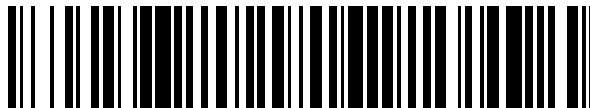


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 178**

51 Int. Cl.:

C10L 1/06 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2009 PCT/IB2009/006114**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2010 WO10004395**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2009 E 09794052 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2017 EP 2303997**

54 Título: **Gasolina para aviación para motores de pistones de aeronaves, su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

30.06.2008 FR 0803654

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

05.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DEMOMENT, PASCALE

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 622 178 T3

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

DESCRIPCIÓN

Gasolina para aviación para motores de pistones de aeronaves, su procedimiento de preparación

Dominio de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de gasolina para aviación (AVGAS) sin plomo y sin compuesto oxigenado, destinada a aeronaves con motores de pistones o alternativos. En particular, la presente invención tiene por objeto una gasolina para aviación sin plomo, con índice de octano MON F2 superior o igual a 91 y que tiene muy buenas características de combustión.

Antecedentes tecnológicos

10 La gasolina para aviación es un producto elaborado con cuidado y sometido a reglamentaciones severas que van a la par con cualquier aplicación aeronáutica. Así, la preparación en la refinería de las gasolinas para aviación se efectúa con bases caracterizadas a la vez por un estrecho intervalo de destilación y elevados índices de octano. Estas bases están constituidas generalmente por alquilatos, reformados y/o cortes de isopentano, utilizándose estos últimos en baja concentración a causa de su elevada volatilidad.

15 Pero previamente a su puesta en el mercado, las gasolinas para aviación deben satisfacer otras características físico-químicas precisas, definidas por especificaciones internacionales. Así, las gasolinas para aviación deben presentar

- ☆ una baja tensión de vapor (inferior a 490 mbar) con el fin de evitar los problemas de vaporización (vapor lock (bloqueo de vapor)) o riesgos acrecentados de escarcha por las bajas temperaturas que se encuentran en altitud;
- 20 ☆ un punto final de destilación inferior a 170°C, para limitar las formaciones de depósitos y sus nefastas consecuencias (pérdidas de potencia, refrigeración deteriorada);
- ☆ una buena resistencia al frío (ausencia de cristales hasta -58°C) para impedir cualquier atasco de los filtros y de las canalizaciones en altitud;
- 25 ☆ un bajo contenido de azufre, actualmente limitado a 0,05% en peso, reuniéndose todas estas características en las normas ASTM D 910-07, en vigor a la fecha de la presente solicitud de la patente de invención.

Las gasolinas para aviación se utilizan en motores que ofrecen buenas características y que funcionan frecuentemente a elevada carga, es decir en condiciones próximas al picado. Por lo tanto, es necesario que este tipo de carburante presente una muy buena resistencia al auto-encendido

30 Para la gasolina para aviación, se determina el índice de octano motor o MON relativo al funcionamiento en una mezcla relativamente pobre (régimen de crucero). Con el fin de garantizar esta exigencia de octano elevado, el refinador procede generalmente en el estadio de fabricación de la gasolina para aviación a la adición de un compuesto orgánico de plomo, y más particularmente de plomo tetraetilo (PTE). Así pues, como para las gasolinas para vehículos terrestres, las autoridades gubernamentales tienden a bajar el contenido de plomo, incluso a suprimir este aditivo por el hecho de su carácter nocivo para el medio ambiente y la salud. Así, primero la disminución, después la eliminación del plomo de la composición de la gasolina para aviación se convierte en un objetivo a alcanzar a corto, después a medio plazo.

40 La utilización de aditivos que reemplazan los compuestos de plomo con objeto de mejorar el índice de octano es bien conocida para las gasolinas de vehículos terrestres, como en las patentes EP 474 342, GB 2 114 596, US 5 032 144 o US 4 647 292. En la medida en que la gasolina para aviación está sujeta a reglamentaciones mucho más severas que la gasolina para vehículos terrestres, por razones de fiabilidad y de seguridad de funcionamiento durante la fase de despegue y en altitud, es evidente no utilizar estos aditivos en la gasolina para aviación, para la cual las restricciones son mucho más duras que las requeridas para las gasolinas para automóviles.

