

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 140**

51 Int. Cl.:

C10L 1/223 (2006.01)

C10L 1/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2010** **PCT/IT2010/000464**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011** **WO11061776**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010** **E 10803648 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** **EP 2504414**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una composición de un índice de octano elevado útil como combustible para un motor de combustión interna**

30 Prioridad:

23.11.2009 IT MI20092049

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

13.07.2017

73 Titular/es:

CHIMEC S.P.A. (100.0%)
Via delle Ande 19
00144 Roma, IT

72 Inventor/es:

BERRA ALESSANDRA;
BUCCOLINI, MARCO y
FERRANTE, GENNARO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 624 140 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

Procedimiento para la producción de una composición de un índice de octano elevado útil como combustible para un motor de combustión interna.

La presente invención se refiere a un procedimiento para obtener, mediante el aumento del índice de octano, una composición de combustible útil para motores de combustión interna que presenta un índice de octano (RON) de 95 a 105 que comprende la adición a una gasolina base sin plomo y desprovista de compuestos organometálicos que presenta un índice de octano (RON) de 90,1 a 103 de una o más aminas aromáticas seleccionadas de entre el grupo que consiste en 2,4-dialquilanilina, en la que los grupos alquilo de las posiciones 2 y 4 están seleccionados independientemente entre sí de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, siendo preferentemente metilo los dos grupos alquilo de las posiciones 2 y 4.

Las aminas aromáticas están presentes en una cantidad que sea útil para aumentar el índice de octano de la gasolina base por lo menos en 0,2 puntos RON, habitualmente de 0,05% en peso a 5,0% en peso, preferentemente de 0,1% en peso a 5,0% en peso, con respecto a la gasolina base.

La composición de combustible de la presente invención puede utilizarse como gasolina súper (RON = 95) o como gasolina súper plus (RON 98-100), o como un componente de elevado índice de octano para mezclarlo con un componente de inferior calidad de octanaje.

Con respecto al índice de octano (IO), puede determinarse o bien con el procedimiento de "Investigación" (RON) según la norma ASTM D 2701 o la norma ISO 5164, o bien con el procedimiento de "Motor" (MON) según la norma ASTM 2700 o la norma ISO 5163.

El valor del índice de octano mencionado anteriormente es uno de los parámetros más importante para gasolinas, dado que se relaciona con la potencia y con el consumo de combustible del motor alimentado con dicha gasolina. De hecho, una gasolina con un IO elevado permite diseñar motores que presente una eficacia más elevada, generalmente aumentando la relación de compresión.

En años pasados, el octanaje de la gasolina se mejoraba utilizando aditivos, casi todos basados en plomo. A la gasolina súper se le añadía habitualmente un compuesto organometálico basado en plomo, principalmente tetraetilplomo, capaz de lograr un índice de octano de 84-97, de acuerdo con los requerimientos de motores de vehículos actuales.

Las gasolinas actuales, las denominadas gasolinas verdes o sin plomo y las denominadas gasolinas súper plus, pueden alcanzar un índice de octano de 95 y de 98-100 respectivamente, requiriéndose dichos valores por parte de los motores modernos que tienen un alto rendimiento o un consumo reducido de combustible. Estas gasolinas, obtenidas mediante reformulación y/o mediante procedimientos de producción más severos, se caracterizan por un aumento en el contenido de compuestos aromáticos.

En consecuencia, es necesaria la adición de compuestos que contienen oxígeno, habitualmente de origen petroquímico, utilizándose principalmente el metil-t-butil-éter.

No obstante, prescripciones técnicas y medioambientales recientes han introducido, o se están produciendo para introducir, algunas limitaciones a compuestos aromáticos y oxigenados contenidos en la gasolina.

De hecho, la utilización de compuestos aromáticos conlleva muchas desventajas, tales como emisiones muy tóxicas y la excesiva producción de residuos de carbono en la cámara de combustión, sin considerar que el benceno, que es el hidrocarburo aromático más sencillo, es un compuesto carcinógeno bien conocido.

Con respecto a los compuestos oxigenados, presentan un índice de octano elevado, pero el único producto de esta clase comercialmente disponible es metil-t-butil-éter (MTBE).

En cualquier caso, los compuestos oxigenados solo pueden utilizarse dentro de los límites prescritos por las normas para gasolina.

La norma EN 228, que describe los requerimientos para la gasolina utilizada en la Unión Europea, proporciona los límites siguientes para los compuestos oxigenados: metanol < 3%, alcohol isopropílico < 10%, alcohol t-butilílico < 10%, éteres que tienen 5 o más átomos de carbono < 15%, otros compuestos oxigenados < 10%; además se requiere otro límite para compuestos oxigenados relacionado con el contenido máximo de oxígeno permitido, es decir, el 2,7%.

El MTBE, al ser el compuesto oxigenado utilizado principalmente, en consecuencia, presenta un límite máximo del 15%, pero en algunos países este límite se reduce al 10%. Además, algunos países, como por ejemplo Estados Unidos y los países escandinavos, están considerando la posibilidad de prohibir, o han prohibido ya, el uso de

MTBE, ya que se considera un contaminante potencial de lechos acuáticos.

Además, en los últimos años se han introducido otras restricciones para la gasolina sin plomo, una de ellas relacionada con el contenido de hidrocarburos olefinicos. Se considera que estos provocan la emisión de hidrocarburos de escape particularmente reactivos que pueden producir, una vez introducidos en la atmósfera, compuestos perjudiciales tanto para la salud humana como para el medio ambiente. En consecuencia, en Europa el contenido máximo de estos hidrocarburos olefinicos es actualmente inferior al 18% con respecto a la gasolina.

Otros límites vinculantes, que están prescritos, en general, en las normas existentes, que hacen referencia a la composición de la gasolina, son los relacionados con la volatilidad (presión de vapor y algunos valores de la curva de destilación).

