

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 592**

51 Int. Cl.:

C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.1997 E 03003395 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 1310547**

54 Título: **Carburante para motores diésel de bajo contenido en azufre**

30 Prioridad:

31.07.1996 FR 9609662

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

28.04.2017

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24, Cours Michelet
92800 Puteaux , FR**

72 Inventor/es:

**BERNASCONI, CHRISTIAN;
GERMANAUD, LAURENT;
LAUPIE, JEAN-MICHEL y
MALDONADO, PAUL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 592 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Carburante para motores diésel de bajo contenido en azufre

La presente invención se refiere a un carburante que contiene un aditivo de untuosidad para mejorar las propiedades lubricantes de los carburantes diésel con bajo contenido en azufre.

5 Es bien conocido que los carburantes diésel y los carburantes de aviación deben poseer aptitudes de lubricación para la protección de las bombas, sistemas de inyección y de todas las partes en movimiento con las que estos productos entran en contacto en un motor de combustión interna. Con la voluntad de utilizar productos cada vez más puros y no contaminantes, principalmente desprovistos de azufre, la industria del refinado ha debido perfeccionar cada vez más sus procedimientos de tratamiento de eliminación de los compuestos de azufre. Sin embargo, se ha observado que al perder los compuestos sulfurados se perdían igualmente los compuestos aromáticos y polares a menudo asociados, lo que producía una pérdida del poder lubricante de estos carburantes. Así, por debajo de cierto contenido, la supresión de los compuestos sulfurados en la composición de estos productos favorece muy sensiblemente los fenómenos de desgaste y de ruptura de las piezas en movimiento en las bombas y los sistemas de inyección. Como la reglamentación de numerosos países ha impuesto limitar el contenido superior aceptable en estos compuestos sulfurados en los carburantes a 0,05% en peso para disminuir las emisiones de gases de combustión contaminantes de los coches, camiones o autobuses, principalmente en las aglomeraciones urbanas, es necesario reemplazar estos compuestos lubricantes por otros compuestos no contaminantes con respecto al medio ambiente pero que presenten un poder lubricante suficiente para evitar los riesgos de desgaste.

Para resolver este problema, ya se han propuesto varios tipos de aditivos. Así, se han añadido a los gasóleos aditivos antidesgaste, conocidos como seguros en el campo de los lubricantes, del tipo de ésteres de ácidos grasos y ácidos grasos dímeros no saturados, aminas alifáticas, ésteres de ácidos grasos y de dietanolamina y ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga, tales como los descritos en las patentes US 2.252.889, US 4.185.594, US 4.204.481, US 4.208.190 y US 4.428.182. La mayoría de estos aditivos presenta una poder lubricante suficiente pero a concentraciones mucho mayores, lo que es muy desfavorable económicamente al adquirirlos. Además, los aditivos que contienen ácido dímeros, como los que contienen ácidos trímeros, no pueden ser utilizados en los carburantes que alimentan vehículos en los que el carburante puede estar en contacto con el aceite de lubricación, ya que estos ácidos forman por reacción química depósitos a veces insolubles en el aceite, pero sobre todo incompatibles con los detergentes generalmente utilizados.

La patente US 4.609.376 preconiza la utilización de aditivos antidesgaste obtenidos a partir de ésteres de ácidos mono- y poli-carboxílicos y de alcoholes polihidroxilados en los carburantes que contienen alcoholes en su composición.

La patente US 2.686.713 preconiza la introducción de tall oil hasta 60 ppm en los carburantes diésel con el fin de prevenir la formación de óxido sobre las superficies metálicas en contacto con estos carburantes.

Otra vía elegida es introducir ésteres de aceites vegetales o los propios aceites vegetales en estos carburantes para mejorar su poder lubricante o su untuosidad. Entre estos se encuentran los ésteres derivados de aceites de colza, de lino, de soja, de girasol o los propios aceites (véanse las patentes EP 635.558 y EP 605.857). Uno de los principales inconvenientes de estos ésteres es su bajo poder lubricante a una concentración inferior a 0,5% en peso en los carburantes.

