



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 301 358**

② Número de solicitud: 200601236

⑤ Int. Cl.:
C10L 1/188 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)
C10L 10/18 (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **12.05.2006**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2008**

Fecha de la concesión: **09.06.2009**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **22.06.2009**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:
22.06.2009

⑰ Titular/es: **Repsol YPF, S.A.**
Paseo de la Castellana, 278-280
28046 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Delgado Diestre, Jesús;**
Arrabal Flores, Laura y
Romero Palazón, Eduardo

⑳ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

㉑ Título: **Nueva composición de combustible estabilizado.**

㉒ Resumen:

Nueva composición de combustible estabilizado.
La presente invención se refiere una nueva composición de combustible que incorpora el ácido glucónico como agente quelante, capaz de estabilizar dicho combustible frente a su degradación en las condiciones de trabajo y exposición a contaminación de metales.

ES 2 301 358 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

ES 2 301 358 B1

DESCRIPCIÓN

Nueva composición de combustible estabilizado.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una nueva composición de combustible que incorpora un agente quelante, capaz de estabilizar dicho combustible frente a su degradación en las condiciones de trabajo y exposición a contaminación de metales observadas en los nuevos motores e instalaciones de combustión.

10 **Estado de la técnica anterior**

Los combustibles líquidos se emplean ampliamente en la industria, para el transporte o los hogares. Mayoritariamente se obtienen a partir de la refinación del petróleo aunque pueden incorporar componentes de otros orígenes, por ejemplo los biocombustibles.

La estabilidad de las fracciones de petróleo y los nuevos componentes de los combustibles es una característica imprescindible para garantizar su uso adecuado. Y garantizar esta característica es una labor muy difícil, sobre todo considerando la gran variedad de composición de combustibles, según su origen y forma de obtención.

Se encuentran en el mercado numerosos aditivos diseñados para resolver los problemas de inestabilidad en hidrocarburos, con diferentes formulaciones que incorporan un complejo equilibrio de antioxidantes, desactivadores de metales, neutralizantes, detergentes y dispersantes. La mayor parte de las rutas de degradación conducen a productos insolubles, por lo que los productos dispersantes suelen ser eficaces para aliviar este problema. No obstante, también hay rutas de formación de gomas que requieren un antioxidante para evitarlas. En este sentido, los aditivos estabilizantes inciden neutralizando los ácidos producto de la oxidación. Otros causantes de acelerar los mecanismos de oxidación son los metales (por ejemplo Zn ó Cu), de forma que los desactivadores de metales también son un factor importante que controla los mecanismos de degradación.

Los desactivadores de metales son compuestos que acomplejan los metales disueltos en los hidrocarburos, evitando que los iones metálicos inicien o catalicen las reacciones radicalicas responsables de dicha oxidación. En ocasiones también se denominan desactivadores de metales a los compuestos pasivadores de metales que laminan las superficies metálicas para evitar su corrosión; éstos compuestos, si bien tienen un efecto secundario en la estabilidad al reducir la solubilidad de los metales, no inhiben el efecto catalítico de los mismos para las reacciones de degradación.

La utilización de desactivadores de metales y antioxidantes en gasolina, queroseno y lubricantes está referida en bibliografía, como se detalla posteriormente. No es el caso de los gasóleos, porque hasta ahora las consecuencias habituales de su degradación se han solucionado suficientemente con el uso de dispersantes, evitando el complejo uso de otros productos. El empleo de este tipo de compuestos en los gasóleos ha sido siempre muy limitado, dada la compleja naturaleza de esta fracción.

El escenario convencional de los destilados medios, cuya estabilidad se solucionaba razonablemente con dispersantes, está cambiando rápidamente. Las refinerías precisan llegar a cotas de conversión cada vez mayores, incorporando corrientes que han sufrido un estrés térmico o catalítico y su estabilidad difiere de las corrientes de destilación directa. Las exigencias medioambientales cada vez son mayores, los contenidos de azufre máximos permitidos se reducen drásticamente, aumentando la severidad de los procesos de hidrotreamiento; este proceso no sólo elimina el azufre, sino también los antioxidantes naturales del combustible. Los combustibles de bajo contenido en azufre (que es un antioxidante natural). Finalmente, las modificaciones en los nuevos motores e instalaciones de combustión, favorecen la presencia de contaminaciones metálicas, con mayores temperaturas y presiones de trabajo.

La formulación de los combustibles es cada vez más variable, como consecuencia de los nuevos procesos de refinado del petróleo. La presencia combinada de corrientes de destilación directa y de conversión, a diferentes niveles de hidrotreamiento, es cada vez más frecuente y aumenta aún más esta variabilidad. Por lo tanto, la composición de los combustibles puede variar en amplios intervalos, presentando contenidos muy variables de compuestos críticos como olefinas, diolefinas, heteroátomos de azufre y nitrógeno, metales, etc. Por todo esto, la respuesta de los estabilizantes en los destilados medios, especialmente en los gasóleos, es muy compleja y poco previsible.

Recientemente, se ha comprobado la presencia de metales en los combustibles. En un muestreo realizado durante el 2003, sobre 78 muestras comerciales del territorio español, se comprobó que la cantidad de dichos metales (Cu+Zn) podía llegar a 0,2 mg por kg de combustible. Además se ha detectado que la alta temperatura en los nuevos sistemas de inyección puede provocar una elevada disolución de Cu, hasta niveles superiores a 1 ppm. Estos niveles de disolución de metales a alta temperatura se han simulado con ensayos en laboratorio a alta temperatura, comprobándose las concentraciones determinadas en campo.