Las prescripciones más recientes derivan, por lo tanto, de la necesidad medioambiental de reducir las denominadas pérdidas por evaporación, que provocan la introducción en la atmósfera de cantidades sustanciales de sustancias orgánicas volátiles (COV). Obviamente, dicha prescripción se refiere, en particular, a gasolina distribuida en la temporada de verano y en las zonas más cálidas.

Finalmente, entre los elementos que pueden determinar la composición de la gasolina, se debe mencionar que los índices RON y MON deben equilibrarse de una forma apropiada, con el fin de asegurar una operación adecuada y correcta de los motores en cualesquiera condiciones, es decir, a velocidad baja y a carga baja, así como a velocidad alta y a carga alta.

La combinación de los dos tipos de medidas del IO muestra de la mejor forma el comportamiento en carretera de la gasolina cuando se utiliza en motores reales.

La diferencia entre el RON y el MON se denomina "sensibilidad", precisamente por indicar la sensibilidad de la gasolina para oponerse al fenómeno del golpeteo debido a condiciones de operación más severas. Actualmente se prescribe, en general, una sensibilidad ($\Delta\text{RON} - \Delta\text{MON}$) de 10 puntos para todas las gasolinas.

La necesidad de reformular la gasolina deriva no únicamente del cambio en los requerimientos prescritos en las normas, sino también de la evolución de los motores. Después de la eliminación del plomo de la gasolina, se ha aceptado una reducción limitada ya generaliza de las relaciones de compresión, en particular en Europa, con el fin de permitir la utilización de gasolina que presente 95 de IO, por lo que respecta al RON, inferior a la gasolina basada en plomo que presenta un valor del RON de 97 o 98.

El motivo para ello ha sido la necesidad de producir gasolina que permita minimizar el consumo total de refinería con respecto a la producción de gasolina, y el consumo de combustible de los vehículos.

No obstante, más recientemente, los requerimientos de octanaje de motores de vehículos han comenzado a aumentar de nuevo. Esto es esencialmente debido a la introducción de sistemas electrónicos de gestión del motor, los denominados sistemas electrónicos de control, que permiten extender el uso del sensor de golpeteo a esencialmente todos los vehículos nuevos. En el caso de que un vehículo de motor se alimente con una gasolina que presente un valor de IO inferior al requerimiento de octanaje del motor, este dispositivo detecta cualquier problema de golpeteo incipiente y transmite una señal a la unidad electrónica de control, que instantáneamente reduce el avance del encendido para las condiciones de funcionamiento, y evita que la combustión continúe en condiciones de golpeteo.

La disponibilidad de estos dispositivos permite optimizar las condiciones de ajuste del motor con respecto al uso de gasolina con un índice de octano elevado, habitualmente con un RON de 98-100, lo que asegura rendimientos elevados y consumos bajos, y que permite al mismo tiempo que los vehículos de motor funcionen de una forma aceptable incluso cuando se alimentan con gasolina que presente un IO inferior al óptimo. Evidentemente, en ese caso la potencia de salida será inferior y el consumo superior con respecto a las condiciones óptimas de funcionamiento.

Un motivo adicional permite prever una tendencia a aumentar el índice de octano.

Este motivo deriva de la necesidad de reducir incluso más las emisiones de dióxido de carbono, con el fin de reducir el sobrecalentamiento, bien conocido, de la atmósfera. De hecho, en algunos países, por ejemplo en la Unión Europea, los fabricantes de motores están cada vez más restringidos a límites de emisión máximos de esta sustancia.

Bajo esta perspectiva, se diseñarán motores con relaciones de compresión más elevadas, para reducir significativamente el consumo de combustible, evidentemente en el caso de que se alimenten con una gasolina que tenga un IO correcto.

Como es bien conocido, la necesidad de reducir las emisiones contaminantes del motor no se refiere solamente al

dióxido de carbono. De hecho, para otros contaminantes tales como óxido de carbono, hidrocarburos no quemados y óxidos de nitrógeno, esta necesidad data de mucho antes. Por lo tanto, los motores se han equipado progresivamente con dispositivos de control de la emisión incluso más sofisticados y sistemas de alimentación incluso más complejos, que deben mantenerse desprovistos de coquización y sin estar contaminados por ningún producto de degradación del combustible, con el fin de que operen constantemente con la eficacia máxima.

La evolución con respecto a las características de la gasolina y de los motores ha provocado la necesidad aumentada en las refinerías de adaptar la composición del combustible. Los cambios que habitualmente se han llevado a cabo dan como resultado una gasolina actual muy diferente de la anterior, en particular con respecto al periodo en el que se utilizaban aditivos basados en plomo que mejoraban el valor del IO. Además, la gasolina actual es muy diferente también de la primera gasolina sin plomo. Por ejemplo, como se ha mencionado anteriormente, los requerimientos sobre el IO promedio han aumentado desde el valor de 95, debido a la demanda progresivamente mayor de gasolina con un IO elevado que presente un RON de 98 o 100.

Partiendo de lo que se ha ilustrado anteriormente, el problema que se debe resolver es cómo preparar una gasolina con un índice de octano elevado desprovista de plomo u otros compuestos organometálicos, que presente un contenido bajo de compuestos aromáticos, de éter y olefínicos, que pueda satisfacer la norma EN 228, que describe las características de la gasolina en la Unión Europea, u otras normas similares que se aplican habitualmente en los países tecnológicamente más progresistas. La presente invención proporciona una solución a los problemas descritos anteriormente.

Las aminas aromáticas se describen en muchas solicitudes de patente como aditivos que pueden aumentar el índice de octano de gasolina basada en plomo y gasolina sin plomo.