Para mejorar el poder lubricante de los gasóleos, la solicitud de patente WO 95/33805 preconiza la introducción de un aditivo de comportamiento en frío constituido por aditivos nitrogenados que comprenden uno a varios grupos



en el que R¹³ comprende de 12 a 24 átomos de carbono, es lineal, ligeramente ramificado o alicíclico y aromático, pudiendo estar el grupo nitrogenado unido por CO o CO₂ y formar carboxilatos de aminas o amidas.

El documento FR-A-1388295 describe un procedimiento de incorporación de sólidos en un líquido, así como los líquidos obtenidos de esta forma. El producto combustible según este documento comprende una cantidad de sólidos principalmente de 40 a 85%. Esta tasa elevada se obtiene mediante un agente dispersante que puede ser un ácido (por ejemplo, taleno en una cantidad entre 0,1% y 15% en peso).

La presente invención pretende resolver los problemas encontrados con los aditivos propuestos por la técnica anterior, es decir mejorar el poder lubricante de los carburantes desulfurados y desaromatizados, permaneciendo a la vez compatibles con los otros aditivos, principalmente los detergentes, y los aceites lubricantes, principalmente no formando depósitos y disminuyendo el coste principalmente por un menor contenido en aditivo, netamente inferior a 0,5%.

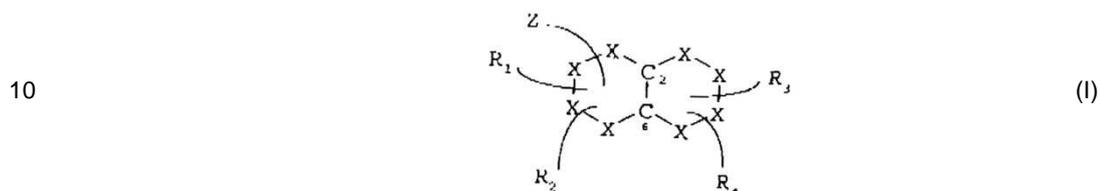
La presente invención tiene como objetivo un carburante para motor diésel, con un contenido en azufre inferior a 500 ppm que consiste

en un gasóleo que comprende al menos un destilado medio producto de un corte de destilación directa del petróleo bruto, de temperaturas comprendidas entre 150 y 400°C, y

en 50 a 1.000 ppm de un aditivo de untuosidad que contiene ácidos monocarboxílicos y policíclicos,

y eventualmente en al menos un aditivo del grupo de los aditivos añadidos habitualmente en dichos carburantes, tales como los aditivos detergentes, los aditivos que mejoran del índice de cetano, los aditivos desemulsionantes, los aditivos anticorrosión, los aditivos que mejoran el comportamiento en frío y los aditivos modificadores de olor,

- 5 estando constituido dicho aditivo de untuosidad por una combinación de al menos un hidrocarburo alifático monocarboxílico, saturado o insaturado, de cadena lineal comprendida entre 12 y 24 átomos de carbono, y al menos un compuesto hidrocarbonado policíclico de fórmula (I) siguiente:



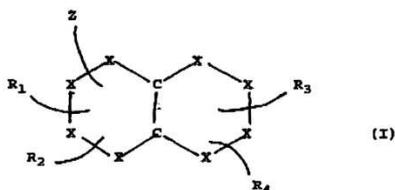
- 15 designando X los átomos de cada ciclo que corresponden a 4 átomos de carbono o 3 átomos de carbono y un heteroátomo, tal como el nitrógeno o el oxígeno, designando R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, bien un átomo de hidrógeno o bien grupos hidrocarbonados, unidos cada uno al menos a un átomo de uno de los dos ciclos, eligiéndose estos grupos hidrocarbonados entre los grupos alquilo constituidos por 1 a 5 átomos de carbono, los grupos arilo, los ciclos hidrocarbonados de 5 a 6 átomos, que contienen eventualmente un heteroátomo tal como el oxígeno o el nitrógeno, estando formado cada ciclo por la unión directa de dos grupos R_i elegidos entre R₁, R₂, R₃ y R₄, eventualmente mediante un heteroátomo, siendo dicho ciclo saturado o insaturado, no sustituido o sustituido con un radical alifático eventualmente olefínico que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y Z se elige entre el grupo constituido por los grupos carboxílicos, carboxilatos de aminas, ésteres y nitrilos;
- 20

