

AÑO 1958

Expediente núm. 244477



244477

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INVENCIÓN** por **VEINTE** años, en España

a favor de

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, de nacionalidad
norteamericana domiciliado en **135 East 42nd Street, Nueva**
~~York~~ **York, N.Y., EE.UU. de A.** núm.

por:

«**MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES HIDRO-
CARBURADOS QUE HIERVEN EN LA GAMA DE LA GASOLINA**»

Nº 10168

Agente Sr. ELZABURU

16 OCT 1958

P.- 17.435.
A. 36.222
D/48631 - FB LJR/MB



1958

244477

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 135 East 42nd Street, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:
"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA OBTENCION DE COMBUSTIBLES HIDROCARBURADOS QUE INTERVEN EN LA GAMA DE LA GASOLINA".

Esta invención se refiere a composiciones carburantes hidrocarbonadas de índice de octano elevado.

Los recientes aumentos en los índices de compresión de los motores de automóvil han obligado a los refinadores de petróleo a producir carburantes que posean el índice de octano exigido por estos motores. Los carburantes "premium" en la actualidad tienen índices de octano de investigación comprendidos entre 97 y 100, y se predice que estos carburantes "premium" habrán de tener índices de octano comprendidos entre 105 y 110, dentro de 5 años, para satisfacer las exigencias de octano de los motores automóviles de alta compresión predichos para dicha fecha. Para producir carburantes "premium" de índices de octano de 97 y más, ha sido necesario que los refina-

244477



dores se basarán principalmente en las operaciones de refinación catalítica, tales como el cracking catalítico fluido, la reformación catalítica, la alquilación y la isomerización catalítica.

5 El cracking catalítico y la reformación catalítica, que son las operaciones de refino más empleadas para la obtención de carburantes de índice de octano elevado, producen cantidades sustanciales de productos aromáticos; el cracking catalítico produce también una cantidad considerable de olefinas. Es
10 bien sabido que las olefinas y los aromáticos, aunque poseen índices de octano altos, tienen una respuesta peor a los compuestos orgánicos de plomo, tales como el plomo-tetraetilo, que los componentes alifáticos saturados de las gasolinas. Según
15 ésto, a medida que el contenido en productos aromáticos y olefinicos de las gasolinas ha ido aumentando para alcanzar los índices de octano exigidos por los motores de compresión elevada de los automóviles modernos, la respuesta al plomo de los carburantes resultantes, ha ido disminuyendo. Dicho de otra
20 manera, el incremento en el índice de octano que se consigue por la adición de un compuesto de plomo orgánico disminuye a medida que aumenta el contenido en olefinas y productos aromáticos del carburante base. La presente invención se basa en el descubrimiento de que el índice de octano de carburantes
25 plomados para motor que contienen una concentración sustancial de componentes de índice de octano alto, es decir, aromáticos, olefinas y mezclas de los mismos, puede ser mejorado notablemente por la adición de cantidades de ciertos mejoradores o apreciadores del índice de octano que se describen más adelante.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un carburante hidrocarbonado con límites de ebullición correspondientes
30

244477



J. 1959

a la gasolina, que contiene un agente antidetonante de plomo orgánico, una concentración sustancial de componentes de índice de octano alto seleccionados del grupo constituido por hidrocarburos olefínicos, hidrocarburos aromáticos y mezclas de los mismos y, por lo menos, 0,1 volúmen por ciento de uno o más mejoradores del índice de octano que tienen la fórmula general: $R^1(X)_n(R^2)_mCOOR$, $[R^1(X)_n(R^2)_mCO]_2O$, o R^1CHO , donde R^1 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo monovalente que contiene 1-29 átomos de carbono, R^2 es un radical hidrocarbilo divalente que contiene 1-18 átomos de carbono, R es hidrógeno o un radical hidrocarbilo alifático terciario que contiene de 4 a 18 átomos de carbono, X es $-O-$ o $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$, n y m son números enteros que tienen un valor de 0 o 1, y el número máximo de átomos de carbono en R^1 , R^2 y X es 29.

Son mejoradores efectivos del índice de octano incluidos en las fórmulas anteriores los ácidos hidrocarbilo monocarboxílicos que contienen 1-30 átomos de carbono y sus anhídridos, los ácidos ceto hidrocarbilo carboxílicos, los ácidos eter hidrocarbilo monocarboxílicos, los ésteres de alquilo terciario de ácidos hidrocarbilo monocarboxílicos, y los aldehídos que contienen de 2 a 30 átomos de carbono. Los ésteres de alquilo terciario se descomponen in situ durante el funcionamiento del motor, dando olefinas y ácidos monocarboxílicos que posteriormente son los mejoradores efectivos del índice de octano. Los aldehídos se oxidan in situ durante el funcionamiento del motor pasando a los ácidos monocarboxílicos.

