

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 389**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/226** (2006.01)

**C10L 1/232** (2006.01)

**C10L 10/12** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2015 PCT/US2015/024605**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2015 WO15157207**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2015 E 15717375 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3129449**

54 Título: **Combustible diésel con características de ignición mejoradas**

30 Prioridad:

**08.04.2014 US 201461976837 P**

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

**06.06.2018**

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH  
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)  
Carel Van Bylandtlaan 30  
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**PRAKASH, ARJUN**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 671 389 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

Combustible diésel con características de ignición mejoradas

Esta presente solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 61/976.837 presentada el 8 de abril de 2014.

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a combustibles diésel que tienen características de ignición mejoradas, más particularmente, a combustibles diésel con números de cetano aumentados.

### **Antecedentes de la invención**

10 El número de cetano de una composición de combustible es una medida de su facilidad para la ignición y la combustión. Con un combustible con un número de cetano menor un motor de ignición por compresión (diésel) tiende a ser más difícil de arrancar y puede funcionar de manera más ruidosa cuando está frío; a la inversa, un combustible con un número de cetano mayor tiende a conferir un arranque en frío más sencillo, a disminuir el ruido del motor, a atenuar el humo blanco ("humo frío") causado por la combustión incompleta.

15 Existe una preferencia general, por lo tanto, de que una composición de combustible diésel tenga un número de cetano alto, una preferencia que se ha vuelto más fuerte al volverse la legislación sobre emisiones cada vez más estricta y al estipular generalmente dichas especificaciones de diésel automotor un número de cetano mínimo. Para este fin, muchas composiciones de combustible diésel contienen mejoradores de la ignición, también conocidos como aditivos aumentadores de cetano o mejoradores / potenciadores de (número de) cetano, para asegurar el cumplimiento de dichas especificaciones y generalmente para mejorar las características de combustión del combustible.

20 Además, la estabilidad térmica es un atributo importante de la calidad del combustible diésel debido a su función como un fluido de transferencia del calor. Una baja estabilidad térmica, por ejemplo, puede resultar en la obstrucción prematura del filtro de combustible.

25 Actualmente, el mejorador de la ignición del combustible diésel usado más comúnmente es nitrato de 2-etilhexilo (2-EHN), que opera acortando el retraso de la ignición de un combustible al que se añade. Sin embargo, el 2-EHN puede tener potencialmente un efecto adverso en la estabilidad térmica de un combustible ya que forma radicales libres en la descomposición a temperaturas relativamente bajas. El 2-EHN empieza a descomponerse a aproximadamente 43 °C a presión atmosférica. Una baja estabilidad térmica también da como resultado un incremento en los productos de reacciones de inestabilidad, tales como gomas, lacas y otras especies insolubles.

30 Estos productos pueden bloquear los filtros del motor y ensuciar los inyectores y válvulas del combustible y, consecuentemente, pueden dar como resultado la pérdida de la eficiencia del motor o control de las emisiones.

El 2-EHN también puede ser difícil de almacenar en forma concentrada ya que tiende a descomponerse y así es propenso a formar mezclas potencialmente explosivas. Además, se ha indicado que el 2-EHN funciona lo más eficazmente en condiciones de motor suaves.

35 Estas desventajas significan que sería deseable generalmente reemplazar el 2-EHN, mientras al mismo tiempo se mantienen unas propiedades de combustión aceptables.

US4723964 describe composiciones de diésel que comprenden compuestos azo-dialquilo como mejorador de cetano.

### **Compendio de la invención**

40 Se ha encontrado ahora que los compuestos diheterociclo diazeno dicarboxamida pueden servir para reducir el retraso de la ignición y/o como mejoradores efectivos del número de cetano en combustibles diésel, mientras son más estables frente a la descomposición que 2-EHN.

De acuerdo con esto, en una realización, se proporciona una composición que comprende un combustible base diésel y al menos una diheterociclo diazeno dicarboxamida.

45 Se ha encontrado que las diheterociclo diazeno dicarboxamidas reducen eficazmente el retraso de la ignición y/o como mejoradores efectivos del número de cetano en combustibles diésel y son adecuadas para uso en los motores modernos.

Otro aspecto más adicional de la invención se refiere a un método para operar un motor de ignición por compresión y/o un vehículo accionado por dicho motor, método que implica introducir en una cámara de combustión del motor una composición de combustible diésel que contiene al menos una diheterociclo diazeno dicarboxamida.

50

**Descripción detallada de los dibujos**

Este dibujo ilustra determinados aspectos de algunas de las realizaciones de la invención y no debería usarse para limitar o definir la invención.

5 La Fig. 1 ilustra el incremento en el número de cetano con la adición de azodicarbonil piperidina, una diheterociclo diazeno dicarboxamida, y lo compara con el incremento en el número de cetano obtenido con la adición de 2-EHN.

La Fig. 2 muestra el perfil de descomposición de 2-EHN y azodicarbonil piperidina, una diheterociclo diazeno dicarboxamida, por análisis termogravimétrico.

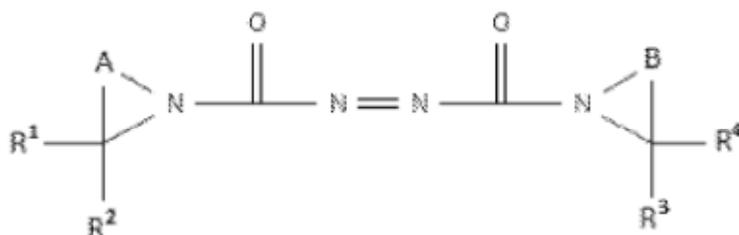
**Descripción detallada de la invención**

Con el fin de asistir en la comprensión de la invención, en la presente memoria se definen varios términos.

10 Los términos "mejorador de (número de) cetano" y "potenciador de (número de) cetano" se usan indistintamente para englobar cualquier componente que, cuando se añade a una composición de combustible a una concentración adecuada, tiene el efecto de incrementar el número de cetano de la composición de combustible respecto a su número de cetano previo en una o más condiciones del motor en las condiciones de operación del combustible o motor respectivo. El término mejoradores/potenciadores del número de cetano de la invención son diheterociclo diazeno dicarboxamida como se describe en la presente memoria. Tal y como se usa en la presente memoria, un  
15 mejorador o potenciador del número de cetano también puede referirse como un aditivo / agente que incrementa el número de cetano o semejantes.

Según la presente invención, el número de cetano de una composición de combustible puede determinarse de cualquier manera conocida, por ejemplo, usando el procedimiento de ensayo estándar ASTM D613 (ISO 5165, IP  
20 41) que proporciona un denominado número de cetano "medido" obtenido en condiciones de motor en marcha. Más preferiblemente, el número de cetano puede determinarse usando el más reciente y exacto "ensayo de la calidad de la ignición" (IQT; ASTM D6890, IP 498), que proporciona un número de cetano "derivado" basado en el retraso de tiempo entre la inyección y la combustión de una muestra de combustible introducida en una cámara de combustión con volumen constante. Esta técnica relativamente rápida puede usarse en muestras a escala de laboratorio  
25 (aproximadamente 100 ml) de un rango de diferentes combustibles. Alternativamente, el número de cetano puede medirse por espectroscopía de infrarrojo cercano (NIR), como se describe, por ejemplo, en US5349188. Este método puede preferirse en un entorno de refinería ya que puede ser menos gravoso que, por ejemplo, ASTM D613. Las mediciones de NIR usan una correlación entre el espectro medido y el número de cetano real de una muestra. Se prepara un modelo subyacente correlacionando los números de cetano conocidos de una variedad de muestras  
30 de combustible con sus datos de espectro en el infrarrojo cercano.