El empleo de antioxidantes y desactivadores de metales está referenciado en los destilados medios de tipo queroseno, con contenidos de azufre superiores a 350 mg/kg (hasta 3000 mg/kg). La presencia del azufre es esencial, ya que es un antioxidante natural. Sin embargo, su uso en combustible diésel es extremadamente raro y la eficacia de estos componentes varía cuando el contenido de azufre es inferior a 350 mg/kg (legislación Europea desde 1999). La

ES 2 301 358 B1

respuesta del gasóleo a estos aditivos difiere todavía más conforme se reduce el azufre, siendo totalmente diferente al eliminar completamente este elemento (contenido de azufre inferior a 10 mg/kg). La especificación EN-590 exige un contenido inferior a 50 mg/kg en todos los gasóleos de automoción a partir del 2005, e inferior a 10 mg/kg a partir del 2009.

5

La forma de uso de los combustibles es crítica, puesto que la presencia de determinados factores como la luz, los metales disueltos, el oxígeno o la temperatura se acelera la desestabilización del combustible, lo que conlleva la formación de sustancias insolubles que podrían afectar al adecuado funcionamiento (obstrucción, corrosión, formación de depósitos). La evolución de los usos del combustible requiere mejorar su resistencia a los procesos de degradación.

10

En el caso de los combustibles de calefacción, la evolución de sus fórmulaciones ha estado acompañada también de la evolución de las instalaciones donde es quemado. Se ha optado por la incorporación masiva de tuberías de cobre en las instalaciones, lo cual facilita la incorporación de cobre al combustible, a lo cual se suma una elevada tasa de recirculación al depósito de combustible. Además, se ha generalizado asimismo el empleo de materiales traslúcidos para los tanques de almacenamiento, lo cual permite la incidencia de luz sobre los combustibles. Todo ello conlleva un aumento de la inestabilidad de los mismos. Finalmente, los sistemas de inyección se han ido sofisticando progresivamente, lo que convierte la estabilidad del combustible en una característica crítica para el buen funcionamiento de los mismos.

15

20

En el caso de los combustibles diésel, otro factor importante es la evolución de los nuevos motores, con sistemas de inyección basados en inyector bomba y en "common rail". Estos sistemas son muy críticos frente a los insolubles y trabajan a temperaturas muy altas. El estudio de los combustibles del mercado y de la disolución de metales a alta temperatura demuestra la presencia de metales que catalizan las reacciones de degradación. La presencia de estos catalizadores y las altas temperaturas de trabajo degradan el combustible y provocan la formación de residuos insolubles que provocan el malfuncionamiento de la inyección de combustible.

25

Es conveniente dar respuesta a este tipo de contaminaciones y proteger el combustible; para ello se puede aprovechar la experiencia adquirida en otros hidrocarburos y otros usos diferentes de la combustión.

30

El uso de desactivadores de metales en naftas está referenciado en numerosas ocasiones, por ejemplo se ha utilizado la di-(2-hidroxibenzal)-etilendiamina (US 2284267, US 2181121 y US 2181122) y derivados del N,N'-di-(3-alquenilsaliciliden)-di-aminoalcano (US 3071451) como desactivador de Cu en gasolina. Este tipo de productos tienen un marcado carácter filmante, siendo su eficacia limitada para frenar la actividad catalítica de los metales.

35

La especificación DEF-STAN 91-91 indica que el queroseno de aviación puede incorporar un antioxidante en concentración comprendida entre 17 y 24 mg/l y un desactivador de metales tipo N,N'-disaliciliden-1,2-diamino propano en concentración < 2 mg/l. Este es el único desactivador de metales permitido en querosenos y el único usado en otros destilados medios. La utilización del N,N'-disaliciliden-1,2-diamino propano en queroseno se describe en varias publicaciones (Pande, S.G. *et al* en 6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel, Canada, 211-230 (1997) y Cyrus, P.H. en 6th International Conference on Stability and Handling of Liquid Fuel, Canada, 51-59 (1997)). En el artículo publicado por Chusei, C.C. *et al* en Applied Surface Science, EEUU, 153 23-24 (1999), se demuestra como a temperaturas superiores a 350°C puede llegar a producirse su descomposición.

40

45

Los triazoles y benzotriazoles se emplean en lubricantes para motor con el objetivo de evitar la corrosión frente al Pb en presencia de metales (Cu, latón y bronce) según indica la patente US 0038835 A1. Las dosis de utilización son muy elevadas (2000 ppm). La patente WO 03/004476 A1 también indica estos productos a altas dosis (200-1000 ppm), como desactivadores frente al Cu y Fe preferentemente en bases lubricantes para la fabricación de cualquier tipo de fluido susceptible de estar en contacto con superficies metálicas. Otros tipos de desactivadores empleados en lubricantes que se describen en Fuels and Lubricants Handbook (Totten, G.E., ASTM International, EEUU (2003) son la lecitina, los derivados de compuestos heterocíclicos (tiadiazol, imidazol y pirazol) y los derivados de los ácidos cítrico y glucónico.

50

Se ha profundizado en el uso del ácido glucónico, dado el interés en esta patente. Se emplea como captor de metales y aminas en procesos de refinación (WO 2004020553), y como materia prima para lubricantes (US 5773391, JP 61031213), para inhibidores de corrosión (US 4892671) y para recuperación de azufre del gas natural (US 2004192995). En ningún caso se ha utilizado como desactivador de metales para mejorar la estabilidad de un destilado medio.

55

60

La utilización de otros desactivadores de Cu, Fe, Co y Cr., como los 1,1,1-tris-(salicilidenaminometil)-alcanos, se describen en la patente US 3843536. La eficacia de estos desactivadores solo se demuestra en gasolina y en aceites lubricantes en presencia de altas concentraciones de metales (8 y 18 ppm respectivamente) y a altas dosis de tratamiento con desactivador (100-1000 ppm). No obstante, la función de estos compuestos tiene un carácter marcadamente filmante, como lo demuestran las altas dosis de utilización.