45 En lo que se refiere a la gasolina para aviación, con objeto de reemplazar los aditivos de plomo se han propuesto en la literatura soluciones como, por ejemplo, añadir otros aditivos o componentes tales como aminas aromáticas, por ejemplo, anilina, alquilanilinas, tricarbonil(metilciclopentadienil)manganeso (MMT).

Los documentos EP 540 297 y EP 609 089 proponen añadir tricarbonil(metilciclopentadienil)manganeso (MMT) a la gasolina para avión en sustitución del plomo.

50 En el documento 609 089 se describen gasolinas para aviación sin plomo, a base de alquilatos, a las cuales se añade un éter tal como el ETBE o el MTBE, así como 0,4 a 0,5 g/galón de manganeso en forma de compuestos de tricarbonil(ciclopentadienil)manganeso. El problema de la invención no fue abordado puesto que la gasolina descrita no es una base de tipo AVGAS: esta comprende alquilatos, pero no comprende reformados ni isomeratos.

En el documento EP 697 033 se describe una gasolina sin plomo para aviación constituida por isopentano, alquilato, tolueno, con MON comprendido entre 90 y 93, aditivada con 4 a 20% de una amina aromática para obtener una gasolina con MON superior o igual a 98.

5 El documento EP 910617 describe una mezcla de amina aromática y alquilterciobutiléter y opcionalmente un compuesto de manganeso, que se añade a un alquilato de amplio intervalo de ebullición, que constituye la gasolina para aviación.

En el documento WO 02/22766 se describe una gasolina para aviación, sin plomo, que comprende un compuesto hidrocarbonado que puede ser el triptano asociado al menos a un compuesto hidrocarbonado alifático, saturado, líquido (4 a 10°C) y que comprende, además, un alquiléter (la base así obtenida no es una base AVGAS),

10 Incluso si estos aditivos conducen a un aumento del índice de octano, este aumento resulta a veces insuficiente. Además, la adición de estos aditivos no permite satisfacer siempre las demás exigencias propias de la gasolina para aviación tales como poder calorífico, tensión de vapor y dominio de la destilación.

15 Además, estos diferentes aditivos no son siempre compatibles con el respeto al medio ambiente. Por ejemplo, las aminas aromáticas, ampliamente empleadas para mejorar el índice de octano, están todas ellas clasificadas como sustancias tóxicas en caso de absorción por inhalación o ingestión y sobre todo por la piel. El tricarbonil(metilciclopentadienil)manganeso (MMT), por su parte, está indexado por la EPA como polucionante del aire, pudiendo representar peligros potenciales para el hombre. Los compuestos oxigenados no están autorizados actualmente en las composiciones de gasolina para aviación.

Por ello, se han propuesto otras soluciones técnicas sin aditivo:

20 El documento EP 948 584 propone una gasolina para aviación con MON superior a 98, que contiene al menos 30% en volumen de triptano y/o de 2,2,3-trimetilpentano.

El documento EP 1 359 207 describe una composición de gasolina para automóvil, sin plomo, con MON entre 80 y 98, que contiene de 5 a 25% en volumen de triptano y/o 2,2,3-trimetilpentano, 5 a 15% de olefinas, 15 a 35% de aromáticos y 40 a 65% de parafinas de C4-C12.

25 El documento EP 1 224 247 describe una composición de gasolina sin plomo utilizable especialmente como gasolina para aviación con MON de al menos 80, con RON comprendido entre 90 y 115, que contiene un alcano de C8-C12 con al menos 4 ramificaciones metilo y/o etilo. Preferentemente, la gasolina preferida contiene además triptano y/o 2,2,3-trimetilpentano.