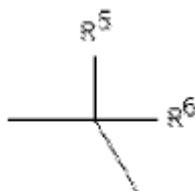
La composición comprende un combustible de hidrocarburo líquido, al que se ha añadido al menos una diheterociclo diazeno dicarboxamida. El término "heterociclo" significa un sustituyente que contiene un heteroátomo cíclico (p. ej., un grupo alicíclico que contiene un grupo nitrógeno en el grupo cíclico). La diheterociclo diazeno dicarboxamida es preferiblemente un compuesto que tiene la fórmula:



35

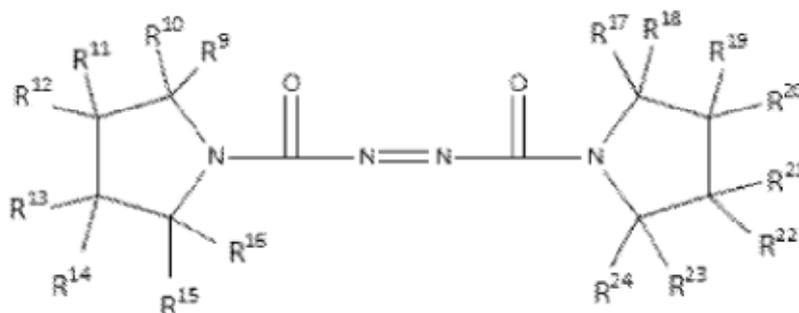
(Fórmula I)

en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan cada uno independientemente de grupos alquilo o hidrógeno y A y B son un grupo alquileo igual o diferente que tiene 3 a 5 átomos de carbono o un grupo alifático que contiene nitrógeno que  
40 tiene 1 átomo de nitrógeno y 2 a 4 átomos de carbono. Cada uno de los átomos de carbono en A y B puede estar sustituido opcionalmente con los mismos grupos o diferentes



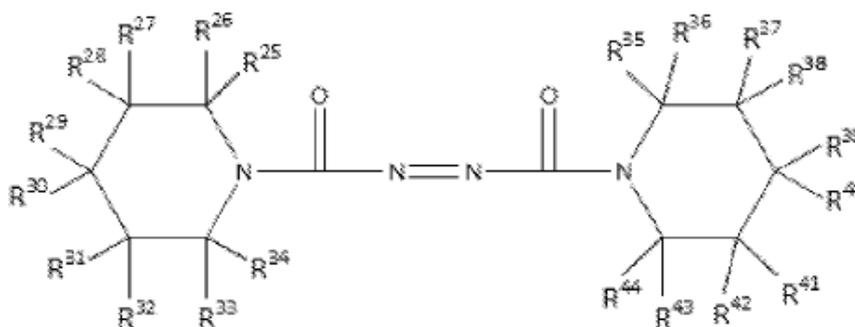
en el que  $R^5$  y  $R^6$  se seleccionan cada uno independientemente de grupos alquilo e hidrógeno. Cuando  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y/o  $R^6$  es un grupo alquilo, preferiblemente, los grupos alquilo tienen 1 a 5 átomos de carbono.

Los ejemplos de diheterociclo diazeno dicarboxamida adecuados para la presente invención incluyen los siguientes con una fórmula general

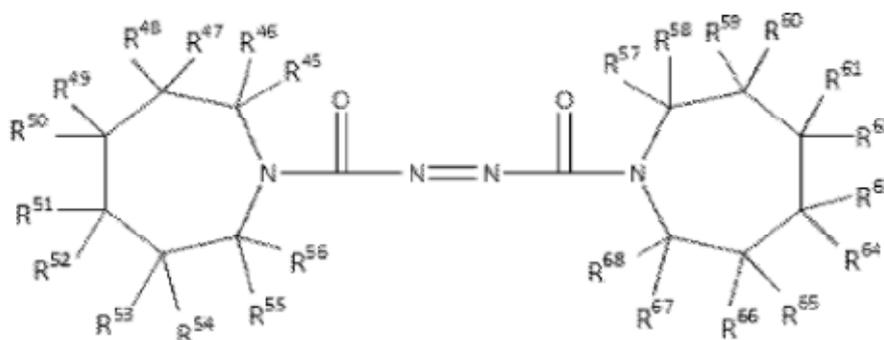


5

en la que  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$ ,  $R^{24}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en átomos de hidrógeno y grupos alquilo. Si es un grupo alquilo, preferiblemente, el grupo alquilo tiene 1 a 5 átomos de carbono.

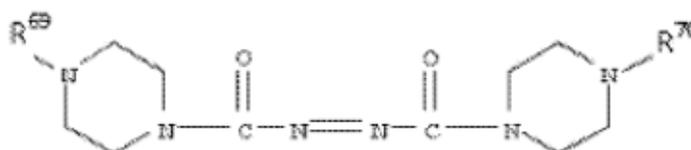


10 en el que  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{29}$ ,  $R^{30}$ ,  $R^{31}$ ,  $R^{32}$ ,  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$ ,  $R^{37}$ ,  $R^{38}$ ,  $R^{39}$ ,  $R^{40}$ ,  $R^{41}$ ,  $R^{42}$ ,  $R^{43}$ ,  $R^{44}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en átomos de hidrógeno y grupos alquilo. Si es un grupo alquilo, preferiblemente, el grupo alquilo tiene 1 a 5 átomos de carbono.