El documento JP 49 037905 (09-04-1974) divulga una composición de gasolina con una estabilidad térmica y frente a la luz elevada preparada mediante la adición de 2-mercaptobencimidazol y alquilfenoles a una gasolina que contiene aminas aromáticas con un índice de octano mejorado. Un ejemplo describe la utilización de 2,4-xilideno (2,4-dimetilanilina) al 1,0% como amina aromática.

El ejemplo 7 del documento DE 505 928 (27-08-1930) divulga la utilización de difenilnitrosamina (N-nitrosodifenilamina) al 0,5% como agente antigolpeteo (es decir, un mejorador del octanaje) en gasolina.

Brown J.E. et al. divulga una composición de combustible sin plomo desprovista de compuestos organometálicos con un combustible base que presenta un índice de octano de investigación (RON) de aproximadamente 77 al que se le añade 2,4-dimetil-anilina (Fig. 3) o N-nitrosodifenilamina (ta. 1) con el fin de aumentar el RON.

La patente US nº 5.470.358 (28-11-1995) divulga anilinas sustituidas con 1 a 3 grupos alquilo C1-C5, es decir, mono-, di- o tri-alquilanilinas, útiles para aumentar el índice de octano de un combustible base que presente un índice de octano original superior a 90,1 sin o con MTBE en más de 1,0 puntos.

Se ha descubierto actualmente que ciertas diaminas son muy eficaces para aumentar el índice de octano de gasolina sin plomo, de un modo inesperado, en comparación con aminas aromáticas estructuralmente similares. Así, la presente invención se refiere a un procedimiento para obtener, mediante el aumento del índice de octano (RON), una composición de combustible útil para motores de combustión interna que presente un índice de octano (RON) de 95 a 105 que comprende la adición a una gasolina base sin plomo y desprovista de compuestos organometálicos que presente un índice de octano (RON) de 90,1 a 103 de una o más aminas aromáticas seleccionadas de entre el grupo que consiste en 2,4-dialquilanilina, en la que los grupos alquilo de las posiciones 2 y 4 están seleccionados independientemente entre sí del grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, siendo preferentemente ambos grupos metilo.

Los motores de explosión son conocidos asimismo como motores de combustión interna y de ignición controlada. En cualquier caso, la presente invención se refiere a motores que funcionan según el ciclo de Otto.

Las aminas aromáticas están presentes en una cantidad útil para aumentar el índice de octano en por lo menos 0,2 puntos RON, habitualmente en una cantidad de 0,05% en peso a 5% en peso de la gasolina base, más preferentemente de 0,1 a 5,0% en peso.

La cantidad de la amina aromática estará relacionada con el valor de RON presente en la composición final, considerando el valor de RON de la gasolina base. En consecuencia una cantidad grande de aminas aromáticas tiene como consecuencia un aumento grande del valor de RON.

La composición del combustible para motores de combustión interna de la presente invención puede utilizarse o bien como gasolina súper (RON = 95) o bien como gasolina súper plus (RON = 98-100) o como una fracción de octanaje elevado que puede utilizarse para mezclarla con una o más fracciones que presentan un valor de RON más reducido.

Las aminas aromáticas mencionadas anteriormente no dañan los dispositivos antiemisión de los motores de combustión interna modernos.

5 Con respecto a la gasolina base, consiste en una o más fracciones de hidrocarburos obtenidas por medio de diferentes procedimientos de refinado del petróleo o mediante la primera destilación del petróleo.

10 Algunos ejemplos típicos, pero no limitativos, de estas gasolinas son las gasolinas modernas sin plomo, que presentan un RON de 90,1 a 97,9 y un MON de 80 a 88, que se van a utilizar en la mayor parte de los motores recientes gestionados por un sistema electrónico (por ejemplo los que presentan un control de la emisión denominado Euro III, Euro IV y Euro V).

Habitualmente las gasolinas base se obtienen mezclando de una manera apropiada diferentes fracciones de hidrocarburos derivadas de plantas de refinería, teniendo en cuenta su configuración.

15 Los ejemplos típicos de fracciones de hidrocarburos útiles, si se mezclan de una forma apropiada (bien conocida por los expertos en la materia), para producir las gasolinas base de la presente invención son:

Gas butano (que principalmente contiene hidrocarburos que presentan 4 átomos de carbono);

20 Gasolina ligera procedente de la primera destilación (denominada en ocasiones "nafta ligera");

Gasolina isomerizada C5;

25 Gasolina isomerizada C6;

Gasolina reformada (a un grado de intensidad diferente con respecto a las características de la gasolina final);

Gasolina procedente del procedimiento de alquilación;

30 Gasolina ligera procedente del procedimiento de craqueo;

Gasolina procedente de la primera destilación (denominada en ocasiones "nafta virgen" o "nafta de rango completo");

35 Gasolina natural (denominada en ocasiones "condensado"), es decir, hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente, presentes en gas de petróleo producido directamente en el pozo de petróleo.

Además, las gasolinas base de la presente invención pueden comprender asimismo éteres, en particular MTBE.

40 Las gasolinas finales también pueden contener cantidades secundarias de diferentes aditivos, por ejemplo colorantes, agentes antiespumantes, y otros aditivos utilizados en la formulación de la gasolina final. En cualquier caso, las gasolinas finales de la presente invención está de acuerdo con la norma EN 228, que prescribe las características de las gasolinas utilizadas en la Unión Europea.

45 En particular, las gasolinas finales de la presente invención permiten la utilización de gasolina base que comprende ampliamente fracciones de refinería obtenidas en condiciones menos severas, en comparación con las de las gasolinas súper y súper plus actuales. En consecuencia, algunas ventajas serán consecuencia de ello, tales como ahorro de energía, control sencillo de las condiciones del procedimiento, vida promedio de la planta más prolongada.