30 Por otra parte, la adición en cantidad importante de compuestos tales como el triptano y/o el 2,2,3-trimetilpentano o alcanos con al menos 4 ramificaciones, que no son muy minoritarias en las bases petroleras habituales procedentes de las refinerías y que requieren no solo costosos procedimientos de separación y purificación para sintetizar estos compuestos, pero que también engendran para el refinador dificultades técnicas suplementarias de almacenamiento y logística de estos compuestos, generan costes superiores a los generalmente obtenidos para formular una gasolina para aviación clásica a partir de una mezcla de bases hidrocarbonadas habitualmente disponibles en las refinerías.

35 El documento WO 04/044106 describe composiciones de gasolinas para aviación sin plomo con MON, que van de 92 a 98 y que contienen 10 a 90% en volumen de al menos un trimetilpentano y al menos una parafina de C4-C5. Un ejemplo de una composición de gasolina con MON 95 según la invención comprende 59% de isooctano, 8% de tolueno, 16% de isopentano, 24% en volumen de alquilato y 16% de una fracción de alquilato distinta de isocianato.

40 El documento DE 197 44 109 describe una composición de gasolina sin plomo para motores de 2 y 4 tiempos, que comprende 70-85% en volumen de isoparafinas de C8, 17-19% en volumen de isoparafinas de C5, 2-4% en volumen de isoparafinas de C6 y preferentemente más de 0,5 % de aromáticos y 0,1% de benceno. Esta referencia no precisa si esta gasolina puede ser conveniente como gasolina para aviación.

El documento WO 00/77130 da a conocer una composición de carburantes para aviación.

45 **Resumen de la invención**

50 Para responder a estas necesidades de una gasolina para aviación de tipo AVGAS sin plomo y sin compuesto oxigenado, la invención apunta por lo tanto a una nueva composición de gasolina para aviación sin plomo destinada a las aeronaves con motores de pistones o alternativos, realizada a partir de bases hidrocarbonadas generalmente disponibles en una refinería de petróleo, que presentan un índice de octano elevado. La invención apunta especialmente a gasolinas para aviación cuyas características de PCI (poder calorífico inferior), de tensión de vapor (TV) y de corte de destilación, respetan las especificaciones elegidas para los grados de gasolinas para aviación descritos en la norma ASTM D910-07, a excepción del contenido de plomo y de las características del motor.

A este efecto, la invención tiene por objeto una composición de gasolina para aviación definida en la reivindicación 1.

La composición de la gasolina para aviación según la invención se puede obtener de manera sencilla y económica a partir de la mezcla de bases hidrocarbonadas habitualmente disponibles en las refinerías.

Esta composición presenta las características siguientes:

un MON (motor octane number) superior o igual a 91, preferentemente superior o igual a 92, e inferior o igual a 95,

5 un RON (research octane number) superior o igual a 95, preferentemente superior o igual a 96, ventajosamente superior o igual a 98, e inferior o igual a 100,

un PCI superior o igual a 43,4, preferentemente superior o igual a 43,5 y, ventajosamente, superior o igual a 43,53 MJ/kg,

una tensión de vapor a 37,8°C que varíe preferentemente entre 38 y 49 kPa, preferentemente entre 38,6 y 48,4 kPa.

10 **Descripción detallada de la invención**

La invención tiene como primer objeto una composición de gasolina para aviación definida en la reivindicación 1.

Esta composición presenta

un MON superior o igual a 91, preferentemente superior o igual a 92, e inferior o igual a 95,

15 un RON superior o igual a 95, preferentemente superior o igual a 96, ventajosamente superior o igual a 98, e inferior o igual a 100,

un PCI superior o igual a 43,4, preferentemente superior o igual a 43,5 y, ventajosamente, superior o igual a 43,53 MJ/kg,

una tensión de vapor a 37,8°C que varía preferentemente entre 38 y 49 kPa, preferentemente entre 38,6 y 48,4 kPa.

20 En el sentido de la presente invención, se entiende por gasolina sin compuesto oxigenado una gasolina para aviación que no contiene un compuesto oxigenado de tipo alcohol, éster o éter, a excepción del isopropanol, utilizable como agente anticongelante en cantidad inferior o igual a 1% en volumen del total de la gasolina.