65

El N,N'-disaliciliden-1,2-diamino propano se utiliza también en gasóleo de automoción, según se indica en la patente EP 0476197 A1. Dicha patente se refiere a una formulación compuesta principalmente por el desactivador y un agente que mejore la estabilidad a baja temperatura del aditivo. La eficacia de dicho aditivo en presencia de Cu no se ha demostrado. En la patente US 2813080 se describe una formulación compuesta por el desactivador N,N'-

ES 2 301 358 B1

disaliciliden-1,2-diamino propano en combinación con un dispersante y un mejorador de combustión. La eficacia de dicha formulación en presencia de metales solo se demuestra en el ensayo ASTM D-665 (corrosión frente al acero) donde la función del desactivador de metales es como agente filmante y no complejante de metales.

5 Es muy conveniente ampliar la aplicación de los desactivadores de metales al campo de los combustibles, y más concretamente en el de los gasóleos. Es necesario en los gasóleos de automoción, con un bajo contenido en azufre, que requieren una estabilidad mayor capaz de soportar las altas temperaturas que se dan en los motores de combustión de nueva generación y la contaminación por metales detectada en estos sistemas. Igualmente es preciso para los gasóleos de calefacción, por la progresiva incorporación de fracciones de conversión y la incidencia del cobre y la luz en las
10 instalaciones de calderas, cuyos mecanismos (filtros y bombas) son capaces de tolerar menores contaminaciones y depósitos.

La disponibilidad limitada del N,N'-disaliciliden-1,2-diamino propano ha provocado la necesidad de buscar productos alternativos que permitan diversificar el origen de este componente. Adicionalmente, se ha observado una
15 oportunidad de mejora en la eficacia estabilizante sobre determinadas formulaciones de gasóleos de bajo azufre.

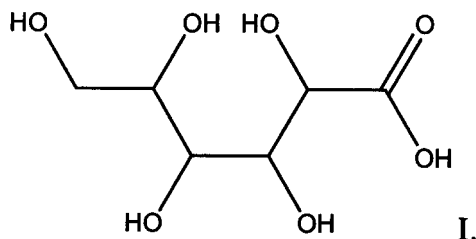
Por todo lo anterior, se ha buscado y encontrado un desactivador de metales alternativo al N,N'-disaliciliden-1,2-diamino propano para gasóleos y combustibles en general que, adicionalmente, mejora algunas deficiencias del mismo.

20 Explicación de la invención

Los autores de la presente invención han desarrollado una composición alternativa capaz de estabilizar los combustibles, introduciendo una determinada cantidad de un agente quelante, que es capaz de formar complejos con los iones metálicos, inhibiendo el efecto catalítico de los mismos y frenando la formación de sustancias insolubles que podrían
25 afectar al adecuado funcionamiento de los motores y calderas (obstrucción, corrosión, formación de depósitos).

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona una nueva composición de combustible donde el agente quelante es el compuesto de fórmula I:

30



ó cualquiera de sus sales. El ácido glucónico esta incluido en la fórmula I.

45 En esta invención se ha evaluado la eficacia del ácido glucónico a diferentes dosis, en un rango de entre 1 y 100 mg por kg de combustible.

En una realización preferida de la siguiente invención, el combustible es gasóleo de automoción, agrícola o de calefacción.

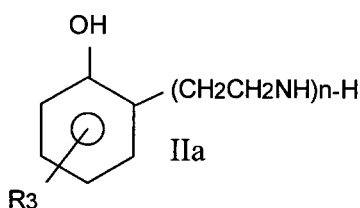
50 En otra realización preferida de la siguiente invención, la composición descrita comprende entre 2 y 50 mg de compuesto de fórmula I por cada kg de combustible.

En algunos casos se utiliza un dispersante (DISP) para mejorar la estabilidad del combustible impidiendo la aglomeración de insolubles y su deposición.

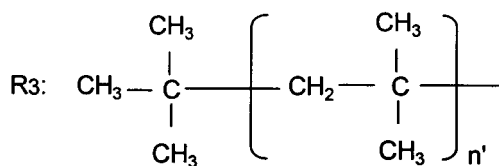
55

Por lo tanto, la composición descrita en la siguiente invención puede además comprender un dispersante como por ejemplo, pero sin limitarse, una base de Mannich ó sus derivados, representados por la siguiente fórmula IIa:

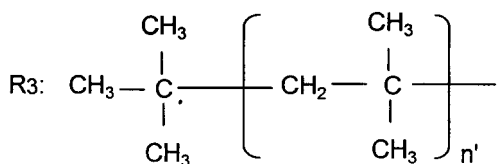
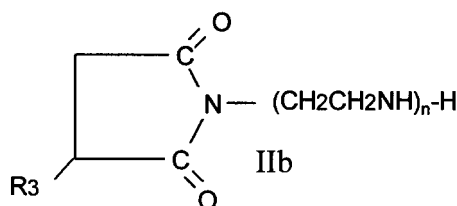
60



ES 2 301 358 B1



10 donde n varía de 1 a 10 ambos incluidos y n' varía de 10 a 100 ambos incluidos,
 ó una poli-isobutensuccinimida o sus derivados representados por la fórmula IIb:

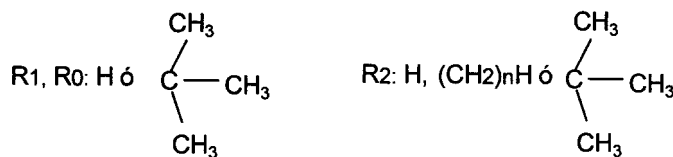
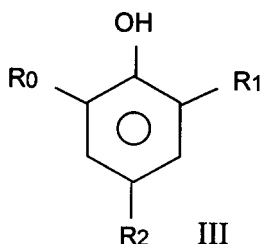


35 donde n varía de 1 a 10 y n' varía de 10 a 100, ó cualquier mezcla de ambos dispersantes o sus derivados.