Según otra característica de esta invención, dicho mejorador del índice de octano es una combinación aditiva sinérgica con 0,1 volúmen por ciento, por lo menos, de una o más arilaminas que tienen la fórmula general: R^3NHR^4 , en la que R_3 es

244477



1958

un radical aril o alcaril hidrocarbilo, monocíclico o bicíclico, que contiene 6-16 átomos de carbono, y R^4 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo que contiene 1-12 átomos de carbono. Se ha encontrado que estas arilaminas primarias y secundarias reaccionan de un modo sinérgico con los mejoradores del índice de octano de las fórmulas generales anteriores, mejorando el índice de octano de las gasolinas plomadas que tienen el contenido prescrito de aromático y/u olefina.

La acción de los mejoradores del índice de octano de la invención en el aumento del índice de octano de la gasolina se caracteriza por varias propiedades especiales. En primer lugar, los mejoradores del índice de octano parecen ser inefectivos para aumentar el índice de octano de las gasolinas, a no ser que un agente antidetonante de plomo orgánico, normalmente el plomo tetraetilo, sea un componente de la mezcla de gasolina.

La segunda característica extraordinaria de la acción de los mejoradores de octano de la invención en el aumento del índice de octano de las gasolinas es el hecho de que concentraciones iguales de aditivos parece que causan un mejoramiento mayor del índice de octano, por encima del nivel de 100 octanos que por debajo del nivel de 100 octanos. Por ejemplo, se ha logrado, en escala de investigación, un mejoramiento de 3,9 unidades octano, con una concentración de 0,5% en peso de ácido 2-etil hexanoico en carburante base de 105 octanos, mientras que se consiguió solamente un mejoramiento de 2,3 unidades con la misma concentración de ácido 2-etilhexanoico en un carburante base que tenía 96,6 de índice de octano.

La tercera característica especial de la acción de los mejoradores del índice de octano de la invención es que parece

244477



1958

que no tienen prácticamente ningún efecto sobre el índice de octano de una gasolina constituida esencialmente por hidrocarburos alifáticos saturados, incluso en el caso de que haya presente un antidetonante de plomo orgánico. Como los agentes antidetonantes de plomo orgánico ejercen su mejoramiento máximo del índice de octano en gasolinas hidrocarbonadas de base predominantemente parafínica saturada, y su efecto mínimo se manifiesta sobre el índice de octano de gasolinas ricas en olefinas y aromáticos, la presente invención complementa de un modo neto la acción del plomo tetraetilo como mejorador del índice de octano. Los ácidos monocarboxílicos y los derivados de la fórmula indicada ejercen su efecto mínimo cuando el plomo tetraetilo presenta su efecto máximo, y manifiestan su efecto máximo sobre los índices de octano cuando el plomo tetraetilo ejerce su efecto mínimo.

Las nuevas composiciones carburantes de esta invención deben tener una concentración mínima de componentes aromáticos y/u olefínicos de 10 volúmenes por ciento, por lo menos. Los componentes aromáticos y/u olefínicos del carburante para motor de la invención pueden constituir hasta 100 volúmenes por ciento del mismo pero generalmente desciende a valores comprendidos entre 20 y 80 volúmenes por ciento. Se cree que es necesaria la concentración mínima de 10% para que los mejoradores del índice de octano de la invención ejerzan un mejoramiento significativo del índice de octano.

Los componentes aromáticos del carburante para motor de la invención son suministrados generalmente por las operaciones de reformación catalítica o cracking catalítico. El reformado catalítico es particularmente rico en aromáticos. Los componentes olefínicos del carburante de motor de la invención derivan, bien sea del cracking térmico o bien del cracking ca-

244477



talítico o de la polimerización.

El reactivo de plomo orgánico necesario para la acción de los mejoradores de octano de la invención es un compuesto de plomo tetraalquilo de la clase que se sabe posee acción antidetona-
5 antidetona-
nate. El plomo tetraetilo se usa de un modo prácticamente universal como antidetona-
nate, pero se conocen otros compuestos de plomo tetra-alquilo, tales como plomo tetrametilo, plomo tetrabutilo, plomo tetra-amilo, plomo tetrapropilo, etc., que se sabe poseen propiedades antidetona-
nates y pueden usarse
10 en las composiciones carburantes de la invención, junto con ácidos monocarboxílicos y derivados.

Las mezclas de plomo tetraetilo que se encuentran en el comercio para empleo en el automovil contienen una mezcla de cloruro de etileno-bromuro de etileno, que sirve para eliminar
15 el plomo de la cámara de combustión en forma de haluros de plomo volátiles. Tal como se utiliza posteriormente en los ejemplos ilustrativos de la invención, el "fluido de plomo tetra-
etilo" se refiere al producto comercial que comprende plomo tetraetilo, cloruro de etileno y bromuro de etileno, estando
20 presentes estos dos últimos reactivos, en cantidades de 1,0 y 0,5 de las teóricas, respectivamente, denotando estas cantidades teóricas la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción con el plomo contenido en el plomo tetraetilo.

