

-3



P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N 262954

por "UN PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA DEPRECIACIÓN DEL NÚMERO DE OCTANOS EN LAS GASOLINAS PARA MOTORES", a favor de la firma estadounidense SOCONY MOBIL OIL COMPANY, Inc., domiciliada en "150 East 42nd Street", New York 17, N.Y. - Estados Unidos de América.

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para reducir la depreciación del número de octanos en las gasolinas para motores.

5. Más particularmente concierne a decrecer o minimizar dicha depreciación en ciertas gasolinas para motor en carretera.

10. Como aquí se refiere, la investigación del número de octanos (Research Octane Number (R.O.N.)) está determinada de acuerdo con el Método ASTM D908-56. El número modificado de octanos (Modified Uniontown Road Octane Number (Uniontown O.N.)) está determinado por el Método CRC F28. La depreciación del número de octanos en carretera (Road Octane Number) es igual a R.O.N. menos O.N. de Uniontown.

15. Con objeto de convenir con los requisitos en octanos para motores de empleo actual, muchas gasolinas son predominantemente fabricadas de reformado catalíticamente (tal nafta que

262954



- ha/sido sometida a reforma en presencia de hidrógeno y un catalizador) o similares fracciones de altos octanos altamente aromáticos, o de mezclas de fracciones altamente aromáticas o reformados catalíticos con otros materiales tales como gasolina de curso correcto, alquilato, y gasolina destilada catalíticamente. Aunque estas gasolinas con plomo tetraetil (TEL) mezclado en ellas, tienen alto número de octanos investigados (Research Octane Numbers) usualmente muestran una depreciación del número de octanos y desigual choque cuando se
5. usa en automóviles en carretera. Esta depreciación del número de octanos en carretera se produce las más de las veces en automóviles que tienen transmisiones manualmente accionadas y ello priva a los vehículos de realizar lo que se esperaba del alto combustible R.O.N.
- 10.
15. Se ha descubierto ahora que en número de octanos en carretera así depreciados puede reducirse esta depreciación prontamente en la gasolina de motor conteniendo reformada. Se ha descubierto que tales gasolinas de motor han aumentado realizaciones en carretera cuando un agente antichoque volátil, tal como plomo tetrametil (TML) es usado como agente antichoque único, en lugar de usar el plomo tetraetil TEL), y que hay una indudable ventaja en octanos en carretera.
- 20.
- De acuerdo con ello, un amplio objeto de esta invención es proveer gasolinas con reducida depreciación del número de octanos en carretera. Otro objeto es proveer un procedimiento perfeccionado para motores de combustión interna funcionando por ignición a chispa. Otro objeto es proveer un procedimiento para reducir la depreciación del número de octanos en carretera en ciertas gasolinas de motor. Un objeto específico es proveer gasolinas reformadas teniendo un agente
- 25.
- 30.

262954



antichoque volátil similar al plomo tetraetil como único agente antichoque. Otro objeto específico es proveer una gasolina reformada teniendo un perfeccionado número de octanos en carretera. Otro objeto específico es proveer una gasolina de motor que da lugar substancialmente a un combustible de valor antichoque uniforme en todos los cilindros de un motor de combustión interna multicilindros con ignición a chispa. Otros objetos y ventajas de esta invención se pondrán de manifiesto para los expertos en el arte desde la siguiente detallada descripción.

10.

En general, la presente invención provee una gasolina reformada caracterizada por desigual distribución de combustible de alto octanos a los cilindros de un motor multicilindros de combustión interna cuando se usa como un combustible para el mismo, en mezcla adicional con un agente antichoque volátil que tiene un punto de ebullición dentro de la gradación 210-235°F., como único agente antichoque, con lo cual el valor antichoque de combustible alimentado a todos los cilindros de dicho motor de combustión interna es substancialmente uniforme. En otro aspecto,

15.

esta invención provee un procedimiento para reducir la depreciación del número de octanos en carretera de un motor de ignición a chispa impulsando vehículos que tienen transmisión manualmente accionada, que comprende el alimentar de combustible al citado motor de dicho vehículo con una gasolina reformada,

20.

caracterizado por la desigual distribución de combustible de octanos altos a los cilindros de un motor multicilindros de combustión interna cuando se usa como un combustible para el mismo, adición de mezcla con un agente antichoque volátil que tiene un punto de ebullición dentro de la gradación 210-235°F.,

25.

como único agente antichoque, con lo cual el valor antichoque

30.



