



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 9235

INDICACIONES Y OBSERVACIONES

Indicaciones: 0001746 0000002

Folios: 24

Fecha Recibida: 2001-02-27 16:00:00

Trámite: 1 C2 RECIBES 1 1 SEPTIEMBRE 2001 RECIBES

Dependencia: 220 DIRECCION DE REGISTRO DE MARCAS

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

COD:01

RE.: EXPEDIENTE N° 00091346 ✓
TITULO: FORMULACIONES ADITIVAS DE USO EN
COMBUSTIBLES DE PETRÓLEO
SOLICITANTE: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC
FECHA SOLICITUD: NOVIEMBRE 29 DE 2.000

ASUNTO: PRESENTACIÓN DE PRIORIDADES

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar:

- Copia certificada de la prioridad de Gran Bretaña reivindicada N° GB9928127.1 de Noviembre 30 de 1999 ✓
- Copia certificada de la prioridad de Gran Bretaña reivindicada N°. GB0007832.9 de Marzo 31 de 2.000 ✓
- Copia certificada de la prioridad de Estados Unidos reivindicada N°. US60/169.630 de Diciembre 8 de 1999 ✓
- Copia certificada de la prioridad de Estados Unidos reivindicada N°. US60/205.029 de Mayo 18 de 2.000 ✓
- Traducción al Español de las mencionadas prioridades

Estas prioridades están siendo presentadas dentro del término de 3 meses que exige el Convenio de París, toda vez que la solicitud fué radicada el 29 de Noviembre de 2.000.

Ruego a usted continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
CCR/srr



P 376



INVENTOR IN PEOPLE

26.
23

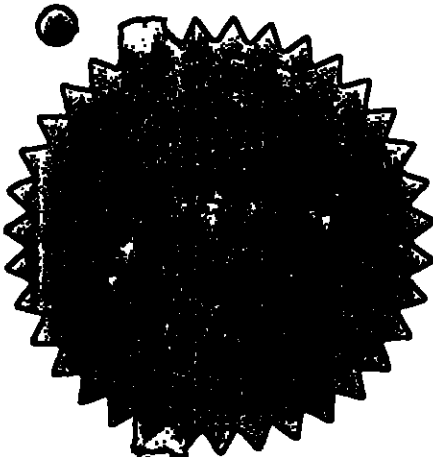
The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.



Signed *L. Mahoney*
Dated 7 November 2000

An Executive Agency of the Department of Trade and Industry

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
LONDRES

AUTENTICACION N° 02081-11

EL CONSUL DE COLOMBIA DE FE DE
QUE E. NAHONEY

EJERCIA EN LA FECHA LAS FUNCIONES
DE FUNCIONARIO OFICINA PATENTE

Y QUE SU FIRMA Y SELLOS SON LOS
QUE ACOSTUMBRA EN SUS ACTOS

OFICIALES 15 NOV 2000

LONDRES PAGADO IMPUESTO

DERECHOS: US\$ 22 DE TIMBRE

J. Chamy
ANA GEORGINA CHAMMY
Primer Consul

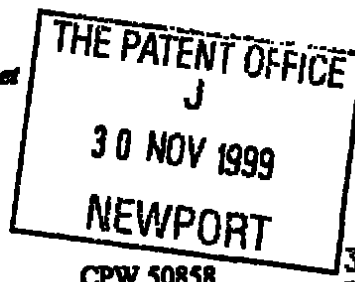


Request for grant of a patent

(see the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent office to help you fill in this form)

