

23.579

Case 979-X

281633



NOV. 1962

15 NOV. 1962

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

en

E S P A Ñ A

por V E I N T E años

a nombre de: UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en: 30 Algonquin Road, Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América.

por : "UN METODO DE ESTABILIZAR GASOLINA CONTRA SU DETERIORO EN EL ALMACENAJE"

Esta invención se refiere a la estabilización de gasolina, y a la gasolina que ha sido estabilizada contra el deterioro, mediante inhibidores incorporados en la misma.

5 Durante el almacenamiento y transporte de la gasolina, ésta experimentará normalmente deterioro, a menos que se tomen medidas para inhibir el deterioro. El deterioro de la gasolina se hace evidente, por lo general, por la formación de gomas de coloración o formación de peróxidos. Aunque la práctica general consiste en excluir el aire del contacto con la gasolina durante el almacenamiento
10 y el transporte, la gasolina contiene aire que reacciona con ella



15 NO

para formar productos de reacción oxidante indeseados. La presente invención proporciona gasolinas que están establecidas contra el deterioro por oxidación.

5 La gasolina a la que se puede aplicar la invención, puede ser gasolina de obtención directa, gasolina de cracking térmico, gasolina reformada catalíticamente, gasolina de destilado de coquería, o sus mezclas. En muchos casos, la gasolina que se vende actualmente comprende una mezcla de diferentes gasolinas, cuya mezcla incluye una o más de las gasolinas expuestas en lo que antecede, así como parafinas alcoholadas, isomerizadas y semejantes. 10 Además, la mayor parte de las gasolinas contienen plomo tetraetilo con el fin de mejorar más el número de octano de la gasolina. La práctica actual consiste también en incluir otros aditivos en la gasolina, como, por ejemplo, descongelante, desactivador metálico y detergentes. Por consiguiente, un inhibidor satisfactorio para ser utilizado en estas gasolinas mezcladas, debe ser fácilmente soluble en la gasolina y debe ser también compatible con los otros aditivos incorporados a la gasolina. Además, es una importante ventaja que el inhibidor posea también propiedades de inhibidor en- 15 dulzante. Esto significa que el inhibidor servirá para catalizar la oxidación de las trazas de mercaptano existentes en la gasolina, a fin de convertir la gasolina agria en una que sea dulce. 20

Es sabido utilizar inhibidores de fenilo diamina para la estabilización de la gasolina. Sin embargo, todo lo que se ha hecho 25 evidente hasta ahora ha indicado que los derivados de para-fenileno-diamina son considerablemente superiores a los derivados de orto-fenileno-diamina y a los derivados de meta-fenileno-diamina. Así, los dos inhibidores de fenileno-diamina que han sido ampliamente utilizados en la gasolina, son N,N' - di-secbutil-p-fenileno-diamina y N. N'-di-secoctil-p-fenileno-diamina. 30

281633



15

Considerando el antiguo énfasis sobre los derivados de para-
fenilendiamina como agentes estabilizadores, se ha encontrado ahora,
sorprendentemente, que ciertos derivados de la orto-fenilendiamina
constituyen excelentes inhibidores para la gasolina. Estos derivados
5 de la orto-fenilendiamina particulares, cumplen los requerimientos
expuestos en lo que antecede, sirviendo para inhibir eficazmente
el deterioro de la gasolina. De hecho, en la mayor parte de las ga-
solinas estos inhibidores son superiores a los derivados de la para-
fenilendiamina.

10 En una realización principal, la presente invención proporci-
ona un método de estabilizar gasolina contra el deterioro durante el
almacenamiento, que comprende incorporar a la misma una concentra-
ción estabilizadora de N-fenil-N'-sec-alcohol-orto fenilendiamina.

15 En otra realización principal, la presente invención comprende
gasolina que contiene una concentración estabilizadora de N-fenil-N'-
sec-alcohol-orto fenilendiamina.

20 Los compuestos inhibidores preferidos comprenden N-fenil-N'-
isopropil-orto-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-butil-o-fenilendiamina
y N-fenil-N'-sec-butil-o-fenilendiamina y N-fenil-N'-sec-octil-o-
fenilendiamina. En general, el grupo alcohol secundario contendrá
de 3 a unos 12 átomos de carbono y, así, los inhibidores adecuados
adicionales de la presente invención incluyen N-fenil-N'-sec-amil-orto-
fenilenoamina, N-fenil-N'-sec-undecil-orto-fenilendiamina y N-fenil-
N'-sec-dodecil-orto-fenilendiamina.

25 Se observará que los compuestos expuestos específicamente en
el párrafo precedente, comprenden aquellos en los que el compuesto
de orto fenilendiamina está sustituido por un grupo fenilo sobre
un átomo de nitrógeno, y por un grupo alcohol sobre el otro átomo
de nitrógeno.