El dispersante adicionado a la composición descrita en la presente invención se utiliza a una dosis comprendida entre 10 y 1000 mg por cada kg de combustible, mas preferentemente entre 50 y 300 mg por cada kg de combustible

40 También se puede adicionar un antioxidante a la composición descrita en la siguiente invención con el fin de mejorar la estabilidad del combustible, en particular de los gasóleos con bajo contenido en azufre o en ausencia de este antioxidante natural.

De esta forma, la composición descrita en la siguiente invención puede además comprender un antioxidante como por ejemplo, pero sin limitarse, los compuestos de fórmula III:



65 donde n varía entre 1 y 5, ambos valores incluidos.

ES 2 301 358 B1

En un segundo aspecto de la presente invención proporciona un procedimiento de obtención de la composición de combustible descrita anteriormente que comprende las siguientes etapas:

- a) formular un combustible, preferentemente un gasóleo de automoción, agrícola o de calefacción; y
- b) añadir al combustible preparado en a) una cantidad del compuesto de fórmula I, descrito anteriormente.

La cantidad del compuesto de fórmula I utilizado es preferentemente entre 1 y 100 mg por kg de combustible, y más preferentemente entre 2 y 50 mg por kg de combustible.

En una realización preferida del procedimiento de la presente invención comprende la adición de un dispersante de tipo poli-isobutensuccinimida según la fórmula IIb descrita anteriormente y preferentemente a una dosis entre 10 y 1000 mg por cada kg de combustible y, más preferentemente, entre 50 y 300 mg por cada kg de combustible.

Un último aspecto de la presente invención proporciona el uso del compuesto de fórmula I descrito anteriormente, para la estabilización de un combustible.

Más preferentemente el uso del compuesto de fórmula I descrito en la presente invención para la estabilización de un combustible, donde dicho combustible es preferentemente gasóleo de automoción, agrícola o de calefacción.

En la presente invención el término combustible engloba los combustibles líquidos destinados a producir energía calorífica o para ser utilizados en motores de combustión interna para producir energía mecánica.

El término "paquete multifuncional" se refiere a una composición que comprende, pero no se limita, a uno o varios componentes dispersantes, desemulsionantes ó antiespumantes. Esta composición puede contener así mismo, otros componentes como son estabilizantes, aditivos antiherrumbre ó mejoradores de cetano.

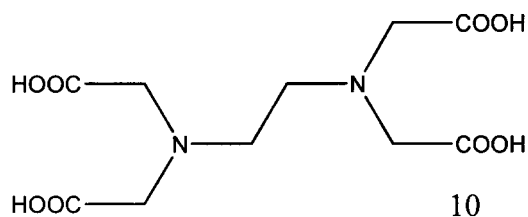
En la presente invención todos los términos técnicos y científicos tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto en la materia a la que la invención pertenece. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Exposición detallada de modos de realización

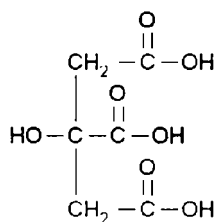
A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la estabilidad de la nueva composición descrita como una alternativa a otras composiciones existentes en el estado de la técnica.

En el ejemplo 1 se compara el ácido glucónico (fórmula I) con diferentes productos con capacidad quelante, a 5 mg de producto por kg de gasóleo. Los diferentes compuestos comparados se detallan a continuación:

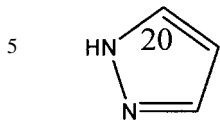
- Ácido etilendiaminotetracético



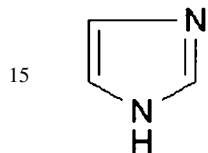
- Ácido cítrico



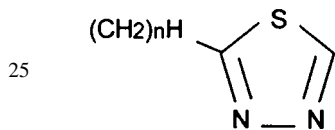
- Pirazol



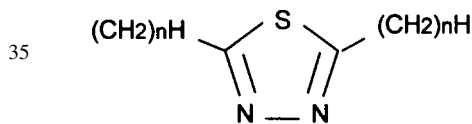
10 - Imidazol



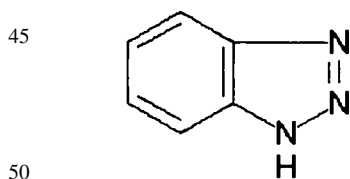
20 - Monoalquiltiodazoles



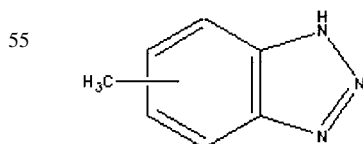
30 - Dialquiltiodazoles



40 - Benzotriazol



- Toliitriazol



60 El mejor comportamiento se obtiene con el ácido gluconico. Los otros agentes quelantes presentan un peor comportamiento, llegando incluso a promover la degradación en alguna de las muestras de gasóleo evaluadas.

65 En los siguientes ejemplos se ha evaluado la eficacia del ácido gluconico, comparándola con el desactivador de metales autorizado para querosenos de aviación (NNDDP: N,N'-disaliciliden-1,2-diamino propano), a diferentes dosis (2-50 mg/kg), en gasóleos de bajo contenido en azufre: (50 y 10 mg/kg), en presencia ó ausencia de metal (Cu²⁺) y en presencia o ausencia de un dispersante (DISP).

ES 2 301 358 B1

Además se comprobaron los posibles efectos secundarios del ácido glucónico sobre diferentes características, tales como, filtrabilidad (método propio), compatibilidad con aditivos (método propio), capacidad antiespumante (ensayos manual húmedo y seco, así como de inyección en probeta, NF-M-07-075), propiedades antiherrumbre (ASTM D-665-B; agua de mar) y emulsión con agua (método propio).