252 954

de combustible alimentado a todos los cilindros del referido motor de combustión interna es substancialmente uniforme.

5. Durante el funcionamiento de los motores multicilindros de combustión interna usando como combustible una "gasolina reformada" como después se defina, el análisis de la realización del motor ha revelado que todos los cilindros no rinden la misma alta realización antichoque que era de esperar del combustible que va en el tanque de gasolina. Algunos, pero no todos, los cilindros chocan. Este fenómeno, que resulta en baja calificación de octanos en carretera, es particularmente pronunciado en vehículos que tienen transmisiones manualmente accionadas.

15. La gasolina que por esta invención se perfecciona puede ser ampliamente caracterizada como "gasolina reformada". Este término incluye gasolina reformada catalíticamente o similares fracciones altamente aromáticas, que pueden ser mezcladas con cantidades relativamente menores de otras fracciones de gasolina, tal como gasolina destilada (cracking) (por ejemplo gasolina obtenida por destilación catalítica o térmica de gas oil, alquilato, y gasolina de curso normal. Cuando la gasolina reformada contiene menos que un 100% de reformada, está limitada como para contener otros componentes y no contendrá más que alrededor de un 40% en volumen de tales otros componentes. La gasolina reformada aquí estudiada contendrá a lo menos un 30% de hidrocarburos aromáticos, en volumen, y usualmente contiene considerablemente cantidades mayores que el 30% de hidrocarburos aromáticos. Por otra parte, la gasolina reformada no contendrá más que un 15% en volumen de hidrocarburos olefinicos. Cuando el contenido aromático es menor que un 30% y/o el contenido olefinico excede del 15%, se ha encontrado que hay
- 20.
- 25.
- 30.

262954³



poca ventaja en el perfeccionamiento del número de octanos en carretera desde el uso de aditivos antichoque volátiles. En alguna de las gasolinas reformadas, tal como aquí se definen, se ha estudiado que pueden ser agregados suficientes butanos para conseguir temporales demandas de volatilidad, tal como medidas por el Reid Vapor Pressure (RVP).

5.

Los agentes antichoque aquí considerados son aquellos de relativamente alta volatilidad, por ejemplo, teniendo puntos de fusión en el orden de 210-235°F. Ejemplos no limitativos son plomo tetrametil (P.E. 230°F.) y hierro carbonilo, $Fe(CO)_5$ (P.E. 221°F.). Es particularmente preferido el plomo tetrametil.

10.

La cantidad de antichoque volátil, tal como plomo tetrametil, añadido a la gasolina reformada variará entre alrededor de 1 gramo de metal por galón y 4,25 gramos de metal por galón, dependiendo del deseado terminado R.O.N. de la gasolina. La gasolina reformada puede también contener otros aditivos, incluyendo residuos de plomo o basuras, tales como dibromuro de etileno y dicloruro de etileno; antimefíticos, tal como fosfatos aríl; detergentes carburadores; descongeladores y similares.

15.

20.

Un combustible base usado para fines de ensayo, una gasolina reformada al platino, fué una mezcla conteniendo 57.5% en volumen de reformada al platino, 36.0% en volumen de gasolina de curso normal, y 6.5% en volumen de butano. Esta gasolina y sus componentes tenían las propiedades que se exponen en la Tabla I.

25.

262954



TABLA I

	<u>Combustible base</u>
Reformada al platino, % en volumen	57,5
Curso normal, % en volumen	36,0
Butano, % en volumen	6,5
5. Investigación O.N. 0 ml TEL/Gal.	82,0
Investigación O.N. 3 ml TEL/Gal.	93,9
Gravedad API, grados	58,6

Destilación ASTM 9F

10. IBP	102
Evaporación, 10%	134
Evaporación, 50%	206
Evaporación, 90%	318
Punto final	394

15.

Ejemplo I

Tres mezclas de combustible base conteniendo plomo tetra-etil (TEL) y varias concentraciones, y tres mezclas de combustible base conteniendo plomo tetrametil (TML) y varias concentraciones fueron preparadas. Las concentraciones de TEL y de TML están expresadas en términos de gramos de plomo por galón de combustible base. Para cada mezcla de combustible, se determinaron el número de octanos de investigación y el número de octanos de motor. Estos valores y el contenido de plomo de cada mezcla son expuestos en la Tabla II.

20.

25.

Cada mezcla de combustible fue entonces ensayada en un Peugeot 403 y en un Ford de 6 cilindros (1957) para determinar el número modificado (Modified Uniontown Road Octane Number). Estos valores y la depreciación del número de octanos en carretera (Road Octane Number) están también expuestos en la Tabla

30.