30 Es digno de mención el hecho de que no prevalece un efecto

281633



15 NO

similar en el caso de las N,N'-sustituídas-para-fenilenodiaminas, en las que las propiedades estabilizadoras son mejores cuando los sustituyentes unidos a los dos átomos de nitrógeno son ambos grupos alcohol.

5 Las N-fenil-N'-sec-alcohol-orto-fenilenodiaminas para ser utilizadas de acuerdo con la presente invención, pueden ser preparadas de cualquier manera adecuada. En un método preferido, la orto-nitro-difenilamina se alcohola en condiciones reductoras con una cetona adecuada, para obtener la N-fenil-N'-sec-alcohol-orto-fenilenodiamina deseada. Así, la N-fenil-N'-isopropil-orto-fenilenodiamina se prepara mediante la alcoholación reductora de orto-nitro-difenilamina con acetona. De manera similar, la N-fenil-N'-sec-butil-orto-fenilenodiamina se prepara mediante la alcoholación reductora de orto-nitro-difenilamina con metil etil cetona. De igual manera, se prepara la N-fenil-N'-sec-octil-orto-fenilenodiamina, mediante la alcoholación reductora de orto-nitro-difenilamina con metil hexil cetona. Se pueden preparar otros compuestos sustancialmente por el mismo método de fabricación, o por cualquier otro método adecuado.

20 La alcoholación reductora puede ser efectuada de cualquier manera adecuada. Un catalizador adecuado para efectuar la reacción de alcoholación reductora, comprende una mezcla íntima de óxido de cobre, óxido de cromo y óxido de bario. Otros catalizadores incluyen níquel, níquel-tierra de infusorios, sulfuro de níquel, sulfuro de cobre, sulfuro de molibdeno y aquellos que contienen platino o paladio. La temperatura a emplear dependerá, generalmente, del catalizador particular que se está utilizando. Cuando se emplea el catalizador constituido por la mezcla de óxido de cobre, óxido de cromo y óxido de bario, la temperatura está dentro del margen de 25 30 unos 93°C hasta unos 260°C. La presión de hidrógeno empleada está



15 NO

dentro del margen de desde unas 6,8 hasta 204 atmósferas o más, y, preferiblemente, dentro del margen de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100 atmósferas.

5 La N-fenil-N'-sec-alcohol-orto-fenilenodiamina se utiliza en la gasolina en una concentración estabilizadora. En general, esta concentración está dentro del margen de desde aproximadamente 0,0001% hasta aproximadamente 1% y, más especialmente, desde aproximadamente 0,0001% hasta aproximadamente 0,01% en peso de la gasolina. Se entiende que el inhibidor puede ser utilizado en combinación con otros aditivos que incorporar a la gasolina, como, por ejemplo, plomo tetraetilo, desactivadores metálicos, colorantes, descongelantes, detergentes, o semejantes.

10 Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar más la utilidad de la presente invención.

15 Ejemplo I

La gasolina utilizada en este ejemplo fué una gasolina de cracking catalítico. Se ensayó la estabilidad a la oxidación de esta gasolina, de acuerdo con el ensayo ASTM D525-55 ("ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants" volumen I, publicado en 1961 por la American Society for Testing and Materials, página 266) en el que se somete una muestra de la gasolina a condiciones de oxidación acelerada, registrándose como "período de inducción" el tiempo necesario para alcanzar una velocidad de oxidación especificada. La gasolina exhibió un período de inducción de control (es decir, en ausencia de inhibidor) de 165 minutos. Después de la adición de 0,002% en peso de N-fenil-N'-isopropil-orto-fenilenodiamina, se aumentó el período de inducción hasta 1045 minutos. Otro ejemplo de la gasolina que contiene 0,004% en peso de N-fenil-N'-isopropil-orto-fenilenodiamina, tenía un período de inducción de 1.370 minutos.

81633

15 NOV.



5 Como comparación, se incorporó a otra muestra de la gasolina descrita arriba, 0,002% en peso de N-fenil-N'-isopropil-para-fenilenodiamina, sirviendo ésto para aumentar el período de inducción hasta 927 minutos. Otra muestra de la misma gasolina que
10 contenía 0,004% en peso de N-fenil-N'-isopropil-para-fenilenodiamina, tenía un período de inducción de 997 minutos. De la comparación de estos datos con los datos del párrafo anterior, se observará que las muestras de gasolina que contenían los derivados de la orto-fenilenodiamina de acuerdo con la presente invención, tenían una estabilidad mayor que las muestras de la misma gasolina que contenían los derivados de la para-fenilenodiamina de acuerdo con la técnica conocida.