5 Ejemplo 1

Estabilidad térmica en presencia de cobre

10 Una muestra de 50 ml de gasóleo, dopada con 1 ppm de Cu^{2+} , se envejeció durante 90 minutos a 150°C en ausencia de luz. Transcurrido este tiempo se evalúa el incremento de color en el gasóleo, como medida de la absorbancia de la muestra diluida con un disolvente de absorbancia nula. Se ha evaluado la eficacia de los desactivadores de metales en tres tipos de gasóleo con distinto contenido de azufre: gasóleo de automoción (GDM1005), gasóleo agrícola (GDM1006) y gasóleo de calefacción (GDM239).

TABLA 1

Gasóleo	DM utilizado	Incremento absorbancia
GDM239	Ninguno	0,2068
GDM239	B	0,3076
GDM239	C	0,2426
GDM239	Ácido glucónico	0,1368
GDM239	E	0,2136
GDM239	F	0,2142
GDM239	G	0,2649
GDM239	H	0,2704
GDM239	I	0,2789
GDM239	J	0,3286
GDM239	K	0,3700
GDM1006	Ninguno	0,0741
GDM1006	B	0,0595
GDM1006	C	0,0386
GDM1006	Ácido glucónico	0,0269
GDM1006	E	0,0584
GDM1006	F	0,0485
GDM1006	G	0,0652
GDM1006	H	0,0661
GDM1006	I	0,0512
GDM1006	J	0,0427
GDM1006	K	0,0538
GDM1005	Ninguno	0,0699
GDM1005	B	0,0462
GDM1005	C	0,0654
GDM1005	Ácido glucónico	0,0445
GDM1005	E	0,0421
GDM1005	F	0,0536
GDM1005	G	0,0534
GDM1005	H	0,0599
GDM1005	I	0,0555
GDM1005	J	0,0805
GDM1005	K	0,0672

DM. Desactivador de metales.

ES 2 301 358 B1

Ejemplo 2

Detergencia HLPS

5 Una muestra de 250 ml de gasóleo se envejeció a 280°C, 38 bares, en un equipo similar al utilizado para determinar la estabilidad de queroseno (ASTM-D-3241), recirculando la muestra durante un máximo de 4 horas. Transcurrido este tiempo se evaluó la pérdida de carga a través de un filtro, situado aguas debajo de la zona de máxima temperatura. La tendencia a formar depósitos (TDF) se determina en función de la pérdida de carga y el tiempo transcurrido hasta la misma.

10

TABLA 2

15

Gasóleo	Contenido en azufre, mg/kg	DISP, ml/m3	DM1, mg/kg	DM2, mg/kg	Contenido en Cu ²⁺ , mg/kg	TDF
G235	50	0	0	0	0	4,7
G235	50	0	0	0	1	15,0
G235	50	600	0	0	1	2,6
G235	50	600	5	0	1	2,1
G235	50	600	0	10	1	1,8
G235	50	600	0	20	1	3,6
G235	50	0	5	0	1	7,5
G235	50	0	0	10	1	8,6
G235	50	0	0	20	1	7,3
G682	10	0	0	0	0	1,3
G682	10	0	0	0	1	2,2
G682	10	600	0	0	1	2,1
G682	10	600	5	0	1	1,1/2,4
G682	10	600	0	10	1	0,2/1,03
G682	10	600	0	20	1	1,3
G682	10	0	5	0	1	1,8
G682	10	0	0	10	1	2,2
G682	10	0	0	20	1	2,8

20

25

30

35

40

45 HLPS. Equipo alta temperatura y presión "Hot Liquid Process Simulator".

DM. Desactivador de metales.

DM1 N,N'-disaciliden-diamino-propano (NNDDP).

50

DM2 ácido glucónico (AG).

DISP. Paquete multifuncional con dispersante (poli-isobutensuccinimida al 25%). Este paquete incluye otros componentes como un aditivo antiherrumbre, antiespumante, desemulsionante y mejorador de cetano.

55

TFD. Tendencia a formar depósitos

60

Se trabajó con gasóleos de 50 y 10 ppm de azufre y se observó que la eficacia del AG en presencia de dispersante a 10 ppm era mejor que la del NNDDP a 5 ppm (TFD de glucónico: 1.1-0.2; TFD de NNDDP: 2.4-1.1), ver tabla 1.

Sin embargo, cuando se aumentó la dosis de AG hasta 20 ppm los resultados empeoraron (TFD: 1.3-3.6).

65

En este ensayo, se observó a su vez, que ninguno de los dos desactivadores de metales utilizados, son eficaces por sí solos, es decir sin dispersante.

ES 2 301 358 B1

Ejemplo 3

Estabilidad térmica UOP-835

- 5 Una muestra de 50 ml de gasóleo se envejeció durante 90 minutos a 150°C en ausencia de luz. Transcurrido este tiempo se filtra la muestra y se evalúa el incremento de color en el gasóleo, como medida de la absorbancia de la muestra diluida y la opacidad del filtro.

10

TABLA 3

Gasóleo	Contenido en S, mg/kg	DISP, ml/m3	DM1, mg/kg	DM2, mg/kg	Contenido Cu ²⁺ , mg/kg	Incremento absorbancia	Opacidad
G388	10	0	0	0	0	0,035	0,00
G388	10	0	0	0	1	0,059	0,06
G388	10	0	0	2	1	0,052	0,02
G388	10	0	0	5	1	0,050	0,04
G388	10	0	0	10	1	0,044	0,02
G388	10	600	0	2	1	0,048	0,03
G388	10	600	0	5	1	0,062	0,02
G388	10	600	0	10	1	0,048	0,02
G388	10	0	2	0	1	0,051	0,04
G388	10	0	5	0	1	0,039	0,03