The Patent Office

Cardiff Road
Gwent NP9 1RH



30 NOV 1999

30NOV99 E495337-1 D02877
P01/7700 0.00-9928127.1

1	Your reference			
2	Patent application number (The Patent Office will fill in this part)	9928127.1		
3	Full name, address and postcode of the or of each applicant (<u>underline all surnames</u>)	Imperial Chemical Industries PLC Imperial Chemical House Millbank, London SW1P 3JF		
	Patents ADP Number (if you know it)	935003 ✓		
	If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation	United Kingdom		
4	Title of the invention	Petroleum Additive Formulations		
5	Name of Your Agent (if you have one)	ROBERTS, Jonathan Winstanley		
	"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)	ICI Group Intellectual Property PO Box 90, Wilton Middlesbrough Cleveland England, TS90 8JE		
	Patents ADP Number (if you know it)	4432522001 ✓		
6	If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number	Country	Priority Application number (if you know it)	Date of Filing (day / month / year)
7	If this applicatin is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and filing date of the earlier application	Number of earlier application		Date of Filing (day / month / year)
8	Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request?	Yes		
	Answer yes if: a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or b) there is an inventor who is not named as an applicant, or c) any named applicant is corporate body. See Note (d))			

Patents Form 1/77

Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form. Do not count copies of the same document

Continuation Sheets of this form	-
Description	11
Claim(s)	2
Abstract	-
Drawings	-

10 If you are also filing any of the following state how many against each item

Priority documents	
Translations of priority documents	
Statement of Invention and right to grant of a patent (<i>Patents Form 7/77</i>)	
Request for Preliminary Examination and search (<i>Patents Form 9/77</i>)	X
Request for Substantive Examination (<i>Patents Form 10/77</i>)	
Any other documents (<i>Please Specify</i>)	

11 I/We request the grant of a patent on the basis of this application

Signature

Date

29 November 1999

12 Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom

Mr J W Roberts (01642) 432046

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been issued, or any such direction has been revoked.

Notes

- If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.
- Write your answers in capital letters using black ink or you may type them
- If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- If you answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.
- Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- for details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

Patents Form 1/77

Petroleum Additive Formulations

This invention relates to petroleum additive formulations and particularly to such formulations in which an active component is dissolved in a carrier fluid and specifically when the carrier fluid is an aromatic acid ester, and to the use of such formulations in the production, processing, including refining, and use of petroleum.

Additives are often used in petroleum to provide specific effects during processing or to provide particular properties in the petroleum. Commonly additives are formulated as solutions in a suitable carrier fluid, which is commonly heavy aromatic naphtha (HAN - a mixture of mainly C₉ and C₁₀ aromatic hydrocarbons - predominantly trimethyl benzenes, diethyl benzenes and dimethyl ethyl benzenes). HAN is a very effective solvent and is readily and widely available. Environmental considerations are leading to pressure to reduce the proportion of volatile aromatic compounds used in industrial applications, but to date no satisfactory substitute for HAN has been found.

The present invention is based on the discovery that certain esters of aromatic carboxylic acids, particularly benzoic acid, are very effective solvents and are environmentally much less objectionable than HAN.

The present invention accordingly provides a petroleum additive formulation which includes at least one petroleum additives dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I):



where

R¹ is a C₁ to C₁₀ alkyl group, particularly a C₁ to C₈ alkyl group, more particularly a C₃ to C₅ branched alkyl group;

AO is an alkyleneoxy group, particularly an ethyleneoxy or a propyleneoxy group, and may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;

n is 0 or from 1 to 100, desirably 0;

m is 0, 1 or 2, desirably 0; and

Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups (R²)_p; where

each R² is independently a C₁ to C₄ alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2, desirably 0.

The invention includes a method of treating a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the product stream. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for petroleum additives. As is discussed below, desirably the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

In particular the petroleum additive is at least one demulsification agent and/or at least one desalting agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive, particularly at least one wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent. Accordingly the invention includes a petroleum additive formulation including one or more of at least one demulsification agent and/or at least one desalting agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive, particularly a wax pour point depressant and/or at least one at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. Further, the invention includes a method of treating a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which one or more of at least one demulsification agent and/or at least one desalting agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate, is introduced into the product stream.