El reactivo de plomo orgánico está presente en las composiciones carburantes de la invención en concentraciones comprendidas desde 0,5 ml. por cada 3,80 litros, hasta el límite
25 estatuido de concentración de reactivo de plomo orgánico que, en el momento actual, es de 3 ml. por cada 3,80 litros en el caso de carburante para automóvil y 4,6 ml. por cada 3,80 li-
30 tros en el caso de carburante de aviación. La concentración

244477



usual de plomo tetraetilo está comprendida entre 1 y 3 ml. por cada 3,80 litros en gasolina para automóvil y 2-4,6 ml. por cada 3,80 litros en gasolina de aviación.

5 Aparentemente, la acción de los mejoradores del índice de octano de esta invención depende del radical del ácido carboxílico, -COOH, puesto que los ácidos monocarboxílicos alifáticos, los ácidos aril-monocarboxílicos, los ácidos monocarboxílicos cicloalifáticos y los compuestos que se convierten en los mismos in situ durante el funcionamiento del motor, 10 tal como el ester de alquilo terciario de ácidos monocarboxílicos y aldehidos, son efectivos para aumentar el índice de octano de carburante plomados que contienen la dosis prescrita de aromáticos y/u olefinas.

 Son ejemplos de ácidos monocarboxílicos eficaces, los siguientes: 15 Acido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido caproico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cúmico, ácido benzoico, ácido cinámico, ácido ciclohexano carboxílico, ácido fenilacético y los anhídridos de los mismos. Ejemplos de ácidos 20 eter monocarboxílicos y cetomonocarboxílicos efectivos son los siguientes: ácido metoxiacético, ácido etoxiacético, ácido fenoxiacético, ácido 3-etoxipropiónico, ácido o-etoxibenzoico, ácido levulinico, ácido 4-ceto estearico, ácido 3-oxo-n-hexanoico y ácido 3-fenil 3-oxo-propanoico.

25 Los esteres de alquilo terciario de ácidos monocarboxílicos son mejoradores del índice de octano particularmente preferidos para el uso comercial a causa de que se preparan partiendo de materiales fácilmente asequibles, es decir, olefinas y ácidos monocarboxílicos, y son prácticamente no-corrosivos. 30 Son ejemplos de esteres de alquilo terciario efectivos los siguientes: acetato de butilo terc., formiato de butilo

244477



terc., propionato de amilo terc., caproato de amilo terc., laurato de butilo terc., ciclohexano carboxilato de amilo terc., cinamato de octilo terc., y benzoato de butilo terc. Los ester-
5 teres de alquilo terciario preferidos derivan de ácidos monocarboxílicos alifáticos y aromáticos que contienen 1-14 átomos de carbono, y de un radical hidrocarbilo alifático terciario que contiene 4-12 átomos de carbono.

Ejemplos de aldehidos efectivos son los siguientes: aldehido benzoico, aldehido butírico normal, aldehido isobutírico,
10 co, aldehido propiónico, aldehido acético, para-aldehido, que es un trímero del aldehido acético, aldehido laúrico y aldehido toluico.

Los mejoradores del índice de octano de la invención tienen que estar presentes en las composiciones plomadas que con-
15 tienen aromáticos y/u olefínicos, de la invención, en una concentración mínima de 0,1 volumen por ciento antes de que se logre un mejoramiento significativo del índice de octano. Cuando la concentración del mejorador de octano está por debajo de 0,1 volumen por ciento, aproximadamente, no se consigue mejoramiento del índice de octano en las gasolinas plomadas de la
20 composición prescrita aquí. La concentración preferida del mejorador de octano está comprendida entre 0,2 y 1,5 volúmenes por ciento obteniéndose generalmente un mejoramiento máximo de octano a una concentración comprendida aproximadamente entre
25 0,5 y 1,0 volúmenes por ciento.

Con la mayoría de los mejoradores de octano, hay una caída en el mejoramiento del índice de octano cuando la concentración pasa de 1,5 volúmenes por ciento, aproximadamente. Pueden emplearse concentraciones del mejorador de octano hasta de
30 5,0 volúmenes por ciento pero, además de que hay una ligera dis-

244477

16 OCT



minución en el mejoramiento del índice de octano a las concentraciones más elevadas, razones de índole económica excluyen el uso de tales concentraciones.

Son ejemplos de arilaminas que forman aditivos antidetonantes sinérgicos con ésteres de alquilo terciario de ácidos monocarboxílicos, las siguientes: anilina, N-metil anilina, N-etil anilina, N-isopropil anilina, N-butil(terc.)-anilina, N-butil (n)-anilina, o-toluidina, p-toluidina, m-toluidina, N-metil- o-toluidina, N-etil o-toluidina, N-butil (terc.)-butil p-toluidina, difenilamina, alfa-naftilamina, di(o-metil fenil) amina.