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 301 358 B1

	G388	10	0	10	0	1	0,032	0,03
	G388	10	600	2	0	1	0,060	0,02
5	G388	10	600	5	0	1	0,058	0,03
	G388	10	600	10	0	1	0,044	0,03
	G235	50	0	0	0	0	0,031	0,01
	G235	50	0	0	0	1	0,072	0,04
10	G235	50	0	0	2	1	0,087	0,03
	G235	50	0	0	5	1	0,084	0,02
	G235	50	0	0	10	1	0,087	0,02
	G235	50	0	0	20	1	0,096	0,01
15	G235	50	0	0	50	1	0,064	0,00
	G235	50	600	0	2	1	0,073	0,01
	G235	50	600	0	5	1	0,072	0,02
	G235	50	600	0	10	1	0,092	0,01
20	G235	50	600	0	20	1	0,080	0,01
	G235	50	600	0	50	1	0,096	0,01
	G235	50	0	2	0	1	0,056	0,01
	G235	50	0	5	0	1	0,051	0,01
25	G235	50	0	10	0	1	0,027	0,02
	G235	50	600	2	0	1	0,054	0,02
	G235	50	600	5	0	1	0,049	0,01
	G235	50	600	10	0	1	0,02	0,01
30	G682	10	0	0	0	0	0,017	0,01
	G682	10	0	0	0	1	0,045	0,01
	G682	10	0	0	2	1	0,040	0,02
35	G682	10	0	0	5	1	0,040	0,01
	G682	10	0	0	10	1	0,041	0,03
	G682	10	0	0	20	1	0,045	0,01
	G682	10	0	0	50	1	0,044	0,00
40	G682	10	600	0	2	1	0,028	0,01
	G682	10	600	0	5	1	0,035	0,02
	G682	10	600	0	10	1	0,035	0,02
	G682	10	600	0	20	1	0,036	0,01
45	G682	10	600	0	50	1	0,035	0,03
	G682	10	0	2	0	1	0,036	0,01
	G682	10	0	5	0	1	0,027	0,00
	G682	10	0	10	0	1	0,009	0,02
50	G682	10	600	2	0	1	0,030	0,01
	G682	10	600	5	0	1	0,029	0,01
	G682	10	600	10	0	1	0,025	0,01
	G306	50	0	0	0	0	0,016	0,04
55	G306	50	0	0	0	1	0,118	0,07
	G306	50	0	0	2	1	0,096	0,04
	G306	50	0	0	5	1	0,112	0,03
	G306	50	0	0	10	1	0,132	0,04
60	G306	50	600	0	2	1	0,090	0,03
	G306	50	600	0	5	1	0,102	0,04
	G306	50	600	0	10	1	0,093	0,04

65

ES 2 301 358 B1

G306	50	0	2	0	1	0,086	0,03
G306	50	0	5	0	1	0,015	0,04
G306	50	0	10	0	1	0,020	0,01
G306	50	600	2	0	1	0,077	0,03
G306	50	600	5	0	1	0,065	0,02
G306	50	600	10	0	1	0,064	0,02

DM. Desactivador de metales.

DM1 N,N'-disaciliden-diamino-propano (NNDDAP)

DM2 ácido glucónico (AG).

DISP. Paquete multifuncional con dispersante (poli-isobutensuccinimida al 25%). Este paquete incluye otros componentes como un aditivo antiherrumbre, antiespumante, desemulsionante y mejorador de cetano.

Se emplearon cuatro muestras de gasóleos, de 50 y 10 ppm y se observó que, en presencia del dispersante (aditivado como paquete multifuncional), sobre los gasóleos de 10 ppm de S, el AG, a 10 ppm, presentaba mejores resultados que el NNDDAP a 5 ppm.

La relación de equivalencia, con dispersante, entre el NNDDAP y AG sería de 5:10 ppm, siendo AG más eficaz en las bases de 10 ppm y el NNDDAP en las de 50 ppm.

Ejemplo 4

Estabilidad a la oxidación

Se envejeció una muestra de gasóleo de 350 ml siguiendo las condiciones recogidas en la norma ISO12205 (16 horas, 95°C, con borboteo de oxígeno 3 L/h), en presencia de 1 mg/kg de Cu²⁺. Posteriormente, se determinaron los insolubles producidos, como suma de filtrables (0,8 micras) y adherentes (lavado con tridisolvente y evaporación a 160°C), medidos en g/m³. El Cu²⁺ se añadió como reactivo en forma de acetato.

TABLA 4

Gasóleo	Contenido en S, mg/kg	DISP, ml/m ³	DM1, mg/kg	DM2, mg/kg	Contenido en Cu ²⁺ , mg/kg	Insolubles totales, g/m ³	Incremento absorbancia
G235	50	0	0	0	0	1,7	0,020

ES 2 301 358 B1

	G235	50	0	0	0	1	Bloquea filtro	No medido
5	G235	50	0	0	2	1	Bloquea filtro	0,625
	G235	50	0	0	5	1	Bloquea filtro	0,562
10	G235	50	0	0	10	1	Bloquea filtro	0,635
	G235	50	0	0	20	1	Bloquea filtro	0,604
15	G235	50	0	0	50	1	Bloquea filtro	0,620
	G235	50	600	0	2	1	16,3	0,311
	G235	50	600	0	5	1	26,0	0,284
	G235	50	600	0	10	1	20,0	0,319
20	G235	50	600	0	20	1	8,0	0,145
	G235	50	600	0	50	1	61,0	0,329
	G235	50	0	2	0	1	Bloquea filtro	0,505
25	G235	50	0	5	0	1	11,7	0,149
	G235	50	0	10	0	1	6,8	0,045
	G235	50	600	2	0	1	11,4	0,344
	G235	50	600	5	0	1	4,8	0,038
30	G235	50	600	10	0	1	2,9	0,041
	G682	10	0	0	0	0	6,0	0,011
	G682	10	0	0	0	1	448,8	0,344
	G682	10	0	0	2	1	249,1	0,349
35	G682	10	0	0	5	1	286,9	0,387
	G682	10	0	0	10	1	250,6	0,367
	G682	10	0	0	20	1	176,5	0,369
	G682	10	0	0	50	1	187,4	0,395
40	G682	10	600	0	2	1	33,2	0,241
	G682	10	600	0	5	1	20,8	0,224
	G682	10	600	0	10	1	15,4	0,153
	G682	10	600	0	20	1	10,6	0,089
45	G682	10	600	0	50	1	32,3	0,317
	G682	10	0	2	0	1	260,5	0,425
	G682	10	0	5	0	1	354,3	0,391
	G682	10	0	10	0	1	4,8	0,029
50	G682	10	0	20	0	1	6,3	0,025
	G682	10	0	50	0	1	5,7	0,036
	G682	10	600	2	0	1	9,7	0,216
	G682	10	600	5	0	1	9,2	0,240
55	G682	10	600	10	0	1	12,0	0,031
	G682	10	600	20	0	1	6,9	0,028
	G682	10	600	50	0	1	6,9	0,046