II.



262954

TABLA II

	<u>Combustible base + TEL</u>			<u>Combustible base + TML</u>		
Contenido TEL G. Pb/Gal	1.08	2.17	3.28			
Contenido TML G. Pb/Gal				1.11	2.21	3.31
5. Investigación O.N.	88.8	91.6	93.5	86.3	91.6	94.8
Motor O.N.	83.8	86.6	87.8	82.9	86.6	87.9
Clasif. Modificada (Modified Uniontown Road Rating)-Peugeot 403	78.2	80.0	81.7	78.2	85.0	89.5
Depreciación en carretera O.N.						
10. Peugeot 403	10.6	11.6	11.8	8.1	6.6	5.1
Clasif. Modificada (Modified Uniontown Road Rating)-Ford "6"	<83.0	<83.0	86.0	<83.0	86.2	89.9
Depreciación en carretera O.N.						
Ford "6"	>5.8	>8.6	7.5	>3.3	5.4	4.9

15. De los datos de la Tabla III se evidencia que el plomo tetrametil reduce la cantidad de depreciación del número de octanos en carretera en una gasolina reformada. En la mayoría de los casos, la depreciación es de alrededor de la mitad de la cantidad experimentada con plomo tetraetil. En efecto, cuanto más plomo tetrametil es añadido al combustible base más grande es el perfeccionamiento en el número de octanos comparado con la misma gasolina en cantidad equivalente de plomo tetraetil.

20.

Ejemplo 2º

25. Una mezcla de combustible base conteniendo hierro carbónil/como agente antichoque fué preparada. Fué comparada con una mezcla de gasolina base conteniendo plomo tetraetil (TEL). Para cada mezcla de combustible el número de octanos de investigación y el número de octanos de motor fueron determinados. Estos valores y otros datos de mezcla se exponen en la Tabla III.

30.



232954

Cada mezcla de combustible fué ensayada en un Peugeot 403 y en un Ford 6 cilindros para determinar el número de octanos modificado (Modified Uniontown Road Octane Number). Estos valores y la depreciación del número de octanos están también expuestos en la Tabla III.

TABLA III

	<u>Combustible base + TEL</u>	<u>Comb. base + Fe(CO)₅</u>
10.	Contenido TEL, G. Pb/Gal 2.17	
	Contenido Fe G. Fe/Gal	1,85
	Investigación O.N	91.6
	Motor O.N	86.6
	Clas. Modificada (Modified Uniontown Road Rating) Peugeot 403	80.0
15.	Depreciación en carretera O.N. Peugeot 403	11.6
	Clas. Modificada (Modified Uniontown Road Rating)-Ford "6"	<83.0
	Depreciación en carretera O.N.-Ford "6"	>8,6
		84.7
		6.8
		94.3
		-2,8

20. Como en el caso del plomo tetrametil, el hierro carbonil reduce efectivamente la depreciación en número de octanos en carretera. Cada uno de estos aditivos eran compuestos volátiles hirviendo dentro del orden de 210-235°F.

25. Como antes se mencionó, la "gasolina reformada" estudiada aquí es reformada en un 100% o una mezcla conteniendo reformada que contiene a lo menos alrededor de un 30% de aromáticos y menos que alrededor de un 1% de olefinas. Esto se evidencia en los ejemplos siguientes.

30. En estos ejemplos, se usaron siete diferentes fórmulas de gasolina de ensayo. Estas gasolinas de ensayo tenían las propiedades que se indican en la Tabla IV.



282954

TABLA IV

	Gasolina	Gasolina	Gasolina	Gasol.
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
Gravedad "API"	46.9	53.5	59.6	60.0
5. Libras RVP	10.7	10.5	9,3	9,8
<u>Destilación ASTM, °F.</u>				
IBP	84	86	91	87
10%	129	126	123	135
50%	257	227	188	225
10. 90%	349	331	315	318
EP	425	402	393	384
+Aromáticos FIA, Vol.%	61	47	37	32
+Olefinas FIA, Vol.%	1	1	14	2
<hr/>				
15.	Gasolina	Gasolina	Gasolina	
	<u>E</u>	<u>F</u>	<u>G</u>	
Gravedad "API"	58.1	55.5	58.6	
Libras RVP	10.0	4.8	6.5	
<u>Destilación ASTM, °F.</u>				
20. IBP	86	111	102	
10%	118	161	140	
50%	230	238	221	
90%	375	321	319	
EP	408	350	354	
25. +Aromáticos FIA, Vol.%	21	28	26	
+Olefinas FIA, Vol.%	32	17	20	