- 25 eligiéndose dicho compuesto de fórmula (I) entre el grupo constituido por los ácidos resínicos naturales obtenidos a partir de los residuos de destilación de los aceites naturales extraídos de los árboles resinosos, los carboxilatos de aminas, y los derivados éster y nitrilo de estos ácidos;

estando el hidrocarburo alifático monocarboxílico en forma de ácido, de carboxilato de aminas y/o de ésteres.

- 30 Se ha descubierto que el poder lubricante aportado por el aditivo de untuosidad que contiene dicha combinación es muy superior al previsible por adición de los poderes lubricantes de cada uno de sus componentes tomados separadamente. Este resultado imprevisible traduce el efecto de sinergia de los diferentes compuestos de dicha combinación con respecto a la lubricación.

Según la invención, el compuesto hidrocarbonado policíclico de dicha combinación es un compuesto hidrocarbonado de fórmula (I) siguiente:



- 35 designando X los átomos de cada ciclo que corresponden a 4 átomos de carbono o 3 átomos de carbono y un heteroátomo, tal como el nitrógeno o el oxígeno, designando R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, bien un átomo de hidrógeno o bien grupos hidrocarbonados, unidos cada uno al menos a un átomo de uno de los dos ciclos, eligiéndose estos grupos hidrocarbonados entre los grupos alquilo constituidos por 1 a 5 átomos de carbono, los grupos arilo, los ciclos hidrocarbonados de 5 a 6 átomos, que contienen eventualmente un heteroátomo tal como el oxígeno o el nitrógeno, estando formado cada ciclo por unión directa de dos grupos R_i elegidos entre R₁, R₂, R₃ y R₄, eventualmente mediante un heteroátomo, siendo dicho ciclo saturado o insaturado, no sustituido o sustituido con un radical alifático eventualmente olefínico que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y Z se elige entre el grupo constituido por los grupos carboxílicos, los carboxilatos de aminas, los ésteres y los nitrilos.
- 40

- 45 Según la invención, el compuesto de fórmula (I) se elige entre el grupo constituido por los ácidos resínicos naturales obtenidos a partir de los residuos de destilación de los aceites naturales extraídos de los árboles resinosos, principalmente de las coníferas resinosas, así como los carboxilatos de aminas, los ésteres y los nitrilos de estos ácidos.

Entre los ácidos resínicos, se prefieren el ácido abiético, el ácido dihidroabiético, el ácido tetrahidroabiético, el ácido deshidroabiético, el ácido neoabiético, el ácido pimárico, el ácido levopimárico y el ácido parastrínico y sus derivados.

5 Según la invención, el hidrocarburo alifático monocarboxílico está en forma de ácido, de carboxilato de aminas y de ésteres.

En un modo más detallado de la invención, la combinación comprende de 1 a 50% en peso de al menos un compuesto que corresponde a la fórmula (I), y de 50 a 99% en peso de al menos un ácido monocarboxílico lineal, saturado o insaturado, que comprende de 12 a 24 átomos de carbono, estando presentes estos productos en forma de ácido, de carboxilato de aminas o de ésteres.

10 Por carboxilatos de aminas se entiende los compuestos que resultan de la reacción de estos ácidos con aminas o poliaminas primarias, secundarias y terciarias que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono por cadena y las alquilenaminas y alquilenpoliaminas primarias, secundarias o terciarias que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono. En un modo preferido de la invención, estas sales de amina derivan de aminas elegidas entre el grupo constituido por la etil-2-hexilamina, la N,N-dibutilamina, la etilendiamina, la dietilentriamina y la tetraetilenpentamina.