Las arilaminas se emplean en una concentración mínima de 0,1 volumen por ciento antes de que se realice un mejoramiento sinérgico significativo en el índice de octano con la concentración prescrita de mejorador de octano. La concentración preferida de arilamina empleada en el aditivo antidetonante sinérgico de la invención está comprendida entre 0,2 y 1,0 volúmenes por ciento. Aunque pueden emplearse concentraciones de aril amina hasta de 5 volúmenes por ciento en combinación sinérgica con ésteres de alquilo terciario, razones de índole económica excluyen el uso de tales concentraciones en composiciones comerciales de carburante. Prácticamente, la concentración límite superior de arilamina se fija aproximadamente en 2,0 volúmenes por ciento.

En la tabla I se demuestra la acción de los mejoradores del índice de octano de esta invención en el incremento del índice de octano de carburante plomado que tiene un contenido aromático alto. La gasolina base a la que se han añadido los diversos compuestos en la concentración que se indica, era una nafta reformada catalíticamente que contenía 3 cc. de fluido plomo

244477



tetraetilo por cada 3,80 litros, que tenía un punto de ebullición inicial de 54,44°C. y un punto final de 202,2°C. El carburante base tenía un "índice de octano" de investigación (ROM) de 96,6, una concentración en aromáticos de 48 volúmenes por

5 ciento, según resulta midiendo por el método de Análisis de Indicador Fluorescente (FIA).

Tabla I

Indices de octano de investigación en carburante base 96,6

		Acido por ciento				
Mejoradores de octano		0.05	0.1	0.25	0.50	0.75
	Fórmico		97.2	97.3	97.5	
	Acético				97.8	
	Propiónico		97.4	98.0	97.9	
15	Capróico			97.1	98.4	98.1
	Heptanoico normal				97.8	
	Pelargónico				97.8	
	Capríco			97.2	97.6	97.6
	Láurico			96.8	97.2	98.2
20	Mirístico				98.0	
	Palmítico				97.6	
	Estearico				97.5	
	Behénico				97.4	
	2-etil butírico				97.6	
25	4-metil valerianoico			98.5	98.6	98.0
	2-etil hexanoico	96.6	98.5	98.9	98.9	
	C ₁₀ , ácido obtenido por oxidación del producto de carbonilación del					
30	trímero de propileno.				98.0	
	Di-neopentil acético				98.8	
	Neopentil, butil (terc.) metil acético				98.4	
	Oleico				97.5	
35	Acidos grasos de coco				98.2	
	Acidos Snodotte				97.5	
	Ciclohexanocarboxílico				97.9	
	Fenilacético				97.9	
	Cinámico				97.9	
40	Benzoico				99.0	
	2-etilhexanoato de butilo terc.				97.7	
	Benzoato de butilo terc.				97.9	
	Aldehido benzoico				97.6	
45	Aldehido butírico normal		97.2	97.6	98.6	
	Aldehido isobutírico		97.3		97.7	
	Aldehido propiónico		97.2	97.2	97.4	
	Paraaldehido		97.2	97.2	97.0	
	2-etil hexaldehido				97.2	
50	Acido levulínico			97.6	97.8	
	Acido 4-ceto esteárico			97.2	97.2	
	Metoxiacético				98.0	
	Etoxiacético				98.1	

244477



Los datos de la tabla anterior demuestran la eficacia de la concentración prescrita de mejorador de octano para aumentar el índice de octano de gasolina plomada que tiene el contenido de aromáticos prescrito. Se demuestra que los ácidos hidrocarbilo monocarboxílicos, cetoácidos, ésteres de alquilo terciario y los aldehidos logran un mejoramiento sustancial en el índice de octano de nafta reformada catalíticamente.

Los datos de la tabla I demuestran también que es necesario emplear una concentración de 0,1 volúmenes por ciento, por lo menos, para obtener cualquier mejoramiento apreciable en el índice de octano del carburante que contiene productos aromáticos plomado. La adición de 0,05 volúmenes por ciento de ácido 2-etilhexanoico, que es uno de los ácidos más eficaces, no da un mejoramiento de octano mensurable, mientras que se logró un mejoramiento de casi dos unidades, cuando se incorporó una concentración de 0,1 volúmenes por ciento de este ácido en el carburante plomado.

En la tabla II se muestra la acción de los mejoradores de octano de la invención para aumentar el índice de octano de una gasolina plomada que tiene un índice de Octano de Investigación de 100. El carburante base empleado en la tabla II era una mezcla que contenía aproximadamente 5 por ciento de butano, 38 por ciento de nafta fluida ligera de cracking catalítico y 57 por ciento de nafta reformada catalíticamente. El carburante base contenía 3 cc. de fluido tetraetilplomo por cada 3,80 litros, y tenía un contenido de aromáticos de 24 volúmenes por ciento, aproximadamente, según se mide por el método del análisis de indicador fluorescente. El carburante base de 100 octanos tenía un punto de ebullición inicial de

244477



36,66°C. y un punto final de 183,88°C.