+FIA - Absorción por Indicador Fluorescente
en ASTM D 1319056T



282954

- La gasolina "A" era una reformada al platino 104 R.O.N. conteniendo 10% en volumen de n-butano. La gasolina "B" era una reformada al platino 100 R.O.N. conteniendo 9% en volumen de n-butano. La gasolina "C" contenia, todos en volumen, 65% de reformada al platino 100 R.O.N., 30% de gasolina destilada catalíticamente, y 5% de gasolina de curso normal. La gasolina "D" contenia, todo en volumen, 65% de reformada al platino 100 R.O.N. y 35% de alquilato ligero. La gasolina "E" era una gasolina destilada catalíticamente de completo grado de ebullición conteniendo 6% en volumen de n-butano. La gasolina "F" contenia, todo en volumen, 30% de reformada al platino ligera y 70% de gasolina destilada catalíticamente. La gasolina "G" contenia, todo en volumen, 26% de reformada al platino, 15% de gasolina destilada catalíticamente, ligera, y 59% de gasolina destilada catalíticamente, pesada.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplos 3 a 9

- Cada una de las gasolinas de ensayo fué mezclada con plomo tetrametil a una concentración, expresada en términos del contenido en metal, de alrededor de 3 gramos de plomo por galón de gasolina. Cada gasolina mezclada, así preparada, fué probada en un Ford 1957 de 6 cilindros para determinar el número de octanos modificado en carretera (Modified Uniontown Road Octane Number). Estos valores se ponen de manifiesto en la Tabla V.
- 20.

- Similares mezclas en las gasolinas de ensayo fueron hechas usando plomo tetraetil y a una concentración de alrededor de 3 gramos de plomo por galón de gasolina. Estas mezclas fueron también corridas en el Ford 1957 6 cilindros para determinar el número modificado de octanos, para comparación con la clasificación para las mezclas conteniendo TML. Estos valores, y la
- 25.
- 30.

262954³ DIO



ventaja en cantidad de número de octanos de TML sobre TEL se exponen también en la Tabla V.

TABLA V

Ej ^o	Gasol ^a	Aromáticos vol. %	Olefinas vol. %	Num. modifi- cado de octanos		Num. de venta- ja en octanos de TML sobre TEL	
				con TEL	con TML		
3	A	61	1	106.8	110.4	3,6	
4	B	47	1	98.0	102.4	4,4	
10.	5	C	37	14	99.5	101.7	2,2
	6	D	32	2	99.0	102.5	3,5
	7	E	23	32	99.5	99.2	-0.2 (1)
	8	F	28	17	94.1	94.7	0,6
	9	G	26	20	95.9	95.7	-0,2 (1)

15. (1) TEL más eficaz que TML.

En esta Tabla se notará que con 100% reformada (Ejemplos 3 y 4) una decisiva ventaja en el número de octanos se realiza cuando se usa plomo tetrametil. Tal ventaja también se consigue cuando se usan mezclas de reformada y de hasta un 40% de otros componentes (Ejemplos 5 y 6). Por otra parte, la gasolina destilada en un 100% y mezclas conteniendo más que un 40% de esta gasolina destilada (Ejemplos 7, 8 y 9) no pudieron mejorar en número de octanos usando TML en lugar de TEL. Verdaderamente, en dos Ejemplos (7 y 9) TEL fué más ventajoso. También se notará que todos los combustibles eficaces de acuerdo con esta invención tienen más de un 30% de aromáticos y menos de un 15% de olefinas, mientras que los combustibles ineficaces (Ejemplos 7, 8 y 9) no los tienen.

25. Aunque la presente invención ha sido descrita con preferidas realizaciones se entenderá que puede recurrirse a modifi-

30.

262954



5. caciones sin apartarse del espíritu y finalidad de esta invención, como será prontamente entendido por aquellos expertos en el arte. Tales variaciones y modificaciones serán consideradas dentro de los propósitos y alcance de las reivindicaciones que a continuación se detallan.