15 Entre los ésteres, se prefieren los ésteres de alcoholes primarios que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono o también los polialcoholes del grupo constituido por el etilenglicol, el propilenglicol, el glicerol, el trimetilolpropano, el pentaeritritol, la dietanolamina, la trietanolamina y sus derivados.

En la invención, el carburante contiene de 50 a 1.000 ppm de aditivo de untuosidad.

20 Según la presente invención, se puede añadir a dicho carburante al menos un aditivo del grupo de los aditivos habitualmente añadidos a dichos carburantes, tales como los aditivos detergentes, los aditivos que mejoran el índice de cetano, los aditivos desemulsionantes, los aditivos anticorrosión, los aditivos que mejoran el comportamiento en frío, y los aditivos modificadores del olor

Para explicitar las ventajas de la presente invención con respecto a la técnica anterior, a continuación se dan ejemplos a modo ilustrativo pero no limitativo del alcance de la invención reivindicada.

25 **Ejemplo I**

El presente ejemplo describe la elección de aditivos en función de su solubilidad en un gasóleo débilmente sulfurado.

Se diluye cada aditivo de ensayo al 5% en peso en un gasóleo (GO) de 500 ppm de azufre, a temperatura ambiente.

30 Se designa por Y a los aditivos según la invención y por C a los ejemplos comparativos en la tabla I siguiente. Los aditivos Y, consisten por una parte, en una mezcla de una combinación de ácidos grasos que comprende en peso 50 a 55% de ácido oleico, 30 a 40% de ácido linoleico, 3 a 5% de ácido palmítico y 1 a 2% de ácido linolénico y, por otra parte, ácidos resínicos obtenidos por destilación del tall oil, subproductos de fabricación de la pulpa de madera por el procedimiento del sulfato. Para los ejemplos comparativos, C₁ corresponde al ácido oleico puro, C₂ a la colofonia que es una mezcla de ácidos resínicos que corresponden al residuo de destilación de la miera de pino y C₃ es una mezcla de ácidos dímeros obtenidos por dimerización térmica y/o catalítica de ácidos grasos insaturados.

Aditivo	% de ácidos grasos	% de ácidos resínicos	solubilidad en el GO
Y ₁	70	30	soluble
Y ₂	85	15	soluble
Y ₃	98	2	soluble
C ₁	100	0	soluble
C ₂	0	100	muy turbio
C ₃	0	0	Soluble

Se constata según esta tabla que, con excepción de los ácidos resínicos (C₂), todos estos compuestos son muy solubles en el gasóleo.

Ejemplo II

El presente ejemplo estudia el poder lubricante de los aditivos descritos en el ejemplo I.

El poder lubricante de estos aditivos ha sido medido en las condiciones de ensayo HFRR (*High Frequency Reciprocating Rig*) tal como se ha descrito en el artículo SAE 932692 por J. W. Hadley de la universidad de Liverpool.

- 5 El ensayo consiste en imponer conjuntamente a una bola de acero en contacto con una bandeja metálica inmóvil, una presión correspondiente a un peso de 200 g y un desplazamiento alternativo de 1 mm a una frecuencia de 50 Hz. La bola en movimiento es lubricada con la composición que se quiere ensayar. La temperatura se mantiene a 60°C durante toda la duración del ensayo, es decir 75 minutos. El poder lubricante se expresa por el valor medio de los diámetros de la huella de desgaste de la bola sobre la bandeja. Un diámetro de desgaste pequeño (generalmente inferior a 400 µm) indica un buen poder lubricante; por el contrario, un diámetro de desgaste grande (superior a 400 µm) indica un poder tanto más insuficiente cuanto mayor sea el diámetro de desgaste.

10 El poder lubricante de los aditivos se ha medido para un gasóleo idéntico al del ejemplo I, no conteniendo cada muestra ensayada más que 100 ppm de aditivo. Los resultados se dan en la tabla II siguiente.