TABLA II

		Indices de octano de investigación en gasolina 100 octanos Volumen por ciento de ácido en el carburante.				
		0.1	0.25	0.50	1.00	2.00
5	Láurico		100.1	100.4	101.8	100.9
	Cáprico		99.6	100.5	101.3	
10	Neopentil, butil (terc.) -metil acético		100.4	100.9	101.2	
	Cúmico		99.7	100.7	101.4	
	Ciclohexanocarboxílico	100.3	100.8	101.9	100.4	98.6
15	2-etilhexanoico		101.2 (0.2%)	102.1	102.0	
	Benzoico			100.9		
	2-etilhexanoato de bu- tilo (terc.)	100.1	100.5	100.4	100.8	100.1
20	Benzoato de butilo (terc.)	100.5	100.8	101.1	101.2	100.1

En la tabla III se indica la acción de mejoradores del índice de octano de la invención para mejorar el índice de octano de gasolina de 105 octanos. El carburante base contenía 3 cc. de fluido plomo tetraetilo por cada 3.80 litros y contenía aproximadamente 10 por ciento de butano normal, 40 por ciento de alquilato isobutano-isobutileno, 10% de pentenos procedentes de nafta fluida de cracking catalítico y 40% de reformato catalítico denso. Este carburante de Índice de Octano de Investigación 105, tenía un contenido de aromáticos de 35%, aproximadamente, y un contenido de olefinas de 6 por ciento, aproximadamente, con un punto de ebullición inicial de 32,22°C. y un punto final de 186,1°C.

TABLA III (Hoja siguiente)

TABLA III

244477



Indices de Octano de Investigación,
carburante 105 octanos

Volúmen por ciento de aditivo en car-
burante

	0.1	0.25	0.50	0.75	1.0	2.0
5 Acetato de butilo terc.			106.4		107.0	106.4
Benzoato de butilo terc.	106.1	106.9	107.6	107.8	107.5	
10 2-etilhexanoato de butilo terc.	106.0	106.4	107.0	107.1	106.6	
Acido ciclohexano-carboxílico	105.8	106.5	107.8		106.7	
2-etilhexanoico		107.6	109.2			
15 Benzoico	106.0	107.9	108.6		107.4	
Aldehido benzoico		105.3	105.7		106.9	
Aldehido butírico n.			105.8		105.8	
Aldehido C ₆ (carbonilación de olefina C ₅).		107.0	106.7		106.2	
20 Aldehido C ₈ (carbonilación de olefina C ₇).		105.9	106.0		105.5	
Anhídrido acético			107.2	107.6		
Anhídrido propiónico			107.2	107.8		
Anhídrido butírico n.			108.0	107.9		
25 Anhídrido isobutírico			107.2	107.9		

Los mejoramientos de octano en el carburante base de 105 octanos que resultan de la adición de los mejoradores de octano de la invención son particularmente significativos. Es de particular interés el hecho de que se consiga mayor mejoramiento de octano en el carburante base de 105 octanos que en los carburantes base de índice de octano menor de las tablas I y II respectivamente, a concentraciones equivalentes de mejoradores de octano.

En la tabla IV se presentan datos que muestran la nece-

244477



sidad de la presencia de un antidetonante de plomo orgánico en
 un carburante que contenga aromáticos y/u olefinas para que se
 manifieste la acción de los mejoradores del índice de octano
 de la invención. El carburante base A empleado en la tabla IV
 5 era la nafta catalíticamente reformada empleada en la tabla I.
 El carburante base B empleado en la tabla IV comprendía 40% de
 alquilato isobutano-isobutileno, 20% de polímero de propileno
 y 40% de "platformado" denso.

TABLA IV

10		Indices de octano de in- vestigación.	
		Puro	Con 3 cc/3.80 li- tros fluido PTE
	Carburante base A	87.7	96.7
15	Carburante base A + 0,5 vol. % ácido 2-etilhexanoico	87.4	98.9
	Carburante base A + 0,5 vol. % ácido benzoico	88.0	98.5
	Penteno-2	95.1	98.6
20	Penteno-2 + 0,5 vol. % ácido benzoico	94.6	99.4
	Nafta pesada C.R. (A)	103.4	105.6
	Nafta pesada C.R. + 0,5 vol. % ácido benzoico	102.9	108.0
25	Carburante base B	98.8	104.0
	Carburante base B + 0,7 vol. % acetato de butilo terc.	98.6	106.8

(A) Reformado catalíticamente.