La composición de gasolina para aviación según la invención comprende

de 14 a 22% en volumen de isopentano,

de 30 a 40% en volumen de isooctano,

25 de 8 a 20% en volumen de aromáticos, de los cuales 4 a 9% en volumen de tolueno.

De manera particularmente ventajosa, la composición de gasolina para aviación según la invención comprende

de 20 a 22% en volumen de isopentano,

de 30 a 32% en volumen de isooctano, preferentemente de 31 a 32%,

de 15 a 18% en volumen de aromáticos, de los cuales preferentemente 7 a 9% en volumen de tolueno.

30 La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de preparación de la composición definida anteriormente.

El procedimiento según la invención consiste en mezclar al menos un corte de isopentano B1, al menos una base de tipo alquilato para aviación B2 y al menos una base de tipo reformado para aviación B3.

Los cortes de isopentano y las bases alquilato para aviación, reformado para aviación son bases hidrocarbonadas fácilmente disponibles en las refinerías.

35 El procedimiento según la invención consiste en mezclar

- 10 a 20% en volumen de al menos un corte de isopentano B1 que es una base ligera, perteneciente a la familia de los hidrocarburos parafínicos constituida esencialmente por isoparafina de C4 y/o C5 y que comprende preferentemente al menos 80% en volumen, ventajosamente al menos 90% en volumen de isoparafinas de C4 o C5. Según un modo de realización preferido, la base B1 comprende al menos 90% en volumen de isopentano y ventajosamente al menos 95%; las bases de isopentano B1 no contienen en general más de 1% en volumen de olefinas; estas bases ligeras parafínicas, pueden provenir, por ejemplo, de las fracciones más ligeras del destilado producido por destilación atmosférica de petróleo bruto y/o proceder de unidades de isomerización de alcanos;
- 40

- 5 • 62 a 88% en volumen de al menos una base de alquilato para aviación B2 constituida esencialmente por isoparafinas que comprenden 6 a 9 átomos de carbono y preferentemente al menos 90% en volumen de isoparafinas que comprenden 6 a 9 átomos de carbono; los alquilatos para aviación comprenden generalmente al menos 95%, preferentemente al menos 98,5% en volumen de isoparafinas, de las cuales al menos 65%, preferentemente al menos 70% y ventajosamente al menos 80% en volumen de isoparafinas de C8; según un modo de realización preferido, las bases alquilato B2 comprenden al menos 45%, preferentemente al menos 48% en volumen de isooctano y ventajosamente al menos 30%, preferentemente al menos 34% en volumen de otras isoparafinas de C8; estas bases alquilato para aviación pueden proceder de diferentes procedimientos de tratamiento de petróleo bruto, generalmente presentes en las refinerías; las bases B2 proceden generalmente del procedimiento de alquilación del isobutano por olefinas ligeras;
- 10 • 1 a 22% en volumen de al menos una base de tipo reformado para aviación B3 constituida esencialmente por (alquil)aromáticos (o simplemente aromáticos); las bases del reformado proceden generalmente del reformado de las gasolinas de destilación directa y del isopentano; los reformados para aviación están constituidos generalmente por un corte hidrocarbonado que contiene al menos 70%, preferentemente al menos 85% en volumen de aromáticos que comprenden tolueno (en general de 35 a 75%, preferentemente 45 a 70% en volumen), alquilaromáticos de C8 (en general de 15 a 50% en peso de etilbenceno y de orto-, meta-, para-xileno) y alquilaromáticos de C9 (en general de 5 a 25% en peso de propilbenceno, metiletilbencenos y trimetilbencenos), los contenidos absolutos y las proporciones relativas de los diferentes componentes pueden variar con los puntos de corte, la naturaleza de la carga enviada al reformado, el tipo de catalizador utilizado y las condiciones operativas del reformado; de manera preferente, las bases de alquilatos para aviación B3 empleadas en el marco de la presente invención contienen menos de 1% en volumen de benceno; además de compuestos aromáticos, las bases de los reformados B3 pueden contener especialmente parafinas, iso- y n-parafinas, presente en general en cantidad inferior o igual a 5% en volumen.