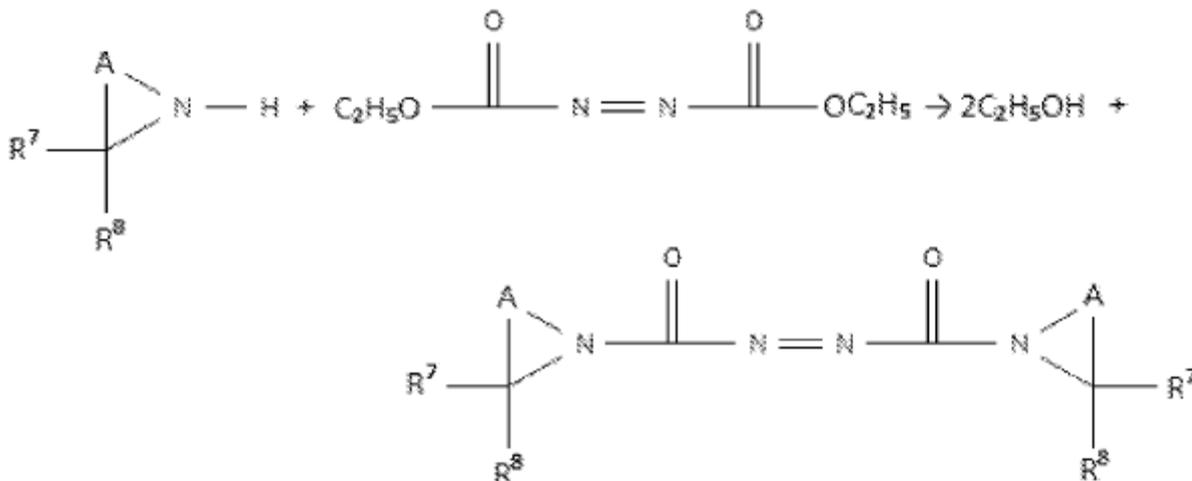
15 en el que  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$ ,  $R^{49}$ ,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$ ,  $R^{52}$ ,  $R^{53}$ ,  $R^{54}$ ,  $R^{55}$ ,  $R^{56}$ ,  $R^{57}$ ,  $R^{58}$ ,  $R^{59}$ ,  $R^{60}$ ,  $R^{61}$ ,  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$ ,  $R^{67}$ ,  $R^{68}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en átomos de hidrógeno y grupos alquilo. Si es un grupo alquilo, preferiblemente, el grupo alquilo tiene 1 a 5 átomos de carbono.

La diheterociclo diazeno dicarboxamida también puede tener la fórmula:



en la que  $R^{69}$ ,  $R^{70}$  se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno o grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono.

Una diheterociclo diazeno dicarboxamida adecuada está disponible comercialmente tal como en Sigma Aldrich Co, VWR International LLC y ABI Chem. Además, la diheterociclo diazeno dicarboxamida puede prepararse por métodos conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, los descritos en la Patente US No. 3357865. Como un ejemplo, puede hacerse reaccionar azodicarboxilato de dihidrocarbilo con una heterocicloamina. Una reacción representativa puede mostrarse como:



(Ecuación I)

10 en la que  $R^7$  y  $R^8$  son los mismos grupos o diferentes seleccionados de hidrógeno y grupos alquilo y A y B son un grupo alquilenos igual o diferente que tiene 3 a 5 átomos de carbono.

La diheterociclo diazeno dicarboxamida adecuada incluye, por ejemplo, 1,1'-Azobis(N,N-pentametilformamida) (azodicarbonil dipiperidina) y 1,1'-azobis(N,N-tetrametilformamida) (metanona, 1,1'-(1,2-diazenodiiil)bis[1-(1-pirrolidinil)]-diimida y etanodioato de 3-[(1-{3-[2-(trifluorometil)-10H-fenotiazin-10-il]propil}piperidin-4-il)oxi]propan-1-ol (Metanona, 1,1'-(1,2-diazenodiiil)bis[1-(4-metil-1-piperazinil)-]).

La diheterociclo diazeno dicarboxamida puede estar presente en la composición de combustible diésel a una concentración de 0,005 a 5 por ciento en peso. Las cantidades preferidas son 0,005 a 2 por ciento en peso, siendo las cantidades más preferidas 0,005 a 1 por ciento en peso. El límite superior de estos intervalos se determinará principalmente por la solubilidad de la diheterociclo diazeno dicarboxamida en un combustible y por el coste del aditivo, ya que grandes cantidades de aditivo pueden incrementar el coste de la producción del combustible.

La diheterociclo diazeno dicarboxamida puede servir para reducir el retraso de la ignición y/o como mejoradores efectivos del número de cetano en combustibles diésel, mientras son más estables frente a la descomposición que 2-EHN. Como contienen grupos funcionales amida, las diazeno dicarboxamidas poseen estabilidad a través de resonancia: los enlaces N-CO,  $\Delta H^\circ = 86$  kcal/mol, de las diazeno dicarboxamidas tienen algún carácter de enlace doble, C=N,  $\Delta H^\circ = 147$  kcal/mol, lo que da como resultado un valor de  $\Delta H^\circ$  que se encuentra entre las dos energías. Por otra parte, la energía requerida para disociar el enlace N-O del 2-EHN es menor,  $\Delta H^\circ = 55$  kcal/mol. Por lo tanto, el 2-EHN se descompone a temperaturas inferiores que las diheterociclo diazeno dicarboxamidas.

La diheterociclo diazeno dicarboxamida puede añadirse con un codisolvente compatible de hidrocarburo que puede aumentar la miscibilidad de la diheterociclo diazeno dicarboxamida con el combustible base de hidrocarburo tal como, por ejemplo, alcohol. Sin embargo, la diheterociclo diazeno dicarboxamida puede usarse en el combustible son el uso de un codisolvente debido a su miscibilidad en el combustible. Si se usa un codisolvente, se prefieren los alcoholes que tienen 1 a 20 átomos de carbono. Se prefieren adicionalmente los alcoholes que tienen 2 a 18 átomos de carbono para uso como vehículo. La cantidad de codisolvente, si está presente, en la composición puede estar en el intervalo de 0 a 10 % p/p, preferiblemente 0 a 5 % p/p, sobre la base de la composición de combustible.

35 Las composiciones de combustible a las que se refiere la presente invención incluyen combustibles diésel para uso en motores automotores de ignición por compresión, así como en otros tipos de motor tal como, por ejemplo, motores marinos, de ferrocarril y fijos, y gasóleos industriales para uso en aplicaciones de calefacción (p. ej., calderas).

El combustible base puede comprender él mismo una mezcla de dos o más componentes de combustible diésel diferentes y/o pueden añadirse aditivos como se describe más adelante.

Dichos combustibles diésel contendrán un combustible base que puede comprender típicamente gasóleo o gasóleos de destilados medios de hidrocarburos líquidos, por ejemplo, gasóleos derivados de petróleo. Dichos combustibles tendrán típicamente puntos de ebullición con el intervalo habitual del diésel de 150 a 400°C, dependiendo del grado y uso. Tendrán típicamente una densidad de 750 a 900 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 800 a 860 kg/m<sup>3</sup>, a 15°C (p. ej., ASTM D4502 o IP 365) y un número de cetano (ASTM D613) de 35 a 80, más preferiblemente de 40 a 75. Tendrán típicamente un punto de ebullición inicial en el intervalo 150 a 230°C y un punto de ebullición final en el intervalo 290 a 400°C. Su viscosidad cinemática a 40°C (ASTM D445) podría ser adecuadamente de 1,5 a 4,5 mm<sup>2</sup>/s.

Dichos gasóleos industriales contendrán un combustible base que puede comprender fracciones de combustible tales como las fracciones de queroseno o gasóleo obtenidas en procesos tradicionales de refinación, que mejora la materia base de petróleo crudo para obtener productos útiles. Preferiblemente, dichas fracciones contienen componentes que tienen un número de carbonos en el intervalo 5-40, más preferiblemente 5-31, aún más preferiblemente 6-25, lo más preferiblemente 9-25, y dichas fracciones tienen una densidad a 15°C de 650-950 kg/m<sup>3</sup>, una viscosidad cinemática a 20°C de 1-80 mm<sup>2</sup>/s, y un intervalo de ebullición de 150-400°C. Opcionalmente, también pueden formarse o estar presentes en la composición de combustible combustibles basados en aceite no mineral, tales como biocombustibles o combustibles derivados de Fischer Tropsch.