Los datos anteriores indican que la concentración pres-
 30 crita de mejorador de octano en ausencia de un antidetonante
 de plomo orgánico no ejerce efecto importante sobre el índice
 de octano del carburante o realmente lo rebaja ligeramente.

Los datos de la tabla V demuestran la ineficacia de los
 mejoradores de octano para aumentar el índice de octano de un

244477

1000



carburante hidrocarbonado alifático saturado. El carburante base C de esta tabla es alquilato de isobutano-isobutileno. El carburante base D está constituido esencialmente por 2,4-dimetilpentano. El carburante base E es una nafta ligera de obtención directa que tiene límites de punto de ebullición entre 34,44°C. y 97,22°C.

TABLA V

		Indices de octano con 3 cc./3.80 litros de fluido PTE	
		<u>Investigación</u>	<u>Motor</u>
10	Carburante base C		107.4
	Carburante base C + 0,7 vol. % acetato de butilo terc.		107.4
	Carburante base D	97.8	
15	Carburante base D + 0,5 vol. % 2-etilhexanoico.	98.1	
	Carburante base E	86.8	
	Carburante base E + 0,5 vol. % 2-etilhexanoico	86.8	

20 Los datos anteriores muestran que, en gasolina alifática predominantemente saturada, los mejoradores de octano de la invención no ejercen prácticamente efecto sobre el índice de octano del carburante plomado.

25 En la tabla VI se muestra que la acción de los mejoradores de octano de la invención mejora tanto los índices de octano de investigación como de motor de gasolina plomada que contiene la proporción prescrita de aromáticos y/u olefinas. El carburante base F empleado en la tabla VI era una gasolina comercial que contenía 3 cc. de fluido PTE por 3.80 litros y contenía aproximadamente 26 por ciento de aromáticos, 16 por ciento de olefinas y 60 por ciento de hidrocarburos saturados. El

30 carburante base G contenía 3 cc. de fluido PTE por cada 3.80

244477

18



litros y contenía aproximadamente 7,1% de butano, 63 por ciento de nafta reformada catalíticamente y 30,6 por ciento de nafta fluida ligera de cracking catalítico. El contenido de aromáticos del carburante base G, determinado por análisis del indicador fluorescente, fué de 46 volúmenes por ciento y los límites de ebullición entre 32,22°C. y 177,2°C.

TABLA VI

	<u>Indices de octano con 3 cc./ 3,80 litros fluido PTE</u>		
	<u>Investigación</u>	<u>Motor</u>	
10	Carburante base F	97.0	88.5
	Carburante base F + 0,1 vol. % ácido 2-etilhexanoico	97.4	89.5
15	Carburante base F + 0,2 vol. % ácido 2-etilhexanoico	97.5	89.7
	Carburante base F + 0,5 vol. % ácido 2-etilhexanoico	98.2	--
	Carburante base F + 0,1 vol. % ácido benzoico	97.7	89.5
20	Carburante base F + 0,2 vol. % ácido benzoico	98.0	90.0
	Carburante base G	101.3	91.3
	Carburante base G + 0,5 vol. % acetato de amilo terc.	101.9	92.6
25	Carburante base G + 0,5 vol. % acetato de butilo terc.	102.5	92.1
	Carburante base G + 0,5 vol. % propionato de butilo terc.	102.1	92.4

En la tabla VII se compara la acción de los mejoradores de octano de la invención sobre los índices de octano de 3 tipos diferentes de mezclas de gasolina de alto octano. La mezcla de gasolina aromática tenía límites de ebullición entre 108,8-192,2°C. y contenía 84 por ciento de aromáticos, 15 por ciento de hidrocarburos alifáticos saturados y 1 por ciento de hidrocarburos olefínicos. La Mezcla de Gasolina Olefínica A

244477



estaba constituida esencialmente por una mezcla de dímeros y trimeros de propileno que tenían un punto de ebullición comprendido entre los límites de 38,88-165,5°C. La Mezcla de Gasolina Olefínica B contenía 50 por ciento de iso-octeno y 50 por ciento de iso-hepteno. La Gasolina isoparafínica contenía 10 por ciento de isopentano, 5 por ciento de heptano normal y 85 por ciento de iso-octano. Los datos de la tabla VII demuestran además que los mejoradores de octano de la invención exigen la presencia de una proporción sustancial de aromáticos y/u olefínicos para actuar como mejoradores del índice de octano.