N O T A

10. Hecha la descripción del presente invento se hace constar, que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente estadounidense Serial N° 858.854, depositada el 11 de Diciembre de 1959, y que se declaran como nuevas y de propia invención las reivindicaciones siguientes:

15. 1.- Un procedimiento para reducir la depreciación del número de octanos en las gasolinas para motores, caracterizado por el hecho de mezclar combustible de motor, que tiene la propiedad de distribuir desigualmente el alto contenido en octanos a los cilindros de un motor de combustión interna multicilindros cuando se usa como un combustible para el mismo, y un agente antichoque volátil conteniendo un metal y que tiene un punto de ebullición dentro del orden de 210 a 235°F., como único agente antichoque, con lo cual el valor antichoque del combustible alimentado a todos los cilindros del citado motor de combustión interna es substancialmente uniforme.

25. 2.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la cantidad de dicho agente antichoque en la mezcla varía entre 1 y 4,25 gramos por galón de combustible, expresado en términos de contenido en metal.

- 3.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, ca-



262954

racterizado por el hecho de que la referida mezcla comprende un 30 por ciento, a lo menos, de hidrocarburos aromáticos y menos de un 15 por ciento de hidrocarburos olefínicos.

5. 4.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado por el hecho de que dicho agente antichoque de la mezcla antes citada es hierro carbomil cuya cantidad varía entre 1 y 4,25 gramos, aproximadamente, por galón de combustible, expresado en términos de contenido en hierro.

10. 5.- Un procedimiento, según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en dicha mezcla contiene a lo menos un 30 por ciento de hidrocarburos aromáticos y menos que un 15 por ciento de hidrocarburos olefínicos, y plomo tetrametil, como único agente antichoque.

15. 6.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que dicho combustible es un reformado catalíticamente al platino.

20. 7.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que dicho combustible comprende un reformado conteniendo hasta un 40 por ciento de gasolina de curso correcto, es decir, directamente obtenida.

8.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que dicho combustible para motor comprende un reformado conteniendo hasta un 40 por ciento de alquilato.

25. 9.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, para reducir la depreciación del número de octanos en carretera durante el funcionamiento de un motor de ignición a chispa multi-cilindros impulsando a un vehículo que tiene una transmisión manualmente accionada, caracterizado por el hecho de que se alimenta el referido motor con una mezcla de combustible de acuer-

30.

262 954



do con cualquiera de las antes reivindicadas, con lo que el valor antichoque de combustible alimentado a todos los cilindros del expresado motor es substancialmente uniforme.

5. 10.- Un procedimiento, según la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de que dicho combustible comprende a lo menos un 30 por ciento de hidrocarburos aromáticos y menos de un 15 por ciento de hidrocarburos olefínicos, y que la cantidad del citado agente antichoque varía entre 1 y 4,25 gramos por galón de combustible, expresado en términos de contenido en metal.
10. 11.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, para reducir la depreciación del número de octanos en carretera durante el funcionamiento de un motor de ignición a chispa impulsando a un vehículo que tiene una transmisión manualmente accionada, caracterizado porque se alimenta de combustible al referido motor con un hidrocarburo que comprende a lo menos un 30 por ciento de hidrocarburos aromáticos y menos de un 15 por ciento de hidrocarburos olefínicos, conteniendo plomo tetrametil, como único agente antichoque, variando la cantidad de plomo tetrametil entre 1 y 4,25 gramos por galón de combustible expresado en términos de contenido en plomo.
15. 12.- Un procedimiento, según la reivindicación 1, para reducir la depreciación de número de octanos en carretera durante el funcionamiento de un motor de ignición a chispa impulsando un vehículo que tiene una transmisión manualmente accionada, caracterizado porque se alimenta de combustible el motor del citado vehículo con combustible de motor hidrocarburo comprendiendo más que un 30 por ciento de hidrocarburos aromáticos y menos de un 15 por ciento de hidrocarburos olefínicos, conteniendo hierro carbonil como único agente antichoque, variando la cantidad de dicho hierro carbonil entre 1 y 4,25 gramos por galón de
- 20.
- 25.
- 30.

262954

3 DI



combustible expresado en términos de contenido en hierro.

13.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por el hecho de que dicho combustible es un reformado catalíticamente al platino.

5. 14.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por el hecho de que dicho combustible comprende un reformado conteniendo hasta un 40 por ciento de alquilato.

10. 15.- Un procedimiento, según alguna de las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por el hecho de que dicho combustible comprende un reformado conteniendo hasta un 40 por ciento de gasolina de obtención directa.

16.- Un procedimiento para reducir la depreciación del número de octanos en las gasolinas para motores.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 3 de Diciembre de 1960

SOCONY MOBIL OIL COMPANY, Inc.

P. a.

ESTADO DE LOS REQUISITOS
P. P.