60 DM. Desactivador de metales.

DM1 N,N'-disaciliden-diamino-propano (NNDDAP)

65 DM2 ácido glucónico (AG).

DISP. Paquete multifuncional con dispersante (poli-isobutensuccinimida al 25%). Este paquete incluye otros componentes como un aditivo antiherrumbre, antiespumante, desemulsionante y mejorador de cetano.

ES 2 301 358 B1

Se observó que al adicionar AG, sin dispersante, se reducían los insolubles de la base de 10 ppm a la mitad (de 448.8 a 187-250 g/m³) a cualquier dosis de aditivación (2-50 mg/kg).

En los casos en que se añadió dispersante, el ácido glucónico presentó los mejores resultados a 20 ppm, (8-11 g/m³), siendo eficaz desde las 2 ppm y consiguiendo menos de 21 g/m³ a 10 ppm. Es decir, en este caso no se observó ningún beneficio aumentando la dosis. Se hicieron ensayos hasta 50 ppm.

Ejemplo 5

10 Ensayo 5-1. *Estabilidad frente a la luz*. Se envejeció una muestra de 50 mL de gasóleo a 40°C sometidos a una radiación UV constante durante 48 horas y se evaluaron los insolubles producidos de forma similar al ensayo 2, adaptando el filtro, el equipo de filtración y la evaporación a la cantidad de muestra empleada.

TABLA 5-1

Gasóleo	Contenido en S, mg/kg	DISP, ml/m ³	DM1, mg/kg	DM2, mg/kg	Contenido en Cu ²⁺ , mg/kg	Insolubles totales, g/m ³	Incremento absorbancia
G235	50	0	0	0	0	27,1	0,031
G235	50	0	0	0	1	32,2	0,065
G235	50	600	0	0	1	38,0	0,051
G235	50	600	5	0	1	13,2	0,033
G235	50	600	0	10	1	23,0	0,022
G235	50	600	0	20	1	29,9	0,043

DM. Desactivador de metales.

DM1 N,N'-disaciliden-diamino-propano (NNDDAP)

DM2 ácido glucónico (AG).

DISP. Paquete multifuncional con dispersante (poli-isobutensuccinimida al 25%). Este paquete incluye otros componentes como un aditivo antiherrumbre, antiespumante, desemulsionante y mejorador de cetano.

Se observó el AG a 10 ppm reducía los insolubles hasta 23 g/m³.

40 Ensayo 5-2. *Estabilidad DUPONT* (6 semanas, 43°C). Se almacenó un volumen de 350 ml de muestra 43°C durante 42 días y posteriormente se cuantificaron los depósitos formados, tanto insolubles como adherentes, y el aumento de absorbancia.

TABLA 5-2

Gasóleo	Contenido en azufre, mg/kg	DISP, ml/m ³	DM1, mg/kg	DM2, mg/kg	Contenido en Cu ²⁺ , mg/kg	Insolubles totales, g/m ³	Incremento absorbancia
G235	50	0	0	0	0	1,7	0,031
G235	50	0	0	0	1	6,6	0,182
G235	50	600	0	0	1	19,5	0,214
G235	50	600	5	0	1	7,5	0,373
G235	50	600	0	10	1	5,9	0,277
G235	50	600	0	20	1	7,4	0,353

DM. Desactivador de metales.

DM1 N,N'-disaciliden-diamino-propano (NNDDAP)

DM2 ácido glucónico (AG).

DISP. Paquete multifuncional con dispersante (poli-isobutensuccinimida al 25%). Este paquete incluye otros componentes como un aditivo antiherrumbre, antiespumante, desemulsionante y mejorador de cetano.

ES 2 301 358 B1

Se observó que ambos desactivadores de metales eran eficaces a las dosis evaluadas (NNDDP a 5 ppm y AG a 10 y 20 ppm), consiguiendo reducir los insolubles formados por la base en presencia de cobre y dispersante hasta menos de la mitad (de 19.5 g/m³ hasta < 5.9 g/m³) ver Tabla 5-2.

5 Ensayo 5-3: *Estabilidad Rancimat*. Se pasó aire a través de una muestra de gasóleo a 110°C. Los vapores producidos en el proceso de oxidación, junto con el aire, pasaban a un recipiente que contenía agua destilada donde se midió la conductividad, que aumenta por los ácidos formados durante el envejecimiento. El final del periodo de inducción, fue indicado cuando la conductividad comenzó a aumentar rápidamente. Con objeto de identificar la desestabilización progresiva (sin aumento brusco en la producción de ácidos), también se anota el tiempo transcurrido hasta una determinada conductividad.

En la siguiente tabla (Tabla 5-3) se indican los resultados del ensayo mencionado.

TABLA 5-3

Gasóleo	Contenido en azufre, mg/kg	DISP, ml/m ³	DM1, mg/kg	DM2, mg/kg	Contenido en Cu ²⁺ , mg/kg	Período de inducción, h	Tiempo para delta kappa 40 microsiemens
G235	50	0	0	0	0	20,7//17,1	21,1//20,8
G235	50	0	0	0	1	6//6,5	3,8//0,6
G235	50	600	0	0	1	15//17,3	8,3//8,1
G235	50	600	5	0	1	17,3//19,3//19,5	7,3//7,3//7,1
G235	50	600	0	10	1	14,9//17,5	10,3//9,5
G235	50	600	0	20	1	20//14,9	8,7//8,2

DM. Desactivador de metales.