TABLA VII

	Indices de octano de investigación con 3 cc./3,80 litro fluido PTE
Gasolina aromática	108.3
Gasolina aromática + 0,5 vol.% ácido benzoico	110.6
Gasolina aromática + 0,5 vol.% ácido 2-etil hexanoico	110.0
Mezcla de gasolina olefínica A	98.6
Mezcla de gasolina olefínica A + 0,5 vol. % ácido benzoico	99.6
Mezcla de gasolina olefínica B	100.4
Mezcla de gasolina olefínica B + 0,5 vol. % ácido benzoico	101.1
Mezcla de gasolina olefínica B + 0,5 vol.% ácido 2-etilhexanoico	101.3
Mezcla de gasolina isoparafínica	105.3
Mezcla de gasolina isoparafínica + 0,5 vol.% ácido benzoico	105.4
Mezcla de gasolina isoparafínica + 0,5 vol.% ácido 2-etil hexanoico	105.1

En la tabla VIII se presentan datos que muestran la ineficiencia de ácidos hidroximonocarboxílicos, ácidos monocarboxí-

244477

1606



licos halo-sustituídos, ácidos monocarboxílicos mercapto-sustituídos y ésteres distintos de los ésteres alquílicos terciarios para aumentar el índice de octano de gasolina plomada. El carburante base H empleado en esta tabla es la nafta catalíticamente reformada que figura en la tabla I, y que tenía un índice de octano plomado de 96,6. El carburante base I empleado en la tabla VIII fué el carburante de octano de investigación 105 empleado en la tabla III

TABLA VIII

	<u>Indices de octano de investigación.</u>
10	Carburante Base H 96.6
	Carburante base H + 0,5 vol.% ácido ricinoleico 96.6
	Carburante base H + 0,5 vol.% ácido salicílico 96.6
15	Carburante base H + 0,5 vol.% ácido monocloroacético 87.0
	Carburante base H + 0,5 vol.% ácido heptafluorobutírico 89.3
20	Carburante base H + 0,5 vol.% ácido 2-bromohexanoico 96.3
	Carburante base H + 0,5 vol.% ácido alfa-cloropropionico 94.0
	Carburante base H + 0,5 vol.% ácido mercaptoacético 96.0
25	Carburante base I 105.0
	Carburante base I + 0,75 vol.% caproato de metilo 104.3
	Carburante base I + 0,75 vol.% salicilato de amilo n. 103.4
	Carburante base I + 0,75 vol.% salicilato de metilo 103.0
	Carburante base I + 0,75 vol.% acetato de bencilo 104.7
30	Carburante base I + 0,75 vol.% 2-etilhexanoato de 2-etil butilo 104.2
	Carburante base I + 0,75 vol.% di-2-etil hexanoato de dietilenglicol 104.3

Además de los derivados ácidos anteriores, los aminoácidos son también mejoradores de octano ineficaces, puesto que

244477



son además insolubles en gasolina.

En la tabla IX se demuestra el efecto antidetonante sinérgico de ácidos monocarboxílicos y arilaminas del tipo prescrito en una gasolina plomada que tenga la proporción prescrita de aromáticos y/u olefinas. El carburante base empleado en la

5 de aromáticos y/u olefinas. El carburante base empleado en la tabla IX era una gasolina comercial de calidad "premium" que tenía un índice de octano de 99 y contenía aproximadamente 7-10% de butano, 25-30% de nafta fluída ligera de cracking catalítico, 10-15 por ciento de gasolina ligera refinada con di-

10 solvente, 50 por ciento de nafta reformada catalíticamente y 3 cc. de fluído PTE por cada 3.80 litros. Este carburante base tenía un contenido de aromáticos de aproximadamente 31 volúmenes por ciento, determinado por el método de análisis del indicador fluorescente. Este carburante base de 99 octanos

15 tenía un punto de ebullición inicial de 33,33°C. y un punto final de 209,4°C.

Tabla IX (página siguiente)



244477

TABLA IX

Indice de octano de investi-
gación.

	Carburante base	99.0
5	Carburante base + 0,5 % ácido ciclohexano carboxílico	99.8
	Carburante base + 0,5 % ácido 2-etilhexanoico	100.0
	Carburante base + 0,5 % anilina	99.2
10	Carburante base + 0,5 % difenilamina	99.2
	Carburante base + 0,5 % alfa-naftilamina	99.3
	Carburante base + 0,5 % o-toluidina	99.2
	Carburante base + 0,5 % -metil anilina	99.4
15	Carburante base + 0,5 % ácido 2-etil hexanoico	
	Carburante base + 0,5 % anilina	100.7
	Carburante base + 0,5 % ácido 2-etil- hexanoico	
	Carburante base + 0,5 % alfa-naftilamina	100.8
20	Carburante base + 0,5 % ácido 2-etil- hexanoico	
	Carburante base + 0,5 % difenilamina	100.8
	Carburante base + 0,5 % ácido 2-etil- hexanoico	
25	Carburante base + 0,5 % o-toluidina	100.8
	Carburante base + 0,5 % ácido ciclohexa- nocarboxílico	
	Carburante base + 0,5 % N-metilanilina	101.4

La acción antidetonante sinérgica de una combinación de
30 ácidos monocarboxílicos y arilaminas en carburantes plomados
que tienen el contenido requerido de aromáticos y/u olefinas
se demuestra por los datos de la tabla IX. El mejoramiento
de octano empleando la combinación de arilamina y ácido mono-
carboxílico es casi de dos unidades de octano, mientras que



244477

los ácidos solos efectúan únicamente un mejoramiento de una unidad y las arilaminas un mejoramiento menor de 1/2 unidades.