Tabla II

Muestra	Diámetro de desgaste (µm)
Gasóleo solo (GO)	510
GO + Y ₁	350
GO + Y ₂	385
GO + Y ₃	410
GO + C ₁	440
GO + C ₂	470
GO + C ₃	380

- 15 Esta tabla muestra que los aditivos (Y₁ e Y₂) según la invención tienen un efecto idéntico, si no mejor, que los ácidos dimeros (C₃). Además, se constata que la mezcla de ácidos grasos con ácidos resínicos tiene un poder lubricante mucho mejor que los obtenidos con estos mismos compuestos tomados separadamente, lo que indica una sinergia de estos compuestos entre ellos.

Ejemplo III

- 20 El presente ejemplo estudia la compatibilidad de los aditivos descritos en el ejemplo I con los lubricantes utilizados habitualmente en los motores diésel según el protocolo descrito a continuación.

Se mezclan 70 mL de un aceite de motor de basicidad total igual a 15 mg de KOH por gramo, con 700 mL de gasóleo con 500 ppm de azufre idéntico al del ejemplo I, al que se añaden 35 g de aditivo. Cada mezcla así constituida se coloca en una estufa a 50°C y después se evalúa visualmente la presencia o la ausencia de depósitos, de un precipitado o una turbidez resultante de una incompatibilidad entre los aditivos denominados "de untuosidad", con poder lubricante suficiente, con un lubricante de motor denominado KM2+ comercializado por la sociedad Huiles Renault Diesel.

Los resultados de compatibilidad se recogen en la tabla III siguiente.

Tabla III

Aditivo	Compatibilidad con el lubricante
Y ₁	Ningún depósito – disolución límpida
Y ₂	Ningún depósito – disolución límpida
Y ₃	Ningún depósito – velo muy ligero
C ₁	Turbidez muy ligera después de 48 horas
C ₂	Presencia de algunos insolubles
C ₃	Formación de turbidez desde la adición de GO aditivado

Los aditivos de la invención Y_1 e Y_2 no dan ni depósito, ni turbidez cuando el gasóleo aditivado con 100 ppm se añade al aceite.

Ejemplo IV

5 El presente ejemplo pretende describir aditivos de untuosidad adaptados para ser introducidos en los carburantes según la invención.

Son, por una parte, ésteres obtenidos haciendo reaccionar alcoholes con el aditivo Y_1 del ejemplo I en una mezcla equimolar, mantener esta mezcla a reflujo entre 130 y 150°C a presión atmosférica y después destilar el azeótropo agua/tolueno.

10 Por otra parte, se trata de carboxilatos de amina obtenidos por mezcla simple a temperatura ambiente y a presión atmosférica de Y_1 con una amina o poliamina según la invención, permitiendo así la neutralización de los sitios carboxílicos.

Estos aditivos se introducen en un gasóleo tal como el descrito en el ejemplo II a una concentración de 100 ppm.

La tabla IV presenta a continuación los resultados del ensayo de desgaste descrito en el ejemplo II obtenidos con el gasóleo así dopado para caracterizar su poder lubricante.

15 Tabla IV

Naturaleza del aditivo ($Y_1 + \dots$)	Diámetro de desgaste (μm)
Trietanolamina	365
N,N-dimetiletanolamina	375
Etilenglicol	385
Glicerol	360
Propilenglicol	380
Etil-2-hexanol	385
N,N-dimetil-1,3-propanodiamina	360
Etil-2-hexilamina	370
N,N-dibutilamina	375
Etilendiamina	355

Según estos resultados se confirma que los carburantes dopados con dichos aditivos según la invención tienen un buen poder lubricante.

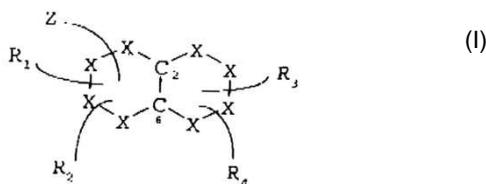
REIVINDICACIONES

1.- Carburante para motor diésel con un contenido en azufre inferior a 500 ppm que consiste

en un gasóleo que comprende al menos un destilado medio producto de un corte de destilación directa del petróleo bruto, de temperaturas comprendidas entre 150 y 400°C, y en 50 a 1.000 ppm de un aditivo de untuosidad que