Un gasóleo derivado de petróleo, p. ej., obtenido del refinado y opcionalmente (hidro)procesamiento de una fuente de petróleo crudo, puede incorporarse en una composición de combustible diésel. Puede ser una única corriente de gasóleo obtenida de dicho proceso de refinado o una mezcla de varias fracciones de gasóleo obtenidas en el proceso de refinado a través de diferentes rutas de procesamiento. Los ejemplos de dichas fracciones de gasóleo son gasóleo de destilación directa, gasóleo de vacío, gasóleo obtenido en un proceso de craqueo térmico, aceites de ciclos ligeros y pesados obtenidos en una unidad de craqueo catalítico fluidizado y gasóleo según se obtiene de una unidad de hidrocrqueo. Opcionalmente, un gasóleo derivado de petróleo puede comprender algo de fracción de queroseno derivada de petróleo. Dichos gasóleos pueden procesarse en una unidad de hidro-desulfurización (HDS) con el fin de reducir su contenido de azufre hasta un nivel adecuado para su inclusión en una composición de combustible diésel. Esto también tiende a reducir el contenido de otras especies polares tales como especies que contienen oxígeno o nitrógeno. En algunos casos, la composición de combustible incluirá uno o más productos craqueados obtenidos mediante la rotura de hidrocarburos pesados.

La cantidad de combustible derivado de Fischer-Tropsch usada en una composición de combustible diésel puede ser de 0,5 a 100 % en volumen de la composición de combustible diésel global, preferiblemente de 5 a 75 % en volumen. Puede ser deseable que la composición contenga el 10% en volumen o más, más preferiblemente el 20% en volumen o más, incluso más preferiblemente el 30% en volumen o más, del combustible derivado de Fischer-Tropsch. Se prefiere particularmente que la composición contenga 30 a 75 % en volumen, y particularmente 30 o 70 % en volumen, del combustible derivado de Fischer Tropsch. El equilibrio de la composición de combustible se compone de uno o más combustibles adicionales.

Una composición de gasóleo industrial puede comprender más del 50 % en peso, más preferiblemente más del 70 % en peso de un componente de combustible derivado de Fischer Tropsch, si está presente. Los combustibles de Fischer-Tropsch pueden derivar por la conversión de gas, biomasa o carbón en líquido (XtL), específicamente por conversión de gas a líquido (GtL), o de la conversión de biomasa a líquido (BtL). Cualquier forma de componente de combustible derivado de Fischer-Tropsch puede usarse como un combustible base según la invención. Dicho componente de combustible derivado de Fischer Tropsch es cualquier fracción del rango de combustible de destilados medios, que puede aislarse del producto de la síntesis de Fischer Tropsch (hidrocrqueo). Las fracciones típicas hervirán en el rango de nafta, queroseno o gasóleo. Preferiblemente, se usa un producto de Fischer Tropsch que hierve en el rango de queroseno o gasóleo porque estos productos son más fáciles de manejar, por ejemplo, en el entorno doméstico. Dichos productos comprenderán adecuadamente una fracción mayor del 90 % en peso que hierve entre 160 y 400 °C, preferiblemente a 370 °C. Los ejemplos de queroseno y gasóleos derivados de Fischer-Tropsch se describen en los documentos EP A 0583836, WO A 97/14768, WO A 97/14769, WO A 00/11116, WO A 00/11117, WO A 01/83406, WO A 01/83648, WO A 01/83647, WO A 01/83641, WO A 00/20535, WO A 00/20534, EP A 1101813, US A 5766274, US A 5378348, US A 5888376 y US A 6204426.

El producto de Fischer-Tropsch contendrá adecuadamente más del 80 % en peso y más adecuadamente más del 95 % en peso de isoparafinas y parafinas normales y menos del 1 % en peso de aromáticos, siendo el equilibrio los compuestos nafténicos. El contenido de azufre y nitrógeno será muy bajo y normalmente por debajo de los límites de detección para dichos compuestos. Por esta razón, el contenido de azufre de una composición de combustible que contiene un producto de Fischer-Tropsch puede ser muy bajo.

La composición de combustible contiene preferiblemente no más de 5.000 ppmp de azufre, más preferiblemente no más de 500 ppmp, o no más de 350 ppmp, o no más de 150ppmp, o no más de 100 ppmp, o no más de 50 ppmp, o lo más preferiblemente no más de 10 ppmp de azufre.

En algunas realizaciones de la presente invención, el combustible base puede ser o contener otro denominado componente de combustible "biodiésel", tal como un aceite vegetal, aceite vegetal o derivado de aceite vegetal hidrogenado (p. ej., éster de ácido graso, en particular, un éster metílico de ácido graso, FAME) u otro oxigenato tal como un ácido, cetona o éster. No es necesario que dichos componentes deriven necesariamente de una fuente

biológica. Cuando la composición de combustible contiene un componente biodiésel, el componente biodiésel puede estar presente en cantidades de hasta el 100 %, tales como entre el 1 % y el 99 % p/p, entre el 2 % y el 80 % p/p, entre el 2 % y el 50 % p/p, entre el 3 % y el 40 % p/p, entre el 4 % y el 30 % p/p o entre el 5 % y el 20 % p/p. En una realización, el componente biodiésel puede ser FAME.

- 5 La diheterociclo diazeno dicarboxamida puede usarse para incrementar el número de cetano de una composición de combustible. Tal y como se usa en la presente memoria, un "incremento" en el contexto del número de cetano engloba cualquier grado de incremento comparado con un número de cetano medido previamente en las mismas condiciones o equivalentes. Así, el incremento se compara adecuadamente con el número de cetano de la misma composición de combustible antes de la incorporación del componente o aditivo que incrementa (o mejora) el número de cetano. Alternativamente, el incremento del número de cetano puede medirse en comparación con una composición de combustible de otra manera análoga (o lote o la misma composición de combustible) que no incluye el potenciador del número de cetano de la invención. Alternativamente, un incremento en el número de cetano de un combustible respecto a un combustible comparativo puede inferirse por un incremento medido en la combustibilidad o una disminución medida en el retraso de la ignición para los combustibles comparativos.
- 10
- 15 El incremento en el número de cetano (o la disminución en el retraso de la ignición, por ejemplo) puede medirse y/o indicarse de cualquier manera adecuada, tal como en términos de un porcentaje de incremento o disminución. Como ejemplo, el porcentaje de incremento o disminución puede ser al menos un 1 %, tal como al menos un 2 % (por ejemplo, a un nivel de dosificación del 0,05 %). Adecuadamente, el porcentaje de incremento en el número de cetano o de disminución en el retraso de la ignición es al menos un 5 %, al menos un 10 %. Sin embargo, debe apreciarse que cualquier mejora mensurable en el número de cetano o el retraso de la ignición puede proporcionar una ventaja que merece la pena, dependiendo de qué otros factores se consideren importantes, p. ej., disponibilidad, coste, seguridad, etc.
- 20

El motor en el que se usa la composición de combustible de la invención puede ser cualquier motor apropiado. Así, cuando el combustible es una composición de combustible diésel o biodiésel, el motor es un motor diésel o de ignición por compresión. Asimismo, puede usarse cualquier tipo de motor diésel, tal como un motor diésel turboalimentado, siempre que se use el mismo motor o uno equivalente para medir la economía del combustible con y sin el componente que incrementa el número de cetano. De forma similar, la invención es aplicable a un motor en cualquier vehículo. Generalmente, los mejoradores del número de cetano de la invención son adecuados para uso en un rango amplio de condiciones de trabajo del motor.