50 Además, las gasolinas finales de la presente invención presentan la mejora (ver la parte experimental) que consiste en tener una presión de vapor igual o inferior a la presión de vapor de la gasolina base. De hecho, la adición de las aminas aromáticas de la presente invención no tiende a aumentar la presión de vapor (PV) de la gasolina, como sucede, por el contrario, en el caso de la adición de compuestos oxigenados, en particular MTBE, o de cantidades excesivas de fracciones ligeras que presentan un índice de octano elevado.

55 Debe recordarse que la presión de vapor es un patrón técnico y legal de la gasolina y no debe superar valores específicos que varían de un país a otro, en función de los valores de temperatura promedio durante el año.

60 Frecuentemente, el aumento de la PV es de hecho el factor limitante a la adición de compuestos oxigenados o fracciones de petróleo ligero que presentan un índice de octano elevado, representando estos procedimientos las formas de aumentar el índice de octano de la gasolina utilizadas principalmente en la actualidad. Las aminas aromáticas de la presente invención no presentan esta desventaja y su adición, incluso en grandes cantidades, no provoca un aumento de la PV.

65 En la parte experimental (particularmente en las tablas) se presentan varias gasolinas base, que presentan diferentes índices de octano, preparadas mediante el mezclado de diferentes fracciones de hidrocarburos. Debe

indicarse que las composiciones de hidrocarburos que contienen cantidades reducidas de 2,4-dimetilanilina presentan un índice de octano definitivamente superior en comparación con la gasolina base correspondiente.

- 5 La parte experimental muestra incluso que la 2,4-dimetilanilina es mucho más eficaz en comparación con compuestos que presentan una estructura similar, tales como 2,3-dimetilanilina, 2,5-dimetilanilina, o-toluidina, N-metil-2,4-dimetilanilina.

La 2,4-dimetilanilina está clasificada con el número CAS 95-68-1.

- 10 El procedimiento de la presente invención puede llevarse a cabo de una forma muy sencilla, es decir, mezclando directamente la gasolina base con aminas aromáticas, debido a que los dos componentes son muy miscibles en las cantidades utilizadas en la preparación de la gasolina final.

Las gasolinas base se han descrito anteriormente.

- 15 Las aminas aromáticas se añaden en una cantidad que puede aumentar el índice de octano de la gasolina base en por lo menos 0,2 puntos RON, habitualmente en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso con respecto a la gasolina base, habitualmente de 0,1% a 5,0% en peso.

- 20 La cantidad de aminas aromáticas en la gasolina final se relacionará con el valor de RON objetivo partiendo de una gasolina base que tiene un valor de RON dado. En consecuencia, un aumento mayor del valor de RON precisa una cantidad mayor de aminas aromáticas.

- 25 La composición de combustible de la presente invención útil para motores de combustión interna de la presente invención puede utilizarse como gasolina súper (RON = 95) o como gasolina súper plus (RON = 98-100) o como una fracción de octanos elevada que se va a mezclar posteriormente con composiciones que presenten un índice de octano más reducido.

- 30 Los ejemplos experimentales siguientes muestran claramente la eficacia de las aminas de la presente invención para mejorar el índice de octano de diferentes gasolinas base.

Para un mejor entendimiento de la presente invención, se proporcionan los ejemplos siguientes.

Ejemplos

- 35 A una serie de gasolinas, que consistían en componentes reales obtenidos de diferentes plantas de refinería, se les han añadido cantidades diferentes de las aminas aromáticas de la presente invención.

- 40 Las muestras obtenidas se evaluaron realizando mediciones del RON y del MON, según los procedimientos ISO 5164 (ASTM D 2699) e ISO 5163 (ASTM D 2700).

Ejemplo 1

- 45 Una gasolina sin plomo con un índice de octano elevado, que se va a utilizar con motores recientes gestionados por un sistema electrónico, que presenta las características y las composiciones siguientes:

Características de la gasolina		
RON		98,8
MON		88,7
Densidad	kg/m ³	765
Destilación		
% Evap. 70°C	% (v/v)	24
% Evap. 100°C	% (v/v)	65
% Evap. 150°C	% (v/v)	89
Punto final		199
Presión de vapor	kPa	69
Estabilidad de oxidación	minutos	360
Contenido de azufre	mg/kg	7
Contenido de benceno	% (v/v)	0,5
Contenido de oxígeno	% (m/m)	2
Hidrocarburos		
Aromáticos	% (v/v)	32
Olefínicos	% (v/v)	10

Composición (corrientes)

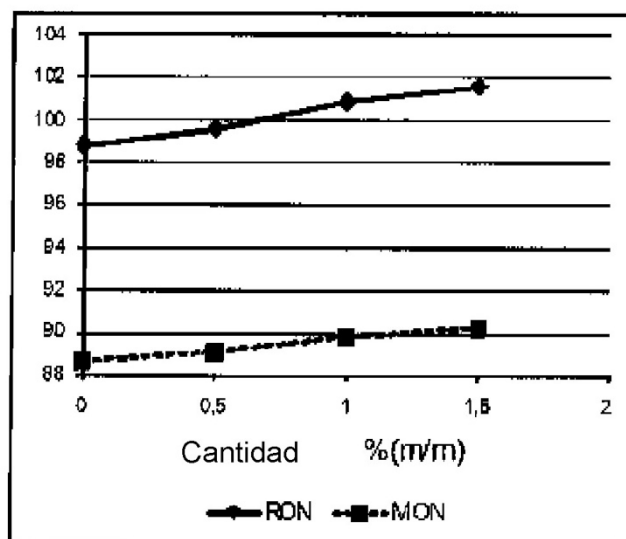
Composición (corrientes)		
Butanos	% (v/v)	3
Reformada	% (v/v)	49
Nafta procedente de craqueo	% (v/v)	27
Alquilada	% (v/v)	10
MTBE	% (v/v)	11

se mezcló con cantidades crecientes de 2,4-dimetil-anilina. Los resultados se presentan en la tabla 1 y en el gráfico 1.