Desirably in the compound of the formula (I) used in the invention R^1 is a C_1 to C_8 alkyl group, and is desirably branched e.g. it is an *iso*-propyl (prop-2-yl), *sec*-butyl (but-2-yl), *iso*-butyl (2-methyl-prop1-yl) and/or *tert*-butyl group, to reduce the ease with which the ester can be hydrolysed. Esters with secondary alcohols are particularly useful in this regard and R^1 is thus especially a C_3 to C_5 secondary alkyl group and very desirably an *iso*-propyl group. Although the carboxylic acid used in the ester can be a dihydrocinnamic acid or a phenylacetic acid, it is very desirably a benzoic acid i.e. desirably m is 0. Similarly, although the phenyl ring of the acid may be substituted, it is desirable that it is unsubstituted i.e. desirably p is 0.

The esters used in the invention may include a (poly)alkyleneoxy chain, $(AO)_n$ in formula (I), between the carboxyl group and the group R^1 . When present the (poly)alkyleneoxy chain is desirably a (poly)ethyleneoxy, a (poly)propyleneoxy chain or a chain including both ethyleneoxy and

propyleneoxy residues. Generally, it is desirably not to include such a chain in the ester i.e. desirably n is 0.

A particularly useful ester is *iso*-propyl benzoate and the invention specifically includes a petroleum additive formulation, particularly a formulation of at least one of the additives set out above, in which at least one petroleum additive is dissolved in *iso*-propyl benzoate as a carrier fluid. *iso*-propyl benzoate has a combination of properties that make it exceptionally useful in the carrier fluid role. As a pure material, it has a wide liquid range having a high boiling point (BP ca 219°C) and remaining fluid at temperatures below normally expected environmental temperatures (pour point < -60°C); it has a flash point (ca 99°C) so that it is classified as non-flammable and under normal use conditions it has a low vapour pressure; it has a density similar to that of water (1.008 kg.l⁻¹ at 25°C); and a low viscosity (2.32 cSt at 25°C; measured by the U tube method, equivalent to 2.34 mPa.s).

Desirably, the carrier fluid used in formulations of the invention is wholly of one or more compounds of the formula (I). However, if desired other solvents or carrier fluids may be used in admixture. Examples of other such fluids include propylene tetramer and ethyl lactate. Although HAN can be included it is unlikely that HAN or other carrier fluid or solvent including a substantial proportion of aromatic hydrocarbons will be used as a major component of any such mixed carrier fluid, because of its adverse environmental impact. When mixtures are used, compounds of the formula (I) will usually be present in at least 40%, more usually at least 50%, desirably at least 60%, and particularly at least 75%, by weight of the total carrier fluid used. When present, other carrier fluid components or solvents will desirably be used at level of from 1 to 40%, more desirably 2 to 25, and particularly 5 to 15% by weight of the total carrier fluid used.

As is briefly indicated above a wide range of additives may be included in the formulations of the invention. The prime function of the additive is to provide the particular activity desired in the formulation in practical use. Examples of additives that can be used in formulations of this invention are discussed in more detail below.

Emulsions are produced during petroleum production when mixtures of petroleum and aqueous phases are subjected to high shear. Generally, these emulsions are water in oil emulsions with the water droplets stabilised by naturally occurring interfacially active materials such as asphaltenes, naphthenic acids and porphyrins. The presence of these materials creates a resistance to coalescence, which makes separation of the petroleum and aqueous phases more difficult. It is,

thus, desirable to break these emulsions and commonly chemicals called demulsifiers or emulsion breakers, are added to promote emulsion breaking.

It is desirable and often necessary to demulsify (and desalt) crude oils at the production site for the following technical reasons:

- demulsification gives a product with a lower viscosity which is therefore easier to transport;
- water removal which is beneficial because of the resultant energy saving; and
- reduction in the amount of corrosive materials in contact with production equipment.

In addition demulsification has the economic benefits:

- purchase specification limit on basic sediment and water value of crude petroleum; and
- a high level of water in crude petroleum is penalised by lower price.

Demulsifiers are usually solutions of surfactant materials in a carrier fluid.