25

30 El resto de la composición consistirá típicamente en uno o más combustibles base automotores opcionalmente junto con uno o más aditivos de combustible, por ejemplo, como se describe con más detalle más adelante.

Las proporciones relativas del potenciador del número de cetano, componentes del combustible y cualesquiera otros componentes o aditivos presentes en una composición de combustible diésel preparada según la invención también pueden depender de otras propiedades deseadas tales como densidad, rendimiento respecto a las emisiones y viscosidad.

35

Así, además de la diheterociclo diazeno dicarboxamida, una composición de combustible diésel preparada según la presente invención puede comprender uno o más componentes del combustible diésel de tipo convencional. Puede incluir, por ejemplo, una proporción importante de un combustible base diésel, por ejemplo, del tipo descrito más adelante. En este contexto, una "proporción importante" significa al menos el 50 % p/p y, típicamente, al menos el 75 % p/p sobre la base de la composición total, más adecuadamente, al menos el 80 % p/p o incluso al menos el 85 % p/p. En algunos casos, al menos el 90 % p/p o al menos el 95 % p/p de la composición de combustible consiste en el combustible base diésel. Además, en algunos casos, al menos el 95 % p/p o al menos el 99,99 % p/p de la composición de combustible consiste en el combustible base diésel.

40

Dichos combustibles son adecuados generalmente para uso en motores de combustión interna con ignición por compresión (diésel), del tipo de inyección bien indirecta o directa.

45

Una composición de combustible diésel automotriz que resulta de llevar a cabo la presente invención también se encontrará adecuadamente en estas especificaciones generales. De acuerdo con esto, cumplirá generalmente con la o las especificaciones estándar actuales aplicables, tales como, por ejemplo, EN 590 (para Europa) o ASTM D975 (para los EEUU). Como ejemplo, la composición de combustible puede tener una densidad de 0,82 a 0,845 g/cm<sup>3</sup> a 15 °C; un punto de ebullición T<sub>95</sub> (ASTM D86) de 360 °C o menor; un número de cetano (ASTM D613) de 45 o mayor; una viscosidad cinemática (ASTM D445) de 2 a 4,5 mm<sup>2</sup>/s a 40 °C; un contenido de azufre (ASTM D2622) de 50 mg/kg o menor; y/o un contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) (IP391 (mod)) de menos del 11 % p/p. Las especificaciones relevantes, sin embargo, pueden diferir entre países y de un año a otro y pueden depender del uso pretendido de la composición de combustible.

50

55 En particular, su número de cetano medido será preferiblemente de 40 a 70. La presente invención da como resultado adecuadamente una composición de combustible que tiene un número de cetano derivado (IP 498) de 40 o mayor, más preferiblemente de 41, 42, 43 o 44 o mayor.

Además, una composición de combustible preparada según la presente invención, o un combustible base usado en dicha composición, puede contener uno o más aditivos de combustible o puede carecer de aditivos. Si se incluyen aditivos (p. ej., se añaden al combustible en la refinería), puede contener cantidades menores de uno o más aditivos. Los ejemplos seleccionados o aditivos adecuados incluyen (pero no están limitados a): agentes antiestáticos; reductores de la resistencia en oleoductos; mejoradores del flujo (p. ej., copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de acrilato/anhídrido maleico); aditivos potenciadores de la lubricidad (p. ej., aditivos basados en éster y ácido); aditivos mejoradores de la viscosidad o modificadores de la viscosidad (p. ej., copolímeros basados en estireno, zeolitas y derivados de combustible o aceite con alta viscosidad); agentes antiturbiedad (p. ej., polímeros de formaldehído fenol alcoxilados); agentes antiespumantes (p. ej., polisiloxanos modificados con poliéter); agentes antióxido (p. ej., un semiéster de propano-1,2-diol de ácido tetrapropenil succínico o ésteres de alcohol polihídrico de un derivado de ácido succínico); inhibidores de la corrosión; reodorantes; aditivos antidesgaste; antioxidantes (p. ej., fenólicos tales como 2,6-di-terc-butilfenol); desactivadores de metales; mejoradores de la combustión; aditivos disipadores de estática; mejoradores del flujo en frío (p. ej., monooleato de glicerol, adipato de di-isodecilo); antioxidantes; y agentes cerosos antisedimentación. La composición puede contener, por ejemplo, un detergente. Los aditivos de combustible diésel que contienen detergente son conocidos y están disponibles comercialmente. Dichos aditivos pueden añadirse a los combustibles diésel a niveles pretendidos para reducir, eliminar o ralentizar la acumulación de depósitos en el motor. En algunas realizaciones, puede ser ventajoso que la composición de combustible contenga un agente antiespumante, más preferiblemente en combinación con un agente antióxido y/o un inhibidor de la corrosión y/o un aditivo potenciador de la lubricidad.

Cuando la composición contiene dichos aditivos (distintos de la diheterociclo diazeno dicarboxamida y/o codisolvente), adecuadamente contiene una proporción menor (tal como el 1 % p/p o menos, 0,5 % p/p o menos, 0,2 % p/p o menos), del uno o más aditivos de combustible adicionales, además del diheterociclo diazeno. A no ser que se afirme otra cosa, la concentración (materia activa) de cada uno de dichos componentes aditivos adicionales en la composición de combustible puede ser hasta 10.000 ppmp, tal como en el intervalo de 0,1 a 1.000 ppmp; y, ventajosamente, de 0,1 a 300 ppmp, tal como de 0,1 a 150 ppmp.

Si se desea, uno o más componentes aditivos, tales como los listados anteriormente, pueden mezclarse (p. ej., junto con un diluyente adecuado) en un concentrado de aditivo y el concentrado de aditivo puede dispersarse entonces en un combustible base o composición de combustible. En algunos casos, puede ser posible y conveniente incorporar el componente que incrementa el número de cetano de la invención en dicha formulación de aditivo. Así, la diheterociclo diazeno dicarboxamida puede prediluirse en uno o más de dichos componentes del combustible, antes de su incorporación a la composición de combustible automotriz final. Dicha mezcla de aditivos de combustible puede contener típicamente un detergente, opcionalmente junto con otros componentes como se ha descrito anteriormente, y un diluyente compatible con combustible diésel, que puede ser un aceite mineral, un disolvente tal como los vendidos por las empresas Shell con la marca registrada "SHELLSOL", un disolvente polar tal como un éster y, en particular, un alcohol (p. ej., butanol, hexanol, 2-etilhexanol, decanol, isotridecanol y mezclas de alcoholes tales como las vendidas por las empresas Shell con la marca registrada "LINEVOL", especialmente alcohol LINEVOL 79 que es una mezcla de alcoholes primarios C<sub>7-9</sub> o una mezcla de alcoholes C<sub>12-14</sub> que está disponible comercialmente).