Tabla 1

Respuesta al aditivo		
% de cantidad (m/m)	RON	MON
0	98,8	88,7
0,5	99,6	89,1
1	100,9	89,8
1,5	101,6	90,2

Gráfico 1



Por lo tanto, se ha verificado que la 2,4-dimetilanilina permite aumentar significativamente el índice de octano, tanto con respecto al RON como con respecto al MON, de gasolinas con un índice de octano elevado, también en presencia de una concentración elevada de componentes oxigenados (MTBE).

A partir de los resultados anteriores, se evidencia que una cantidad de 500 ppm de 2,4-dialquilnilina proporciona un aumento del valor del RON de la gasolina final de casi 1 punto RON y, por lo menos, de 0,4 puntos MON.

Una serie de aminas del mismo grupo químico, utilizadas del mismo modo como aditivo para aumentar el índice de octano, no son tan eficaces en comparación con la 2,4-dimetilanilina (ver la tabla 1a).

En particular, la tabla 1a proporciona datos relacionados con cuatro aminas aromáticas estructuralmente similares a la 2,4-dimetilanilina. La adición de estas aminas a la misma gasolina en la misma cantidad (500 ppm) produce un aumento del RON y del MON muy reducido en comparación con la 2,4-dimetilanilina.

Tabla 1a (Compuestos que no pertenecen a la presente invención)

Aminas que no pertenecen a la presente invención	% de cantidad (m/m)	Delta RON	Delta MON
2,3-dimetilanilina	0,5	0,50	0,25
2,5-dimetilanilina	0,5	0,40	0,20
O-toluidina	0,5	0,32	0,15
N-metil-2,4 dimetilnilina	0,5	0,15	0,08

Ejemplo 2

Una gasolina sin plomo con un índice de octano elevado, que se va a utilizar con motores recientes gestionados por un sistema electrónico, que presenta las características y la composición siguientes:

5

Características de la gasolina		
RON		91
MON		82
Densidad	kg/m ³	0,75
Destilación		
% Evap. 70°C	% (v/v)	24
% Evap. 100°C	% (v/v)	60
% Evap. 150°C	% (v/v)	83
Punto final		190
Presión de vapor	kPa	53
Estabilidad de oxidación	minutos	385
Contenido de azufre	mg/kg	7
Contenido de benceno	% (v/v)	0,5
Contenido de oxígeno	% (m/m)	0
Hidrocarburos		
Aromáticos	% (v/v)	38
Olefínicos	% (v/v)	6
Composición (corrientes)		
Isomerizado	% (v/v)	41,5
Reformada	% (v/v)	55,5
Condensado	% (v/v)	3,0

se mezcló con cantidades crecientes de 2,4-dimetilanilina. Los resultados se presentan en la tabla 2 y en el gráfico 2.

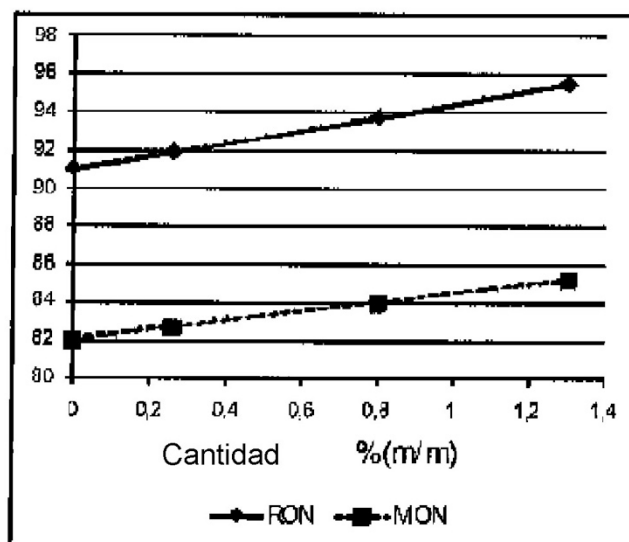
10

Tabla 2

Respuesta al aditivo			
% de cantidad (m/m)	RON	MON	PV (KPa)
0	91	82	53,0
0,26	91,9	82,7	
0,8	93,7	84	51,7
1,3	95,5	85,2	

15

Gráfico 2



Asimismo, la adición a esta gasolina, que presenta un índice de octano no particularmente elevado, de una cantidad del 1% de 2,4-dimetilanilina, permite obtener un aumento del RON de aproximadamente 3 puntos y un aumento del MON de más de 2 puntos. La tabla 2 también proporciona los valores de la presión de vapor (PV) de una gasolina no mezclada y una gasolina mezclada con el 0,8% de 2,4-dimetilanilina. Puede apreciarse que la adición de la amina no tiende a aumentar la PV de la gasolina. Por el contrario, es conocido que la adición de compuestos oxigenados (MTBE) provoca un aumento de la PV.

La presión de vapor se considera un patrón técnico y legal de la gasolina y no debe superar ciertos valores específicos que varían de un país a otro en función de los valores promedio de temperatura durante el año.

Frecuentemente, el aumento de la PV es de hecho el factor limitativo a la adición de compuestos oxigenados, representando éstos la forma utilizada principalmente en la actualidad de aumentar el índice de octano de la gasolina. Las aminas aromáticas de la presente invención no presentan esta desventaja y su adición, incluso en grandes cantidades, no provoca un aumento de la PV.