The invention accordingly includes a petroleum additive formulation which includes at least one demulsifier additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

The invention further includes a method of demulsifying a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one demulsifier additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the product stream, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

The invention also includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for demulsifier additives, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

Typical demulsifier materials have surfactant properties and examples include alkyl phenol formaldehyde resin alkoxylates and EO/PO, block or random, co-polymers, which usually have molecular weights of from 1000 to 5000; post reacted EO/PO block co-polymers, particularly post reacted with isocyanate materials such as MDI [4,4'-methylenebis(phenylisocyanate)] and polyamine, particularly alkylene, especially ethylene, diamine, alkoxylates, which usually have molecular weights of from 10000 to 100000; and polyol, particularly glycerol, alkoxylates, which can have a wide range of molecular weights from 1000 to 20000 or higher. Demulsifiers with molecular weights less than 5000, typically effect demulsification by enhancing the rate of coalescence of the water droplets and demulsifiers with molecular weights greater than 5000, typically effect demulsification by enhancing flocculation of water droplets, particularly fine water droplets. It is

common to use combinations of two or more e.g. up to seven demulsifiers to suit particular conditions in an oil stream, e.g. combinations of coalescence and flocculation enhancing agents.

The concentration of demulsifier components in the carrier fluid, or solvent, is typically from 10 to 90%, more usually from 15 to 85%, particularly from 25 to 80% by weight of the total formulation. Correspondingly, demulsifier formulations of the invention will typically include from 90 to 10%, more usually from 85 to 15%, particularly from 75 to 20% of the carrier fluid by weight of the total formulation. In use the amount of demulsifier included in an oil stream is typically from 1 to 500 ppm, particularly from 5 to 150 ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the demulsifier formulation to the oil stream will typically be from 5 to 1000 ppm, particularly from 10 to 300 ppm, by weight of the total formulation.

In handling oil streams, it is well known that corrosion can be highly damaging, particularly in refinery operations, where corrosion is the largest single contributor to refinery maintenance cost. One source of corrosion problems is the water soluble inorganic salts naturally present in crude oils. These contaminants include chlorides of calcium, magnesium and sodium. At furnace temperatures calcium and magnesium chlorides can be hydrolysed to give hydrogen chloride gas, which, in the presence of residual water and stripping steam, can produce a highly corrosive medium. Desalters are used to remove most of such salts, usually along with surplus water and solids, usually before the crude oil is pre-heated prior to vaporisation in the furnace. Typically, crude petroleum is desalted by water washing followed by dehydration, commonly enhanced by thermal, electrical and/or chemical treatment.

Thus, the invention includes a petroleum additive formulation which includes at least one desalting additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes a method of desalting a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one desalting additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the product stream, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for desalting additives, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

Desalting chemicals are used to improve and or speed up the separation of the oil and aqueous phases. Typically, desalting chemicals are the same as or similar to demulsifiers and the description of demulsifiers and demulsifier formulations, including the concentrations of the

materials used in formulations above also applies to desalters. The amount of desalters added to petroleum streams is typically somewhat lower than is used for demulsification, because the addition of water to dissolve potentially corrosive salts gives rise to emulsions that are usually more easily broken. In use, the amount of desalting agents added to an oil stream is typically from 1 to 300 ppm, particularly from 2 to 100 ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the demulsifier formulation to the oil stream will typically be from 2 to 500 ppm, particularly from 2 to 200 ppm, by weight of the total formulation.

Another source of corrosion, particularly in oilfield and refinery operations, is water and impurities in it, present in the oil. The concentration of such impurities varies widely e.g. from parts per billion or as high as 30 to 40% by weight of the water. The four main groups of materials that are major contributors to corrosion are: inorganic salts, acid gases, oxygen and bacteria. Corrosion inhibitors are added to the petroleum stream as solutions in a carrier fluid to reduce or eliminate corrosion.