El contenido total de los aditivos en la composición de combustible puede estar adecuadamente entre 0 y 10.000 ppmp y, más adecuadamente, por debajo de 5.000 ppmp.

Tal y como se usa en la presente memoria, las cantidades (p. ej., concentraciones, ppmp y % p/p) de los componentes son de la materia activa, es decir, excluyendo materiales disolventes/diluyentes volátiles.

En una realización, la presente invención implica el ajuste del número de cetano de la composición de combustible, usando el componente potenciador del número de cetano, con el fin de conseguir un número de cetano diana deseado.

El número de cetano máximo de una composición de combustible automotriz puede estar limitado frecuentemente por especificaciones legales y/o comerciales relevantes, tales como la especificación de combustible diésel europea EN 590 que estipula un número de cetano de 51. Así, los combustibles diésel automotores comerciales típicos para uso en Europa se fabrican actualmente para tener números de cetano de alrededor de 51. Así, la presente invención puede implicar la manipulación de una composición de combustible diésel de otra manera de especificación estándar, usando un aditivo potenciador del número de cetano, para incrementar su número de cetano con el fin de mejorar la combustibilidad del combustible y, por lo tanto, reducir las emisiones del motor e incluso la economía de combustible de un motor en el que se introduce o se pretende introducir.

Adecuadamente, el mejorador del número de cetano incrementa el número de cetano de la composición de combustible en al menos 2, preferiblemente al menos 3, números de cetano. De acuerdo con esto, en otras realizaciones, el número de cetano del combustible resultante está entre 42 y 60, preferiblemente entre 43 y 60.

Una composición de combustible diésel automotriz preparada según la invención, cumplirá adecuadamente con la o las especificaciones estándar actuales aplicables, tales como, por ejemplo, EN 590 (para Europa) o ASTM D-975 (para los EEUU). Como ejemplo, la composición de combustible total puede tener una densidad de 820 a 845 kg/m<sup>3</sup>

5 a 15°C (ASTM D-4052 o EN ISO 3675); un punto de ebullición  $T_{95}$  (ASTM D-86 o EN ISO 3405) de 360 °C o menor; un número de cetano medido (ASTM D-613) de 51 o mayor; una VK 40 (ASTM D-445 o EN ISO 3104) de 2 a 4,5 mm<sup>2</sup>/s; un contenido de azufre (ASTM D-2622 o EN ISO 20846) de 50 mg/kg o menor; y/o un contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) (IP 391 (mod)) de menos de 11 % p/p. Las especificaciones relevantes, sin embargo, pueden diferir entre países y de un año a otro y pueden depender del uso pretendido de la composición de combustible.

Se apreciará, sin embargo, que la composición de combustible diésel preparada según la presente invención puede contener componentes de combustible con propiedades fuera de estos intervalos, ya que las propiedades de una mezcla total pueden diferir, frecuentemente significativamente, de las de sus constituyentes individuales.

10 Según un aspecto de la invención, se proporciona el uso de diheterociclo diazeno dicarboxamida para conseguir un número de cetano deseado de la composición de combustible resultante. En algunas realizaciones, el número de cetano deseado se consigue o pretende conseguirse en un conjunto o intervalo especificado de condiciones de funcionamiento del motor, como se describe en otro lugar de la presente memoria. De acuerdo con esto, una ventaja de la presente invención es que la diheterociclo diazeno dicarboxamida puede ser adecuada para reducir el retraso de la combustión de una composición de combustible en todas las condiciones de funcionamiento del motor o en condiciones del motor suaves o duras, o motores exigentes tales como un motor turboalimentado.

En la operación de un motor de ignición por compresión y/o un vehículo accionado por dicho motor, la composición de combustible diésel discutida anteriormente se introduce en una cámara de combustión del motor y se pone en marcha (u opera) el motor.

20 La diheterociclo diazeno dicarboxamida puede servir para mejorar la combustión y, por lo tanto, mejorar los factores del motor asociados, tales como emisiones de escape y/o depósitos en el motor en un rango de condiciones de operación del motor. La diheterociclo diazeno dicarboxamida también puede usarse como un aditivo para la gasolina.

25 Para facilitar una mejor comprensión de la presente invención, se proporcionan los siguientes ejemplos de determinados aspectos de algunas realizaciones. Los siguientes ejemplos no deben leerse de ninguna manera en el sentido de limitar, o definir, el alcance completo de la invención.

### Realizaciones Ilustrativas

Las mezclas de combustible se prepararon con el combustible base diésel listado en la Tabla 1 siguiente.

#### Ejemplos 1-3

30 Se mezcló azodicarboil dipiperidina (AZDP) en el combustible base diésel.

El procedimiento para preparar 100g de disolución de mezcla que contiene 0,05 % de AZDP y Combustible Base I es como sigue: se añadieron 0,05g de AZDP a 99,95g de Combustible Base en un contenedor de vidrio y se agitó hasta que se obtuvo una disolución homogénea clara (Ejemplo 1).

35 El procedimiento para preparar 100g de disolución de mezcla que contiene 0,1 % de AZDP y Combustible Base I es como sigue: se añadieron 0,1 g de AZDP a 99,9 g de Combustible Base en un contenedor de vidrio y se agitó hasta que se obtuvo una disolución homogénea clara (Ejemplo 2).

El procedimiento para preparar 100g de disolución de mezcla que contiene 0,2 % de AZDP y Combustible Base I es como sigue: se añadieron 0,2g de AZDP a 99,8g de Combustible Base en un contenedor de vidrio y se agitó hasta que se obtuvo una disolución homogénea clara (Ejemplo 3).

40 Los números de cetano se obtuvieron de ensayos IQT y se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2:

Combustible/Número de Cetano	Ensayo 1	Ensayo 2	Promedio	Desviación Estándar	Retraso en la Ignición Promedio (ms)
Combustible Base	48,2	48,6	48,4	± 0,28	4,25
Combustible Base + 0,05 % AZDP (Ejemplo 1)	51,5	51,9	51,7	± 0,28	3,95
Combustible Base + 0,1 % AZDP (Ejemplo 2)	53,2	53,2	53,2	± 0,00	3,83
Combustible Base + 0,2 % AZDP (Ejemplo 3)	55,3	55,5	55,4	± 0,14	3,67

Los porcentajes de AZDP añadido se muestran en peso.

5 También se prepararon de forma similar las disoluciones de mezcla que contienen 2-EHN. En la figura 1, el número de cetano se representó gráficamente con concentración creciente de AZDP comparado con 2-EHN en Combustible Base I.

La Figura 1 muestra que el incremento del número de cetano obtenido añadiendo AZDP a varias concentraciones a combustible base diésel es igual o mayor que el obtenido usando el mejorador de cetano nitrato de etilhexilo (2-EHN).