En el sentido de la presente invención, la base Bi está “constituida esencialmente por compuestos..” significa que dichos compuestos... representan al menos 70% del volumen de dicha base Bi.

30 No se saldría del marco de la invención si se añadiese a la mezcla de bases B1, B2 y B3 descritas anteriormente las cantidades necesarias de tolueno y/o de isooctano y/o de isopentano con objeto de ajustar las características de la composición de la gasolina, en particular el MON, el PCI, la tensión de vapor (VT) y el corte de destilación.

35 No se saldría tampoco de la invención añadiendo otras bases procedentes de operaciones clásicas de refinado (por ejemplo de la destilación del petróleo bruto, del craqueado catalítico, del hidrocraqueado, de procedimientos de reformado, de isomerización, de alquilación,...) y/o de los hidrocarburos de síntesis tales como especialmente los obtenidos por oligomerización de olefinas, por síntesis de Fisher-Tropsch, por procedimientos de tipo BTI (biomasa a líquido), CTL (gas a líquido) y/o GTL (gas a líquido) a partir de materiales de origen natural y/o sintético, de origen animal y/o vegetal y/o fósil.

40 Cada base o corte que entra en la composición de la gasolina según la invención, es decir las bases B1 a B3, así como cualquier base adicional eventual, puede haber sido sometida, en su totalidad o en parte, a un tratamiento de desulfuración y/o de desnitrógenación y eventualmente de desaromatización en un estadio cualquiera de su elaboración. Por ejemplo, se pueden utilizar las bases que fueron hidrotratadas en condiciones más o menos severas (que comprenden una hidrosulfuración y/o una saturación de los compuestos aromáticos y olefínicos y/o una hidrosulfuración).

45 La gasolina para aviación según la invención presenta ventajosamente un contenido de azufre (medido según la norma ASTM D1266 o ASTM D2622^o inferior o igual a 500 ppm, preferentemente inferior o igual a 100 ppm, incluso inferior o igual a 50 ppm e incluso, más ventajosamente, inferior o igual a 10 ppm).

50 Con objeto de satisfacer las características fijadas, por ejemplo, por la norma ASTM D 910-07, la gasolina para aviación según la invención puede contener uno o varios aditivos que el experto en la materia sabrá seleccionar fácilmente entre los numerosos aditivos empleados clásicamente en las gasolinas para aviación. Citamos especialmente, pero de forma no limitativa, los aditivos tales como los antioxidantes, los anticongelantes, los aditivos antiestáticos, los inhibidores de corrosión/mejoradores del poder lubricante, los agentes que mejoran las propiedades en frío, los aditivos trazadores, los colorantes, los detergentes y sus mezclas.

55 Estos aditivos se incorporan generalmente a la gasolina en cantidades inferiores a 1000 ppm. En el sentido de la presente invención, si uno o varios de los aditivos empleados e incorporados en la gasolina contiene uno o varios átomos de oxígeno, la gasolina se considerará como “sin compuesto oxigenado” según la definición dada anteriormente. Como ejemplo, se pueden citar los antioxidantes seleccionados entre los fenoles impedidos (tales como el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), el 2,6-di-t-butilfenol y el 2,4-di-metil-6-t-butilfenol) habitualmente empleados en las gasolinas para aviación.

ES 2 622 178 T3

La invención tiene igualmente por objeto la utilización de la composición definida anteriormente como carburante de motor de pistón para aeronave.

Ejemplos

- 5 Se emplean las bases B1 (corte isopentano), B2 (alquilato para aviación) y B3 (reformado para aviación) cuyas composiciones se indican en la Tabla 1 siguiente, las cantidades indicadas se expresan en porcentajes en volumen.

