadamente 0,25.
34. El método de acuerdo con la reivindicación 14 CARACTERIZADO PORQUE el al menos un emulsificante comprende una mezcla de al menos dos emulsificantes en donde al menos uno de los dos emulsificantes exhibe un bajo valor de HLB de aproximadamente 1 a aproximadamente 6 y al menos uno de los dos emulsificantes exhibe un valor elevado de HLB de aproximadamente 6 a aproximadamente 20, siempre que el bajo valor de HLB y el valor elevado de HLB no sean ambos iguales a 6.
35. El método de acuerdo con la reivindicación 34 CARACTERIZADO PORQUE: (I) la suma de (a) el peso de

H2D 3.0-001

agua y (b) el peso de compuesto orgánico que contiene hidroxilo; dividido por (II) el peso de aceite y grasa vegetal y animal es igual o menos de aproximadamente 0,25.

36. Una mezcla de combustible emulsificado CARACTERIZADA PORQUE es preparada a partir de los siguientes componentes: (A) 1500 partes de aceite o grasa vegetal o animal; y (B) 900 partes de agua; y (C) 400 partes de etanol desnaturalizado al 90 % en peso (180 de prueba); (D) 30 partes de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en (1) aceite de ricino hidrogenado; (2) alcohol cetílico; y (3) una mezcla de (1) y (2); y opcionalmente que además comprende 500 partes de un combustible líquido complementario.
37. Un método para preparar una mezcla combustible emulsificada CARACTERIZADO PORQUE comprende: (I) mezclar (A) 400 partes de etanol desnaturalizado que contiene agua al 90 % en peso (180 de prueba); y, (B) 30 partes de al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en (1) aceite de ricino hidrogenado; (2) alcohol cetílico; y (3) una mezcla de (1) y (2) para formar un aditivo; (II) mezclar el aditivo con el componente (B) 900 partes de agua, para formar una mezcla (II); (III) añadir la mezcla (II) con mezclado concurrente a (D) 1500 parte de aceite o

H2D 3.0-001

RESUMEN

Una composición biocombustible emulsificada que comprende: (A) una fase continua que comprende aproximadamente 50-95 % en peso de al menos un aceite líquido de origen vegetal o animal o sus mezclas; (B) una fase que contiene agua dispersada que comprende aproximadamente 1-50 % en peso de agua; (C) aproximadamente 1-25 % en peso de un compuesto orgánico que contiene hidroxilo seleccionado del grupo que consiste en alcoholes mono-, di-, tri- y polihídricos, siempre que cuando se usa un alcohol monohídrico también esté presente al menos uno de alcohol ter-butílico, al menos un alquilen C2-C4 glicol o una mezcla de ambos; (D) aproximadamente 0,05-10 % en peso de al menos un emulsificante; en donde las gotitas dispersas que contienen agua tienen un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 20 micrones. El biocombustible se prepara a partir de estos componentes por mezclado en condiciones de gran desagregación, con preferencia con energía ultrasónica. El(os) emulsificante(s) con preferencia exhibe(n) un balance hidrofílico-lipofílico de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 18 y el biocombustible incluye un mejorador de cetano y una mezcla de un alcohol y mono o polialquilenglicol.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

PATENTE



MODELO DE UTILIDAD



DISEÑO INDUSTRIAL



ASOCIANTES. RAZÓN SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES

① NEW GENERATION BIOFUELS, INC.
② PTJ BIOENERGY HOLDING LTD.

DOMICILIO

① LAKE MARY, FLORIDA, USA ② NICOSIA, CHIPRE

APODERADO

JUHELENA VILLAMIL J.

TÍTULO

COMPOSICION DE BIOCOMBUSTIBLE Y METODO PARA PRODUCIR UN
BIOCOMBUSTIBLE CLASIFICACION C10/L/1182

EXPEDIENTE No.

FECHA DE SOLICITUD

ROLLO MICROFILM

CERTIFICADO No.

FECHA DE CONCESION

VIGENCIA DESDE

HASTA

PRORROGA

CAMBIO DE NOMBRE

TRASPASO A

INVENTOR (ES)

OTROS



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMATICO

PATENTE DE INVENCION ☐ PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(21) N° de solicitud:	(22) Fecha de solicitud:
(51) Clasificación Internacional: C10L/1/182	
(71) Solicitante(s) NEW GENERATION BIOFUELS, INC. PTC BIOENERGY HOLDING LTD.	
(72) Inventor(es) PETRUCCI, FERDINANDO FESTUCCIA, ANDREA	
(74) Agente: JUZHELENA VILLAMIL J.	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad (32) Fecha (33) Pais
	601795,365 27 ABRIL 2006 USA
(85) Fecha inicio fase nacional:	(87) Publicación internacional:
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT	Fecha: 8 NOVIEMBRE 2007
Fecha de presentación de la solicitud:	No. Publicación: WO 2007/
No. de solicitud PCT/US2007/008955	127059 A2

FIGURA CARACTERISTICA
6 x 6 cm

(54) Titulo: COMPOSICION DE BIOCOMBUSTIBLE Y METODO PARA PRODUCIR UN BIOCOMBUSTIBLE

RESUMEN

- (5) Una composición biocombustible emulsificada que comprende: (A) una fase continua que comprende aproximadamente 50-95 % en peso de al menos un aceite líquido de origen vegetal o animal o sus mezclas; (B) una fase que contiene agua dispersada que comprende aproximadamente 1-50 % en peso de agua; (C) aproximadamente 1-25 % en peso de un compuesto orgánico que contiene hidroxilo seleccionado del grupo que consiste en alcoholes mono-, di-, tri- y polihídricos, siempre que cuando se usa un alcohol monohídrico también esté presente al menos uno de alcohol ter-butílico, al menos un alquilen C2-C4 glicol o una mezcla de ambos; (D) aproximadamente 0,05-10 % en peso de al menos un emulsificante; en donde las gotitas dispersas que contienen agua tienen un tamaño promedio de partícula de menos de aproximadamente 20 micrones. El biocombustible se prepara a partir de estos componentes por mezclado en condiciones de gran desagregación, con preferencia con energía ultrasónica. El(os) emulsificante(s) con preferencia exhibe(n) un balance hidrofílico-lipofílico de aproximadamente 8,5 a aproximadamente 18 y el biocombustible incluye un mejorador de cetano y una mezcla de un alcohol y mono o polialquilenglicol.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 08-114572-00000-0000
Fecha: 2008-10-27 15:58:55 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE I y II Eje: 379 FASE NACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 218



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

☒

MODELO DE UTILIDAD

☐

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente ☒
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☒
- ◆ Descripción de la invención ☒
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes ☒
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☒

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado ☐
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud ☐
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado ☐
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas ☐

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

Claudia M. Nuevo Cortes
Firma Responsable

Fecha _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
VILLAMIL JIMENEZ LUZ HELENA

REFERENCIA	Radicación No.	08 114572
	Solicitud internacional	PCT/US2007/008955
	Fecha inicio fase nacional	27/11/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	Nº 1 4 9 9 1

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
3. Debe aclarar el nombre del solicitante, por cuanto la publicación internacional difiere del petitorio presentado en fase nacional.
4. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

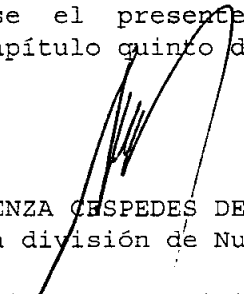
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 8 114572

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 28 NOV. 2008
jfernand.