Accordingly, the invention includes a petroleum additive formulation which includes at least one corrosion inhibitor dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes a method of treating a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one corrosion inhibitor dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the product stream, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention also includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for corrosion inhibitors, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

Corrosion inhibitors used in petroleum processing are commonly either film forming additives or neutralising additives. Film forming corrosion inhibitors are generally organic materials, which absorb or adsorb onto metal surfaces to form a coating that insulates the metal from the corrosive fluids. Generally, the inhibitor film forms a hydrophobic layer on the metal surface that prevents water from contacting the metal sufficiently for corrosion reactions to proceed. Although the coatings generated are not usually coherent self supporting films, the term "film forming" for corrosion inhibitors is widely used in this art and is used herein to describe such corrosion inhibitors. Examples of film forming corrosion inhibitors that can be used in this invention include: dimer/trimer fatty acids, phosphate esters, complex fatty amides and, particularly used in refineries, imidazolines. Neutralising agents can act as corrosion inhibitors by neutralising acidic materials that would otherwise be corrosive. Examples include amines, particularly alkanolamines such as dimethylaminoethanol.

The concentration of corrosion inhibitor(s), film forming and/or neutralising, in the carrier fluid, or solvent, is typically from 60 to 99%, more usually from 70 to 90%, particularly from 75 to 85% by weight of the total formulation. Such corrosion inhibitor formulations will typically include from 40 to 1%, more usually from 30 to 10%, particularly from 25 to 15% of the carrier fluid by weight of the total formulation.

In use the amount of corrosion inhibitor included in an oil stream is typically from 0.5 to 50 ppm, more usually from 1 to 25 ppm, particularly from 1 to 15 ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the corrosion inhibitor formulation to the oil stream will typically be from 1 to 100 ppm, more usually from 1 to 50 ppm, particularly from 1 to 30 ppm by weight of the total formulation.

Fuel additives are materials added to petroleum fuel materials e.g. diesel fuel, heating oil and gasoline, to provide particular effects such as dewaxing and dehazing.

Middle distillate fuels (diesel fuel) are complex mixtures of hydrocarbon molecules including normal (straight chain) paraffins with carbon chains mainly from C_9 to C_{28} but possibly with some compounds up to C_{36} . At low temperatures the heavier (longer chain) paraffins tend to precipitate wax crystals, typically as thin, flat, rhomboid plates and at very low temperature decreases these can grow to 0.5 to 1.0 mm across. Such wax crystals can directly cause fuel filter blockage and indirectly the wax crystals can build a gel structure in the fuel trapping liquid fuel between interlocking wax crystals so that as little as 0.5 to 1% of precipitated wax may cause fuel solidification, thus blocking fuel lines etc. Paraffin wax pour point depressants are commonly added to the fuel to inhibit or prevent wax precipitation. Such additives are usually presented as solutions in a carrier fluid. Examples of suitable additives include ethylene vinyl acetate copolymers and polyalkylmethacrylate copolymers.

Fuels such as diesel fuel, heating oil and gasoline can contain minor amounts of water or aqueous material which separates during and/or after manufacture with even small amounts of water becoming visible as haziness in the fuel. Dehazers are added to remove the haze, probably by solubilizing or microemulsifying the aqueous material to give a clear, stable fuel. Dehazers are chemically typically similar to or the same as demulsifiers (see above).

Accordingly, the invention includes a fuel additive formulation which includes at least one fuel additive agent, particularly at least one paraffin wax pour point depressants and/or at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. Additionally, the invention includes a petroleum based fuel which includes an additive formulation of at least one fuel additive agent, particularly at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes a method of treating a petroleum based fuel, in which at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the fuel, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for fuel additives, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

Where the fuel additive is a pour point depressant, the concentration in the carrier fluid, or solvent, is typically from 1 to 99%, particularly from 5 to 50% by weight of the total formulation and the formulations will typically include from 99 to 1%, particularly from 50 to 5% of the carrier fluid by weight of the total formulation. The amount of pour point depressant included in an oil fuel is typically from 1 to 5000 ppm, particularly from 5 to 2500 ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the pour point depressant formulation to the oil fuel will typically be from 5 to 10000 ppm, particularly from 10 to 5000 ppm, by weight of the total oil fuel.