Tabla 1

B1	Isopentano	95
	Parafinas de C4 y C5	99,2
	Olefinas	0,8
B2	Isoparafinas de C8	≤ 85
	Isooctano	45-55
	2,2,3-trimetilpentano	≤ 5
	Isoparafinas de C4, C5, C6, C7 y C8+	≤ 0,15
	Triptano	0,1
	N-parafinas de C4 a C7	0,8
	Aromáticos	-
B3	Aromáticos	94,1
	Benceno	0,06
	Tolueno	49
	Xilenos	29,2
	Iso- y n-parafinas de C4 a C8+	4,6
	Isoparafinas de C8	0,6

Se realizan 5 mezclas de las bases B1 a B3 descritas anteriormente y se mide el MON, RON, PCI, la TV de las 5 mezclas indicadas de A a E.

- 10 Los resultados se reúnen en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2

	A	B	C	D	E
B1 (% en volumen)	17	10	12	20	18
B2 (% en volumen)	64	88	70	62	76
B3 (% en volumen)	19	2	18	18	6
Isooctano (% en volumen)	31,5	43,4	34,5	30,6	37,4
MON – ASTM D2700	92	92,9	92,6	92,1	92,4
RON	98,3	95,6	98,5	97,9	96,3
PCI(MJ/kg)- ASTMD4529	43,47	44,41	43,53	43,56	44,17
TV (kPa)	46,3	43,8	38,9	48,1	48

REIVINDICACIONES

1. Composición de gasolina para aviación (AVGAZ) sin plomo y sin compuesto oxigenado, que comprende:
 - de 14 a 22% en volumen de isopentano (2-metilbutano),
 - de 30 a 40% en volumen de isooctano (2,2,4-trimetilpentano),
 - 5 de 8 a 20% en volumen de aromáticos, de los cuales 4 a 9% en volumen de tolueno, no conteniendo más de 1% de triptano (2,2,3-trimetilbutano) y no más de 4% de 2,2,3-trimetilpentano.
2. Composición de gasolina para aviación según la reivindicación 1, que comprende:
 - de 20 a 22% en volumen de isopentano,
 - de 30 a 32% en volumen de isooctano,
 - 10 de 15 a 18% en volumen de aromáticos, comprendiendo preferentemente de 7 a 9% en volumen de tolueno.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, cuyo contenido de azufre medido según la norma ASTM D1266 o ASTM D2622° es inferior o igual a 500 ppm, preferentemente inferior o igual a 100 ppm, incluso inferior o igual a 50 ppm e incluso más ventajosamente, inferior o igual a 10 ppm.
- 15 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene además uno o varios aditivos tales como antioxidantes, anticongelantes, aditivos antiestáticos, inhibidores de corrosión/mejoradores del poder lubricante, agentes que mejoran las propiedades en frío, aditivos trazadores, colorantes, detergentes y/o sus mezclas.
5. Procedimiento para la preparación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende la mezcla de:
 - 20 • 10 a 20% en volumen de al menos un corte de isopentano B1;
 - 62 a 88% en volumen de al menos una base alquilato para aviación B2 constituida esencialmente por isoparafinas que comprenden 6 a 9 átomos de carbono, preferentemente al menos 90% en volumen de isoparafinas que comprende 6 a 9 átomos de carbono;
 - 25 • 1 a 22% en volumen de al menos una base de tipo reformado para aviación B3 constituida esencialmente por alquilaromáticos o aromáticos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, según la cual además de las bases B1 a B3, se añaden una o varias otras bases o cortes procedentes de operaciones clásicas de refinado y/o hidrocarburos de síntesis tales como especialmente los obtenidos por oligomerización de olefinas, por síntesis de Fisher-Tropsch, por procedimientos de tipo BTL (biomasa a líquido), CTL (gas a líquido) y/o GTL (gas a líquido) a partir de materiales de origen natural y/o sintético, de origen animal y/o vegetal y/o fósil.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, según la cual a la mezcla de bases B1, B2 y B3 y a la o las eventuales otras bases se añade tolueno y/o isooctano y/o isopentano.
8. Utilización de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 4 como carburante para motor de pistón de aeronave.