DM1 N,N'-disaciliden-diamino-propano (NNDDAP)

DM2 ácido glucónico (AG).

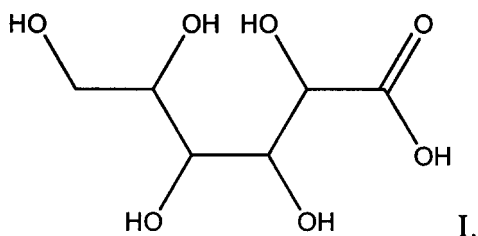
DISP. Paquete multifuncional con dispersante (poli-isobutensuccinimida al 25%). Este paquete incluye otros componentes como un aditivo antiherrumbre, antiespumante, desemulsionante y mejorador de cetano.

Como puede observarse, no existían diferencias en eficacia entre el NNDDP a 5 ppm y el AG a 10 y 20 ppm. Los dos desactivadores de metales, a las dosis indicadas, mejoraban el resultado en presencia de cobre y dispersante hasta valores cercanos a los del gasóleo base. El ácido glucónico presenta un mejor comportamiento que el NNDDP si se tiene en cuenta la desestabilización progresiva.

REIVINDICACIONES

1. Composición de combustible que comprende un compuesto de fórmula I:

5



10

15

o cualquiera de sus sales.

2. Composición según reivindicación 1 donde el combustible es gasóleo de automoción, agrícola o de calefacción.

20

3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende entre 1 y 100 mg de compuesto de fórmula I por cada kg de combustible.

25

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende entre 2 y 50 mg de compuesto de fórmula I por cada kg de combustible.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además, un dispersante seleccionado de entre los siguientes:

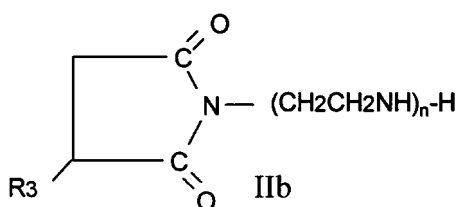
30

- a. una base de Mannich ó sus derivados,
- b. una poli-isobutensuccinimida ó sus derivados, ó
- c. una mezcla de ambas.

35

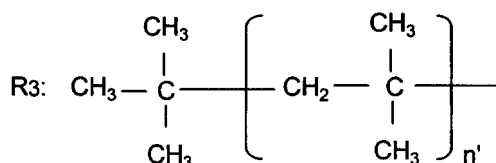
6. Composición según reivindicación 5 donde el dispersante es la poli-isobutensuccinimida de fórmula IIb:

40



45

50



55

donde n varía de 1 a 10 y n' varía de 10 a 100.

7. Composición según reivindicaciones 5 ó 6 donde el dispersante se utiliza en una proporción de 10 a 1000 mg por cada kg de combustible.

8. Composición según reivindicaciones 5 ó 6 donde el dispersante se utiliza en una proporción de 50 a 300 mg por cada kg de combustible.

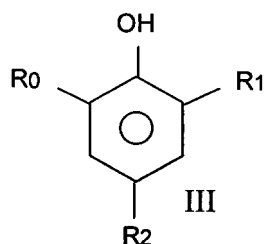
65

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8 donde el dispersante se incorpora junto con el resto de componentes de un paquete multifuncional.

ES 2 301 358 B1

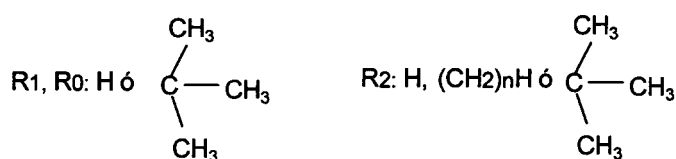
10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además un antioxidante de fórmula III:

5



10

15



20

donde n está comprendido entre 1 y 5.

25

11. Procedimiento de obtención de una composición de un combustible de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las siguientes etapas:

a. formular un combustible, y

30

b. añadir al combustible preparado en a) un compuesto de fórmula I.

12. Procedimiento según la reivindicación 11 donde la composición de combustible es cualquiera de las composiciones descritas en las reivindicaciones 2 a 10.

35

13. Uso de un compuesto de fórmula I para la estabilización de un combustible.

14. Uso según la reivindicación 13 donde el combustible es gasóleo de automoción, agrícola o de calefacción.

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 301 358

② Nº de solicitud: 200601236

③ Fecha de presentación de la solicitud: 12.05.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2951751 A(MCDERMOTT JOHN) 06.09.1960, ejemplos 1-4; reivindicaciones 8,9.	1-4,11-14
X	US 3850586 A (IWAMA A et al) 26.11.1974, ejemplo 8.	1,2,11-14
X	US 2005062013 A (SAPIENZA RICHARD et al) 24.03.2005; reivindicaciones 1,7,27.	1,11,13
Y	US 2005223627 A (EYDOUX FRANK et al) 13.10.2005, tablas 2,3; reivindicaciones 30,43,45.	1-14
Y	US 5340369 A(KOCH FREDERIK et al) 23.08.1994, columna 67, líneas 36-41.	1-14
Y	ES 2245872 A1 (REPSOL YPF SA) 16.01.2006, reivindicación 1.	1-14
Y	JP 01188593 A (MARUZEN OIL CO LTD) 27.07.1989, (resumen) [en línea] [recuperado el 12.03.08], recuperado de EPO-WPI, AN 1989-259865[36], DW 198936.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

20.05.2008

Examinador

A. Colomer Nieves

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C10L 1/188 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 10/18 (2006.01)