Ejemplo II

15 El inhibidor utilizado en este ejemplo fué N-fenil-N'-sec-butil-orto-fenilenodiamina. Cuando se incorporó en una concentración de 0,002% en peso a otra muestra de la gasolina descrita en el Ejemplo I, se aumentó el período de inducción hasta 1052 minutos.

20 De nuevo fué sorprendente aquí el encontrar que el aumento del período de inducción con el derivado de la orto-fenilenodiamina, era mayor que el obtenido con el correspondiente derivado de la para-fenilenodiamina. Cuando se incorporó a otra muestra de la gasolina descrita en el Ejemplo I, 0,002% en peso de N-fenil-N'-sec-butil-para-fenilenodiamina, el período de inducción de la muestra fué solamente de 825 minutos. Se verá que
25 el derivado de la orto-fenilenodiamina comunicó un período de inducción de más de 200 minutos mayor que el obtenido con el derivado de la para-fenilenodiamina.

Ejemplo III

30 Se efectuó una comparación entre la N,N'-di-sec-octil-orto-

281033



15 NO

fenilenodiamina y la N,N'-di-sec-octil-para-fenilenodiamina, en muestras de la gasolina descrita en el Ejemplo I. La N,N'-di-sec-octil-orto-fenilenodiamina en una concentración de 0,002% en peso, aumentó el período de inducción hasta 450 minutos, y en una concentración de 0,004% en peso, aumentó el periodo de inducción hasta 680 minutos. La N,N'-di-sec-octil-para-fenilenodiamina en una concentración de 0,002% en peso, aumentó el período de inducción de la gasolina hasta 565 minutos, y en una concentración de 0,004% en peso, aumentó el período de inducción hasta 907 minutos. Se ve así que el derivado de la para-fenilenodiamina era superior a la orto-fenilenodiamina en el caso de las N,N'-di-sec-octil-fenilenodiaminas.

Ejemplo IV

Como se ha expuesto en lo que antecede, es esencial que el inhibidor de la presente invención contenga un sustituyente fenilo unido a un átomo de nitrógeno, y un sustituyente alcohol unido al otro átomo de nitrógeno, con el fin de obtener las propiedades superiores. Esto se pone más en evidencia por el hecho de que los derivados de la orto- y para-fenilenodiamina, que contienen solamente un sustituyente fenilo unido a un átomo de nitrógeno, no exhiben las mismas propiedades que los inhibidores prescritos para ser utilizados de acuerdo con la presente invención. La N-fenil-orto-fenilenodiamina aumentó los períodos de inducción de la gasolina descrita en el Ejemplo I, hasta 597 minutos, utilizándola en una concentración de 0,002%, y hasta 695 minutos, utilizándola en una concentración de 0,004% en peso. La N-fenil-para-fenilenodiamina, por el contrario, aumentó el periodo de inducción de la gasolina hasta 895 minutos, utilizándola en una concentración de 0,002%, y hasta 1062 minutos, utilizándola en una concentración de 0,004% en peso. Se observó que



15 NO

en ausencia del sustituyente N'-alcoholo, el derivado de la para-fenileno-
diamina fué superior al derivado de la orto-fenilendiamina.

Ejemplo V

5 Al incorporar N-fenil-N'-sec-octil-orto-fenilendiamina, en una
concentración de 0,008% en peso, a una gasolina de cracking térmico
procedente de un petróleo Mid-Continent, la cual tenía un período de
inducción de control de 45 minutos, tuvo lugar un considerable aumen-
to del período de inducción de la gasolina.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en E.U.A. el
18 de Octubre de 1961, bajo el núm. 145.980, se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

1.- Un método de estabilizar gasolina contra su deterioro en
el almacenaje, que comprende incorporar en ella una concentración
estabilizadora de un inhibidor que comprende N-fenil-N'-alcoholo
20 sec.-orto-fenilendiamina.

2.- Un método según el punto 1, en el cual el sustituyente de
alcoholo secundario del inhibidor contiene de 3 a 12 átomos de car-
bono.

25 3.- Un método según los puntos 1 o 2 en el cual el inhibidor
es incorporado en la gasolina en una concentración dentro de la gama
de 0,0001% a 1% en peso de la gasolina.

4.- El método de cualquiera de los puntos 1 a 3 en el cual
dicho inhibidor es N-fenil-N'-isopropil-orto-fenilendiamina.

30 5.- El método de cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual
dicho inhibidor es N-fenil-N'-butilo sec.-orto-fenilendiamina.



15 NOV

6.- El método según cualquiera de los puntos 1 a 3, en el cual dicho inhibidor es N-fenil-N'-octilo sec.- orto-fenilendiamina.

7.- Un método de estabilizar gasolina contra su deterioro en el almacenaje.

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

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

Madrid,

15 NOV. 1962

P. A.
Alfonso de Elizalde
Por Poder

281633