The following Examples illustrate the invention. All parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

Example 1

A demulsifier fluid was made up from 20 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 80 parts by weight of a mixture of alkyl (mainly C₅, C₈ and C₉ alkyl) phenol formaldehyde resin alkoxylates. The fluid was a clear, one phase, stable liquid and can be used for demulsification, desalting and/or fuel dehazing applications.

Example 2

A demulsifier fluid was made up from 60 parts by weight *iso*-propyl benzoate, 20 parts by weight nonyl phenol formaldehyde resin ethoxylate and 20 parts by weight ethylene diamine alkoxylate. The fluid was a clear, one phase, stable liquid and can be used for demulsification, desalting and/or fuel dehazing applications.

Example 3

A demulsifier fluid was made up from 29 parts by weight *iso*-propyl benzoate, 54 parts by weight nonyl phenol formaldehyde resin ethoxylate and 17 parts by weight ethylene diamine alkoxylate. The fluid was a clear, one phase, stable liquid and can be used for demulsification, desalting and/or fuel dehazing applications.

Example 4

A fluid corrosion inhibitor formulation was made up from 70 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 30 parts by weight film forming phosphate ester corrosion inhibitor. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 5

A fluid corrosion inhibitor formulation was made up from 70 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 30 parts by weight dimer acid film forming corrosion inhibitor. The fluid was a clear one phase stable liquid.

Example 6

A fluid corrosion inhibitor formulation was made up from 70 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 30 parts by weight complex amide film forming corrosion inhibitor. The fluid was a clear one phase stable liquid.

Example 7

A fluid refinery neutralising corrosion inhibitor formulation was made up from 60 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 40 parts by weight dimethylaminoethanol neutralising agent corrosion inhibitor. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 8

A fluid refinery corrosion inhibitor formulation was made up from 60 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 40 parts by weight of an imidazoline corrosion inhibitor. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 9

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 90 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 10 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 10

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 40 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 60 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a hazy, one phase, stable liquid.

Example 11

Demulsifier test formulations were made up by dissolving one of each of the demulsifiers agents:

- D1 C9 phenol formaldehyde resin alkoxyate (MW ca. 5400)
- D2 C5 phenol formaldehyde resin ethoxyate (MW ca. 1800)
- D3 EP-PO copolymer post reacted with MDI (MW ca. 18000)

in a carrier fluid at a concentration of 50% by weight. Examples 11.1 to 11.3 of the invention were made up using *iso*-propyl benzoate as the carrier fluid and comparative Examples 11.C1 to 11.C3 were made up using HAN as the carrier fluid. The demulsifier formulations were tested for their effect on a water in oil emulsion crude petroleum stream. Samples were taken immediately at the production wellhead on three successive days. The water content of the stream varied from 40 to 60%w/w. The samples were tested by placing 100 ml emulsion in a graduated bottle, adding the test demulsifier formulation at a dose of 50 ppm of active demulsifier, shaking the bottles (50x) to ensure good mixing of the demulsifier and holding the samples in a thermostat bath at 28°C (the temperature of the crude oil stream) for 60 minutes. At the end of this time the extend of breaking of the emulsion was measured by the amount of water separated as a distinct phase and the result

expressed as the percentage water separation based on the water content of the emulsion. Results are given as the average and standard deviation of the samples taken over the three days.

The formulations and testing results are set out in the Table below:

Table

Ex No	Demulsifier		Water separation	
	type	concn (ppm)	Av (%)	SD
11.C1	D1	50	57	12.4
11.C2	D2	50	46	9.0
11.C3	D3	50	62	7.1
11.1	D1	50	57	11.7
11.2	D2	50	52	9.4
11.3	D3	50	58	7.5

Claims

- 1 A petroleum additive formulation which includes at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I):



where

R^1 is a C_1 to C_{10} alkyl group

AO is an alkyleneoxy group which may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;

n 0 or from 1 to 100;

m is 0, 1 or 2; and

Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups $(R^2)_p$; where

each R^2 is independently a C_1 to C_4 alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2