10 **Ejemplo 4 y Ejemplo Comparativo 1**

Se mezclaron azodicarboil dipiperidina (AZDP) y dioctil diazeno dicarboxamida (DODD) en el combustible base diésel con 1-butanol como codisolvente.

15 El procedimiento para preparar 100g de disolución de mezcla que contiene 20 % p/p de 1-butanol, 0,25 % P/P de AZDP y el resto como combustible diésel fue como sigue: añadir 0,25g de AZDP a 20g de 1-butanol y 79,75g de combustible diésel (Combustible Base I) seguido de agitación en un contenedor de vidrio hasta que se obtiene una disolución homogénea clara.

Este procedimiento puede extenderse a otros codisolventes tales como alcoholes primarios que contienen 1-20 átomos de carbono.

Se mezcló dioctil diazeno dicarboxamida (DODD) en el combustible base diésel con 1-butanol como codisolvente.

20 El procedimiento para preparar 100g de disolución de mezcla que contiene 20 % p/p de 1-butanol, 0,25 % p/p de DODD y el resto como combustible diésel fue como sigue: añadir 0,25g de DODD a 20g de 1-butanol en un contenedor de vidrio. Sonicar la mezcla en un baño durante 1 min y después añadir 29,75g de diésel. Sonicar la mezcla resultante con sonda hasta que se obtiene una disolución homogénea clara. Añadir 50g de combustible diésel (Combustible Base II) a esta mezcla con el fin de obtener 100g del combustible mezclado.

25 Los números de cetano se obtuvieron de ensayos IQT y se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Combustible/Número de Cetano	Ensayo 1	Ensayo 2	Promedio	Desviación Estándar	Retraso en la Ignición Promedio (ms)	Cambio en el Número de Cetano
Combustible Base + 1-Butanol	40,7	40,8	40,75	± 0,07	5,14	0,0
Combustible Base + 1-Butanol +0,25 % DODD (Ejemplo Comparativo 1)	43	43	43	± 0,0	4,84	2,3

Combustible Base + 1-Butanol	39,6	39,1	39,35	± 0,35	5,34	0,0
Combustible Base + 1-Butanol +0,25 % AZDP (Ejemplo 4)	46,3	45,7	46	± 0,42	4,50	6,7

La Tabla 3 muestra que el incremento del número de cetano obtenido añadiendo 0,25 % de AZDP es aproximadamente tres veces el obtenido usando 0,25 % de DODD mostrando de esta manera que AZDP da como resultado una mejora significativa en el incremento del número de cetano comparado con DODD.

**Ejemplo 5**

5 Se mezclaron azodicarboil dipiperidina (AZDP) y nitrato de 2-etilhexilo (2-EHN) en el combustible base diésel.

Se añadieron conjuntamente 2-EHN y AZDP al combustible diésel (Combustible Base I) a 0,05 % p/p cada uno y se comparó con el incremento de cetano obtenido añadiendo 0,1 % p/p de 2-EHN al combustible diésel solo.

Los números de cetano se obtuvieron de ensayos IQT y se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4

Combustible + Aditivo	Número de Cetano	Incremento del Número de Cetano
Combustible Base	48,4	-
Combustible Base + 0,1 % 2-EHN	52,75	4,35
Combustible Base + 0,05 % 2-EHN + 0,05 % AZDP	52,95	4,55

10

**Materiales**

AZDP y 2-EHN se obtuvieron de Sigma Aldrich Co. DODD se obtuvo de Obiter Research LLC. Se usó un Combustible Diésel Base I disponible comercialmente que tenía la propiedad que figura en la Tabla 1 o Combustible Diésel Base II que tenía la propiedad que figura en la Tabla 1.

15 Tabla 1: Propiedades del Combustible Base

Propiedad del Combustible Base	Combustible Base I	Combustible Base II
API	36,8	38,0
Viscosidad Cinemática a 40 °C	2,46 mm <sup>2</sup> /s	2,37 mm <sup>2</sup> /s
Punto de Inflamación	60,0 °C	58,5 °C
Número de Cetano	48,4	48,9
Azufre	6 mg/kg	5 mg/kg

**Estabilidad Térmica**

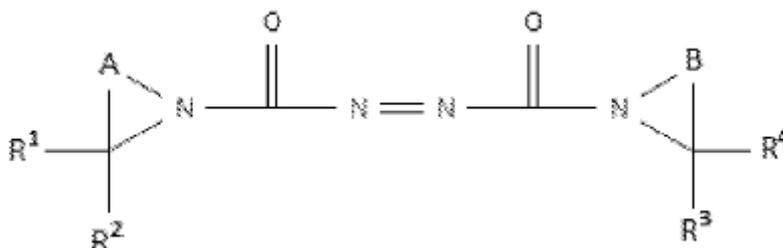
20 Se usó análisis termogravimétrico (TGA) para evaluar las estabildades térmicas de la azodicarboil dipiperidina (AZDP) y se comparó con 2-EHN. El TGA se operó a presión atmosférica bajo nitrógeno con una tasa de incremento de 10 °C/min. El resultado se muestra en la Figura 2. El TGA muestra que AZDP es más estable frente a la descomposición que 2-EHN y no empieza a descomponerse hasta más de 100 grados después de que se descompone 2-EHN.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende un combustible base diésel y al menos una diheterociclo diazeno dicarboxamida.

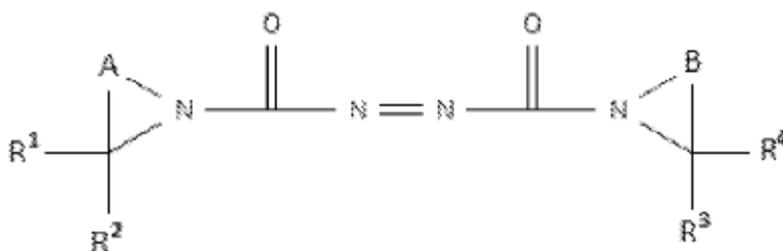
5 2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el grupo heterocíclico de la diheterociclo diazeno dicarboxamida contiene un grupo heterocíclico de 5 o 6 miembros.

3. Una composición según las reivindicaciones 1 o 2, en la que la diheterociclo diazeno dicarboxamida tiene la fórmula:



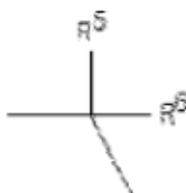
10 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno los mismos grupos o diferentes seleccionados de grupos alquilo o hidrógeno y A y B son un grupo alquileo igual o diferente que tiene 3 a 5 átomos de carbono o un grupo alifático que contiene nitrógeno que tiene 1 átomo de nitrógeno y 2 a 4 átomos de carbono.

4. Una composición según la reivindicación 3, en la que la diheterociclo diazeno dicarboxamida tiene la fórmula:



15 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno los mismos grupos o diferentes seleccionados de grupos alquilo o hidrógeno y A y B son un grupo alquileo igual o diferente que tiene 3 a 5 átomos de carbono.