En la tabla X se demuestra la acción sinérgica de arilaminas y los mejoradores de octano de la invención en gasolina de índice de octano de investigación 105. El carburante base contenía 3 cc. de fluido PTE/3.80 litros y su composición era idéntica a la del carburante de índice de octano de investigación 105 empleado en relación con la tabla III.

TABLA X

10 Mejoramiento de octano con mezclas de mejoradores de octano y N-metilanilina en gasolina de índice de octano 105

15	Concentración de mejorador de octano, vol. por ciento	Mejoramiento en unidades, índice de octano de investigación.			
		Concentración de N-metilanilina, vol. %.			
		0.0	0.25	0.50	1.0
	Sin mejorador de octano	--	0.4	0.7	1.2
20	Benzoato de butilo terc. 0,5%	1.5	1.7	2.5	1.7
	1.0%	1.6	2.4	2.6	3.7
	2-etilhexanoato de butilo terc. 0,5%	1.1	0.8	1.5	2.9
	1.0%	1.2	1.5	2.1	3.5
25	Acetato de butilo terc. 0,5%	1.5	0.7	1.5	2.2
	1.0%	1.7	1.5	2.1	3.7
	Acido benzoico 0,5%	3.6		5.3	
	Acido 2-etilhexanoico 0,5%	3.0		4.4	
	Aldehido isobutírico 1,0%	1.1		1.9	4.4

30 Los datos de la tabla X demuestran claramente la acción antidetonante sinérgica de mezclas de N-metilanilina y los mejoradores de octano de esta invención en la gasolina 105 octanos. Son particularmente notables los incrementos de 3-5 uni-

244477

1600



dades de octano que se pueden obtener con las mezclas aditivas sinérgicas.

Esta solicitud, que corresponde a las presentadas en los Estados Unidos de América, el 11 de Octubre de 1957, bajo el
5 N^o. 689.466, el 2 de Diciembre de 1957, bajo el N^o. 699.944, el 19 de Junio de 1958, bajo el N^o. 743.001, el 2 de Diciembre de 1957, bajo el N^o. 699.943, el 23 de Diciembre de 1957, bajo el N^o. 704.303, el 27 de Junio de 1958, bajo el N^o. 744.929, el 7 de Marzo de 1958, bajo el N^o. 719.750, el 10 de Marzo de
10 1958, bajo el Número 720.014, el 14 de Abril de 1958, bajo el N^o. 728.089 y el 2 de Diciembre de 1957, bajo el N^o. 699.942, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial.

) N O T A (

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

1^o. Mejoras introducidas en la obtención de combustibles hidrocarbureados con límites de ebullición del campo de la gaso-
20 lina, que contienen un antidetonante de plomo orgánico, y una concentración sustancial de componentes octano elevado seleccionados entre el grupo constituido por hidrocarburos olefínicos, hidrocarburos aromáticos y mezclas de los mismos, caracterizadas por el hecho de que los mismos contienen también 0,1
25 volumen por ciento, por lo menos, de uno o más mejoradores o apreciadores de octano que tienen la fórmula general:

$R^1(X)_n(R^2)_m \text{ COOR}, [R^1(X)_n(R^2)_m \text{ CO}]_2\text{O}, \text{ o } \text{RL-CHO}$ donde R^1 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo monovalente que contiene 1-29 átomos de carbono, R^2 es un radical hidrocarbilo bivalente que
30 contiene 1-18 átomos de carbono, R es hidrógeno o un radical hi-

244477

160



drocarbilo alifático terciario que contiene 4-18 átomos de carbono, X es -O- o O , n y m son números enteros con un valor de 0 ó 1.

2º. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que dicho mejorador de octano está en combinación aditiva sinérgica con 0,1 volumen por ciento, por lo menos, de una o más arilaminas que tienen la fórmula general R^3NHR^4 en la que R^3 es un radical hidrocarbilo arilo monocíclico, arilo bíciclico o alcarílico que contiene 6-16 átomos de carbono, y R^4 es hidrógeno o un radical hidrocarbilo que contiene 1-12 átomos de carbono.

3º. Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, o la 2, caracterizadas por el hecho de que los combustibles contienen de 0,2 a 1,5 volúmenes por ciento de dicho mejorador de octano.

4º. Mejoras de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas por el hecho de que dichos componentes de alto octano constituyen por lo menos 10 volúmenes por ciento del citado carburante.

5º. Mejoras introducidas en la obtención de combustibles hidrocarbурados que hierven en la gama de la gasolina.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 16 OCT. 1958

E. A.