Ejemplo 3

Una gasolina sin plomo con un índice de octano elevado, que se va a utilizar con motores recientes gestionados por un sistema electrónico, que presenta las características y la composición siguientes:

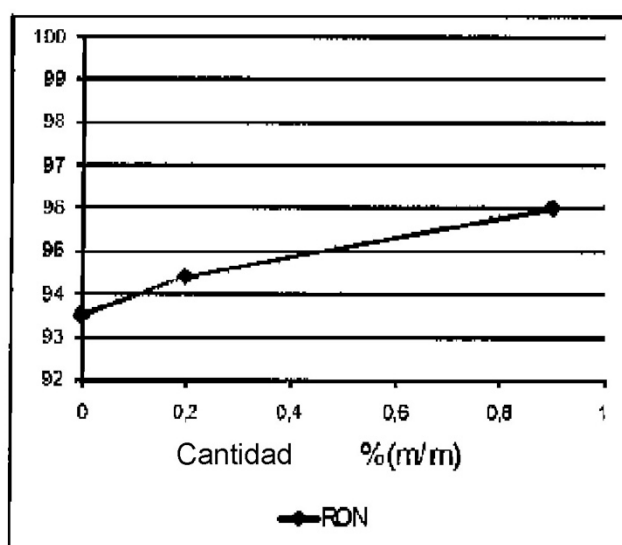
Composición (corrientes)		
Isomerizado	% (v/v)	41,5
Reformada	% (v/v)	55,5
Condensado	% (v/v)	3,0

se mezcla con cantidades crecientes de 2,4-dimetilanilina. Los resultados se presentan en la tabla 3 y en el gráfico 3.

Tabla 3

Respuesta a aditivos		
% de cantidad (m/m)	RON	PV (kPa)
0	93,5	57,3
0,20	94,4	56,3
0,90	96,0	55,0

Gráfico 3



Habitualmente la fracción de hidrocarburos procedente de la planta de isomerización (denominada isomerizado) se utiliza en la planta de refinería con el fin de aumentar el índice de octano de gasolinas sin aumentar el contenido de hidrocarburos aromáticos. No obstante, esta fracción no está siempre disponible en una cantidad necesaria como para asegurar los requerimientos establecidos con respecto al índice de octano.

Los resultados anteriores muestran que una cantidad igual a 0,5% de 2,4-dimetilanilina puede aumentar el valor de RON en 1,5 puntos. Una adición de 1% permite obtener un aumento del RON de aproximadamente 3 puntos. Por lo tanto, la utilización de este aditivo puede ser de ayuda para la planta de refinería, permitiendo no dejar de proporcionar un índice de octano elevado.

Debe apreciarse que la adición de 2,4-dimetilanilina no implica un aumento de la presión de vapor; mejor aún, la presión de vapor se reduce aumentando la concentración del aditivo.

Ejemplo 4

Una gasolina de índice de octano bajo (RON = 69,4), que consiste totalmente en una gasolina de primera destilación denominada "nafta virgen" o "nafta de rango completo", se mezcla con cantidades crecientes de 2,4-dimetilanilina.

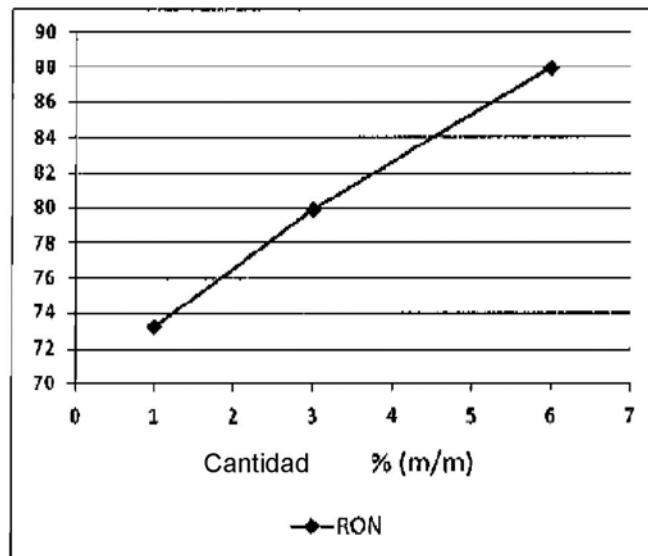
Estas gasolinas contienen casi totalmente hidrocarburos saturados de cadena lineal y, por lo tanto, se caracterizan por un índice de octanos relativamente bajo.

Los resultados se presentan en la tabla 4 y en el gráfico 4.

Tabla 4

Respuesta a aditivos	
% de cantidad (m/m)	RON
1	73,2
3	79,9
6	88

Gráfico 4



Ejemplo 5

Una gasolina con índice de octano reducido que presenta las características y la composición siguientes:

Características de la gasolina		
RON		80
MON		69,5
Densidad	kg/m ³	755
Destilación		
% Evap. 70°C	% (v/v)	8
% Evap. 100°C	% (v/v)	39
% Evap. 150°C	% (v/v)	94
Punto final		178

Características de la gasolina		
Presión de vapor	kPa	30,1
Estabilidad de oxidación	Minutos	
Contenido de azufre	mg/kg	
Contenido de benceno	% (v/v)	
Contenido de oxígeno	% (m/m)	
Hidrocarburos		
Aromáticos	% (v/v)	30
Olefinicos	% (v/v)	1
Composición (corrientes)		
Reformada	% (v/v)	92
Nafta virgen ligera	% (v/v)	8

se mezcla con cantidades crecientes de 2,4-dimetilanilina. Los resultados se presentan en la tabla 5 y en el gráfico 5.