5. Una composición según las reivindicaciones 3 o 4, en la que cada uno de los átomos de carbono en A y B están sustituidos opcionalmente con los mismos grupos o diferentes



en el que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno los mismos grupos o diferentes seleccionados de grupos alquilo e hidrógeno.

20 6. Una composición según la reivindicación 5, en la que cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son independientemente de hidrógeno o grupos alquilo que tienen 1 a 5 átomos de carbono.

7. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la diheterociclo diazeno dicarboxamida tiene la fórmula:



en la que R<sup>69</sup> R<sup>70</sup> se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno o grupos alquilo que tienen 1 a 4 átomos de carbono.

8. Una composición según la reivindicación 1, en la que la diheterociclo diazeno dicarboxamida se selecciona del grupo que consiste en azodicarbonil dipiperidina y metanona, 1,1'-(1,2-diazenodiil)bis[1-(1-pirrolidinil)-diimida].
- 5 9. Una composición según la reivindicación 1, en la que la diheterociclo diazeno dicarboxamida es azodicarbonil dipiperidina.
10. Una composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la diheterociclo diazeno dicarboxamida está presente en una cantidad de 0,005 a 5 % en peso basado en la composición de combustible diésel.
- 10 11. Un método para reducir el retraso de la ignición y/o para incrementar el número de cetano de una composición de combustible diésel, método que comprende añadir a la composición una cantidad de al menos una diheterociclo diazeno dicarboxamida.
- 15 12. Un método para operar un motor de ignición por compresión y/o un vehículo accionado por dicho motor, método que comprende introducir en una cámara de combustión del motor una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

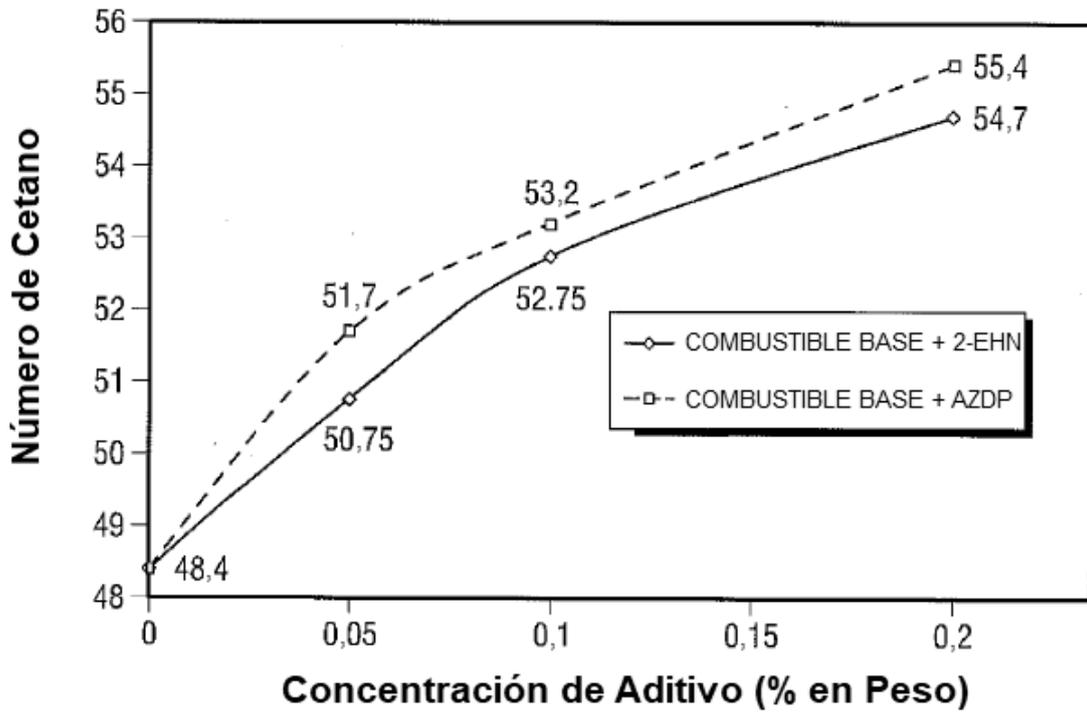


FIG. 1

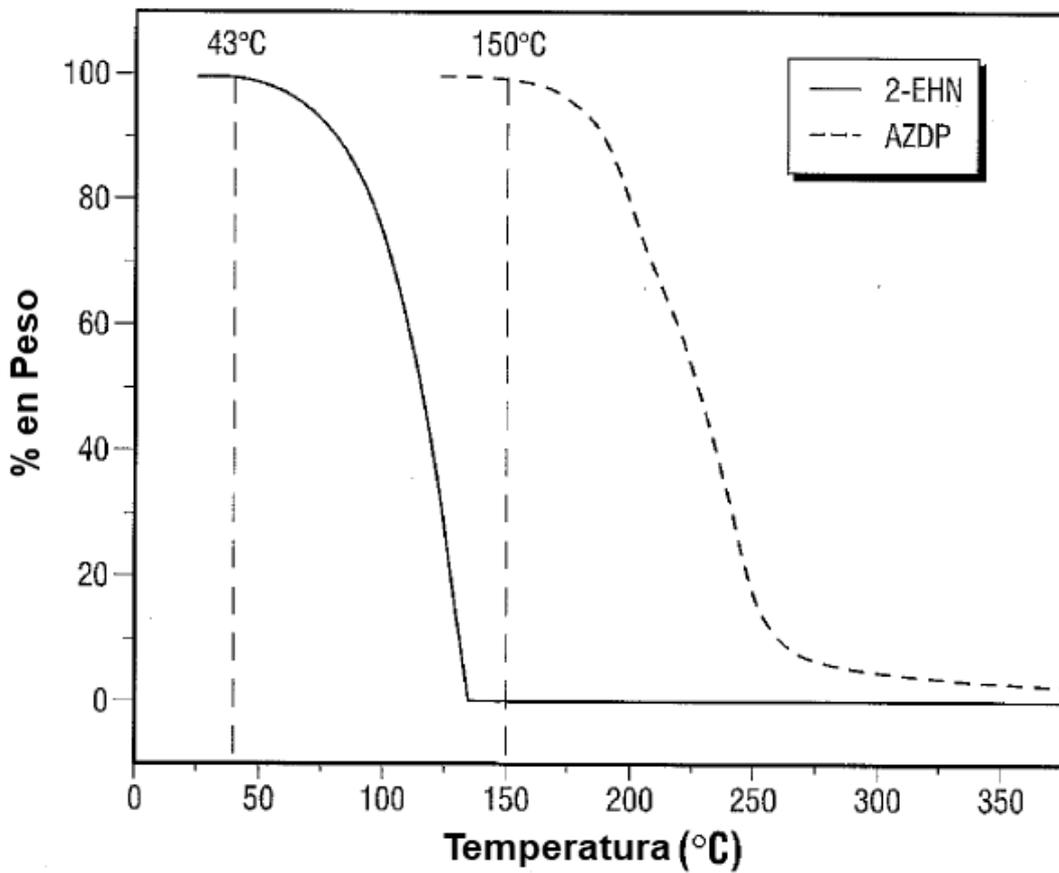


FIG. 2