contiene ácidos monocarboxílicos y policíclicos, y eventualmente en al menos un aditivo del grupo de los aditivos añadidos habitualmente en dichos carburantes, tales como los aditivos detergentes, los aditivos que mejoran del índice de cetano, los aditivos desemulsionantes, los aditivos anticorrosión, los aditivos que mejoran el comportamiento en frío y los aditivos modificadores de olor,

estando constituido dicho aditivo de untuosidad por una combinación de al menos un hidrocarburo alifático monocarboxílico, saturado o insaturado, de cadena lineal comprendida entre 12 y 24 átomos de carbono, y al menos un compuesto hidrocarbonado policíclico de la fórmula (I) siguiente:



designando X los átomos de cada ciclo que corresponden a 4 átomos de carbono o 3 átomos de carbono y un heteroátomo, tal como el nitrógeno o el oxígeno, designando R₁, R₂, R₃ y R₄, idénticos o diferentes, bien un átomo de hidrógeno o bien grupos hidrocarbonados, unidos cada uno al menos a un átomo de uno de los dos ciclos, eligiéndose estos grupos hidrocarbonados entre los grupos alquilo constituidos por 1 a 5 átomos de carbono, los grupos arilo, los ciclos hidrocarbonados de 5 a 6 átomos, que contienen eventualmente un heteroátomo tal como el oxígeno o el nitrógeno, estando formado cada ciclo por la unión directa de dos grupos R_i elegidos entre R₁, R₂, R₃ y R₄, eventualmente mediante un heteroátomo, siendo dicho ciclo saturado o insaturado, no sustituido o sustituido con un radical alifático eventualmente olefínico que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, y Z se elige entre el grupo constituido por los grupos carboxílicos, carboxilatos de aminas, ésteres y nitrilos;

eligiéndose dicho compuesto de fórmula (I) entre el grupo constituido por los ácidos resínicos naturales obtenidos a partir de los residuos de destilación de los aceites naturales extraídos de los árboles resinosos, los carboxilatos de aminas, y los derivados éster y nitrilo de estos ácidos;

estando el hidrocarburo alifático monocarboxílico en forma de ácido, de carboxilato de aminas y/o de ésteres.

2.- Carburante según la reivindicación 1, caracterizado por que en el aditivo de untuosidad, el compuesto de fórmula (I) se elige entre el grupo constituido por los ácidos resínicos naturales obtenidos a partir de los residuos de destilación de los aceites naturales extraídos de las coníferas resinosas, los carboxilatos de aminas y los ésteres y los nitrilos de estos ácidos.

3.- Carburante según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que los ácidos resínicos se eligen entre el grupo constituido por el ácido abiético, el ácido dihidroabiético, el ácido tetrahidroabiético, el ácido deshidroabiético, el ácido neoabiético, el ácido pimárico, el ácido levopimárico, el ácido parastrínico y sus derivados.

4.- Carburante según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende de 1 a 50% en peso de al menos un compuesto que corresponde a la fórmula (I) y de 50 a 99% en peso de al menos un hidrocarburo alifático monocarboxílico lineal, saturado o insaturado, que comprende de 12 a 24 átomos de carbono.

5.- Carburante según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los carboxilatos de aminas resultan de la reacción de estos ácidos con aminas o poliaminas primarias, secundarias y terciarias que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono por cadena y las alquilenaminas y alquilenpoliaminas primarias, secundarias o terciarias que comprenden de 2 a 8 átomos de carbono.

6.- Carburante según la reivindicación 5, caracterizado por que las aminas de las que derivan los carboxilatos de aminas se eligen entre el grupo constituido por la etil-2-hexilamina, la N,N-dibutilamina, la etilendiamina, la dietilentriamina y la tetraetilenpentamina.

7.- Carburante según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que los ésteres resultan de la reacción de estos ácidos con alcoholes del grupo constituido por los alcoholes primarios que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono y los polialcoholes del tipo etilenglicol, propilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dietanolamina y trietanolamina.