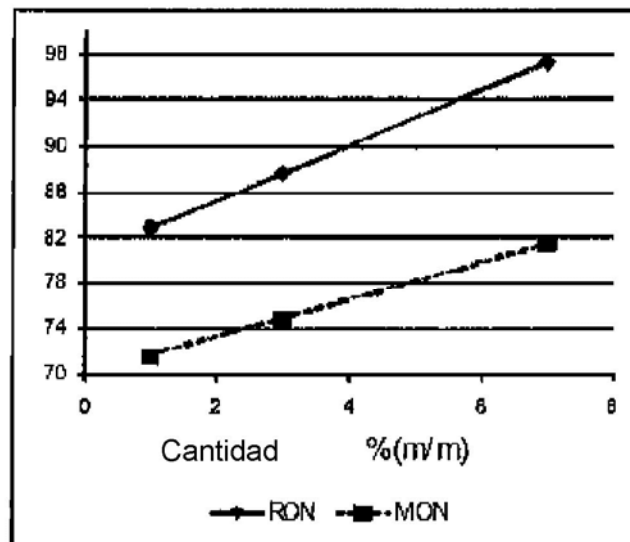
5

Tabla 5

Respuesta al aditivo		
% de cantidad (m/m)	RON	MON
1	82,8	71,6
3	87,6	74,8
7	97,3	81,5

Gráfico 5

10



Ejemplo 6

15

Una gasolina con un índice de octano reducido (RON = 63,0), que consiste completamente en gasolina natural (denominada en ocasiones "condensado", es decir, hidrocarburos líquidos a temperatura ambiente, contenidos en el gas natural directamente extraído de los pozos), se mezcla con cantidades crecientes de 2,4-dimetilanilina.

Asimismo, estas gasolinas consisten casi totalmente en hidrocarburos saturados de cadena lineal y, por lo tanto, se caracterizan por un índice de octano relativamente bajo.

20

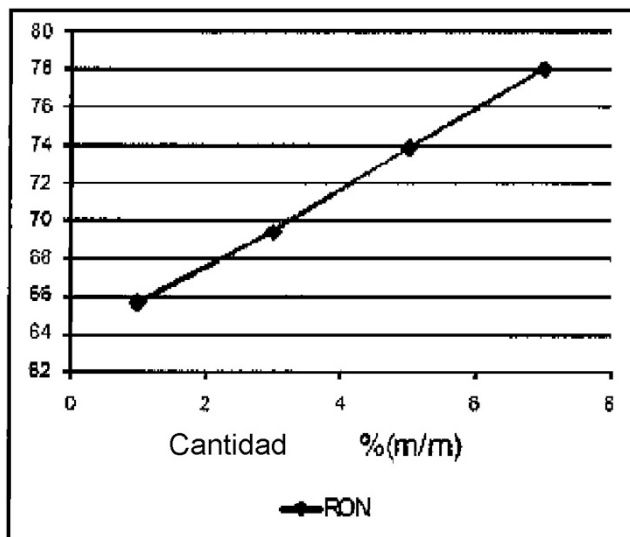
Los resultados se presentan en la tabla 6 y en el gráfico 6.

Tabla 6

Respuesta al aditivo	
% de cantidad (m/m)	RON
1	65,6

Respuesta al aditivo	
% de cantidad (m/m)	RON
3	69,4
5	73,8
7	78

Gráfico 6



5 Como se ha mostrado anteriormente, una adición del aditivo de 5% permite obtener un aumento del RON de aproximadamente 8 puntos.

Se han analizado también diferentes aminas estructuralmente similares a la 2,4-dimetilanilina.

10 La tabla siguiente (Tabla 6A) presenta cuatro aminas estructuralmente similares a la 2,4-dimetilanilina que provocan, cuando se añaden en una cantidad de 5%, un aumento significativamente más reducido del RON y del MON.

Tabla 6A (Aminas que no pertenecen a la presente invención)

Aminas que no pertenecen a la presente invención	Dosificación	Delta
	% (m/m)	RON
2,3-dimetilanilina	5,0	4,8
2,5-dimetilanilina	5,0	4,0
O-toluidina	5,0	3,2
N-metil-2,4 dimetilanilina	5,0	1,5

Ejemplo 7 (Ejemplo de referencia)

20 Se ha evaluado N-nitrosodifenilamina en presencia de gasolinas modernas sin plomo, que se van a utilizar con motores recientes gestionados por un sistema electrónico, que presentan las características siguientes:

Características de la gasolina		
RON		95,9
Densidad	kg/m ³	0,74
Destilación		
% Evap. 75°C	% (v/v)	25
% Evap. 100°C	% (v/v)	65
% Evap. 150°C	% (v/v)	84
Punto final		193
Presión de vapor	kPa	69
Estabilidad de oxidación	min	400
Contenido de azufre	mg/kg	8
Contenido de benceno	% (v/v)	0,5

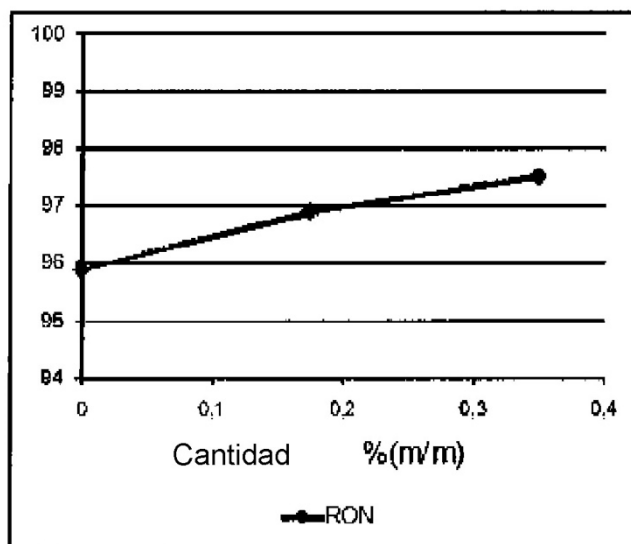
Características de la gasolina		
Contenido de oxígeno	% (m/m)	1,5
Hidrocarburos		
Aromáticos	% (v/v)	35
Olefínicos	% (v/v)	6

En algunos casos esta amina permite un aumento del RON y del MON (Tabla 7 y gráfico 7) mejor que la 2,4-dimetilanilina (eficacia superior).

Tabla 7

Respuesta al aditivo	
% de cantidad (m/m)	RON
0	95,9
0,175	96,9
0,35	97,5

Gráfico 7



Se puede apreciar que después de la adición de una pequeña cantidad de N-nitrosodifenilamina, < justo el 0,33%, el índice de octano de la gasolina aumenta en más de 1,5 puntos.

Utilizando la misma gasolina, la 2,4-dimetilanilina no permite obtener el mismo rendimiento (la adición de 0,5% provoca un aumento del RON inferior a 1 punto).

Ejemplo 8 (Ejemplo de referencia)

Una gasolina sin plomo con un índice de octano elevado, que se va a utilizar con motores recientes gestionados por un sistema electrónico, que presenta las características siguientes:

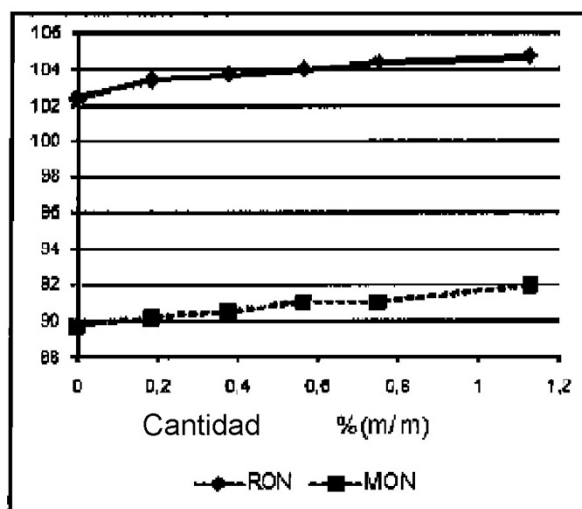
Características de la gasolina		
RON		102,4
MON		89,7
Densidad	kg/m ³	750

se mezcló con cantidades crecientes de N-nitrosodifenilamina. Los resultados se presentan en la tabla 8 y en el gráfico 8.

Tabla 8

Respuesta al aditivo		
% de cantidad (m/m)	RON	MON
0	102,4	89,7
0,185	103,4	90,2
0,375	103,7	90,5
0,5625	104	91,1
0,75	104,4	91,1
1,125	104,7	92

Gráfico 8

**Ejemplo 9** (Ejemplo de referencia)

Una gasolina sin plomo que se va a utilizar con motores recientes gestionados por un sistema electrónico que presenta las características siguientes:

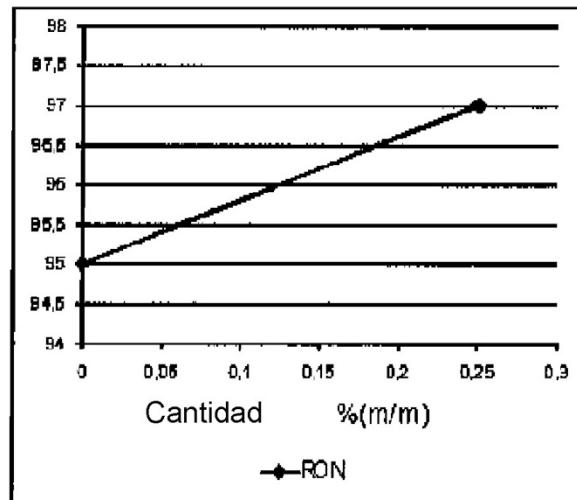
Características de la gasolina		
RON		95
Densidad	kg/m ³	0,73
Destilación		
% Evap. 75°C	% (v/v)	28
% Evap. 100°C	% (v/v)	64
% Evap. 150°C	% (v/v)	80
Punto final		199
Presión de vapor	kPa	70
Estabilidad de oxidación	min	380
Contenido de azufre	mg/kg	6
Contenido de benceno	% (v/v)	8
Contenido de oxígeno	% (m/m)	1,5
Hidrocarburos		
Aromáticos	% (v/v)	30
Olefinicos	% (v/v)	7

se mezcló con cantidades crecientes de N-nitrosodifenilamina. Los resultados se presentan en la tabla 9 y en el gráfico 9.

Tabla 9

Respuesta al aditivo	
% de cantidad (m/m)	RON
0	95
0,25	97

Gráfico 9



REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para obtener una composición de combustible útil para un motor de combustión interna que presenta un índice de octano de 95 a 105 (RON) aumentando el índice de octano (RON) que comprende la adición a una gasolina base sin plomo y desprovista de compuestos organometálicos que presenta un índice de octano (RON) de 90,1 a 103 de una o más aminas aromáticas seleccionadas de entre el grupo que consiste en 2,4-dialquilanilina, en el que los grupos alquilo en las posiciones 2 y 4, independientemente entre sí, son seleccionados de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los grupos alquilo de la 2,4-dialquilanilina son ambos un grupo metilo.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que las aminas aromáticas están presentes en una cantidad de 0,05% en peso a 5,0% en peso con respecto a la gasolina base, preferentemente de 0,1% a 5,0% en peso.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la gasolina base comprende fracciones de hidrocarburos seleccionadas de entre:
Gas butano (que contiene principalmente hidrocarburos que presentan 4 átomos);
Gasolina ligera de la primera destilación (nafta ligera);
Gasolina isomerizada C5;
25 Gasolina isomerizada C6;
Gasolina reformada (a un grado de intensidad diferente con respecto a las características de la gasolina final);
Gasolina del procedimiento de alquilación;
30 Gasolina ligera del procedimiento de craqueo;
Gasolina de la primera destilación (nafta de rango completo);
35 Gasolina natural (condensado).
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la gasolina base contiene éteres, preferentemente MTBE.