- 2 A formulation as claimed in claim 1 wherein R^1 is a C_1 to C_8 alkyl group.
- 3 A formulation as claimed in claim 2 wherein R^1 is a C_3 to C_5 branched alkyl group.
- 4 A formulation as claimed in either claim 1 or claim 2 wherein n is 0, m is 0 and p is 0.
- 5 A formulation as claimed in any one of claims 1 to 4 wherein the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.
- 6 A formulation as claimed in any one of claims 1 to 5 wherein the at least one petroleum additive includes at least one demulsification agent and/or at least one desalting agent and/or at least one corrosion inhibitor and/or at least one fuel additive.
- 7 A formulation as claimed in any one of claims 1 to 6 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 8 A method of treating a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined in any one of claims 1 to 4, is introduced into the product stream.

- 9 A method as claimed in claim 8 wherein the petroleum additive is one or more of at least one demulsification agent and/or at least one desalting agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive.
- 10 A method as claimed in either claim 8 or claim 9 wherein the carrier fluid is or includes iso-propyl benzoate.
- 11 A method as claimed in any one of claims 8 to 10 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 12 A petroleum based fuel which includes an additive formulation of at least one fuel additive agent dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined in any one of claims 1 to 4.
- 13 A fuel as claimed in claim 12 wherein the fuel additive is one or more of at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent.
- 14 A fuel as claimed in either claim 12 or claim 13 wherein the carrier fluid is or includes iso-propyl benzoate.
- 15 A fuel as claimed in any one of claims 12 to 14 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).

P. 328
32

Inversión en la

Gente

La Oficina de Patentes

Patentes - Diseños - Marcas - Derechos de Autor

5

La Oficina de Patentes

Concept House

Cardiff Road

10 Newport

South Wales

NP10 8QQ

- 15 Yo, el suscrito, siendo un oficial debidamente autorizado de acuerdo con la Sección 74(1) y (4) del Acta de Desregulación & Contratación de 1994, para firmar y expedir certificados en nombre del Contralor General, certifico por el presente que la aquí anexa es una copia verdadera de los documentos tal como fueron presentados
- 20 originalmente en relación con la solicitud de patente en ellos identificada.

- De acuerdo con la Reglas sobre Patentes (Re-registro de Compañías) de 1982, si una compañía nombrada en este certificado y en cualesquiera documentos acompañantes se ha re-registrado bajo el
- 25 Acta de Compañías de 1980 con el mismo nombre con el que estaba registrada inmediatamente antes del re-registro, salvo para la sustitución como, o la inclusión como, la última parte del nombre de las palabras "compañía pública limitada" o sus equivalentes en Galés, las referencias al nombre de la compañía en este certificado y en los
- 30 documentos acompañantes deben ser tratadas como referencias al nombra con el cual es así re-registrada.

De acuerdo con las reglas, las palabras "compañía pública limitada" pueden ser reemplazadas por p.l.c., plc, P.L.C. ó PLC.

36
33

El re-registro bajo el Acta de Compañías no constituye una nueva entidad legal sino que simplemente sujeta la compañía a ciertas reglas legales adicionales sobre compañías.

5

Firmado (*Hay Firma ilegible*)

Fecha 19 de octubre de 2000

10

Hay sello encintado en relieve que dice:
LA OFICINA DE PATENTES

15

Una Agencia Ejecutiva del Departamento de Comercio en Industria

27
34

Formato de Patente 1/77
1/77

La Oficina de Patentes

5 Acta de Patentes 1997
(Regla 16)

Solicitud para Otorgamiento de una Patente
Oficina de Patentes

La

10 (véanse las notas al respaldo de este formato. También se puede
Road

Cardiff

obtener un folleto explicativo en la Oficina de Patentes para ayudarle
Newport

a llenar este formato)

Gwent NP9 1RH

15

Hay sello que dice: "LA OFICINA DE PATENTES J 30 NOV 1999 NEWPORT"

- a) Su referencia CPW 50858
- b) Número de solicitud de patente 9928127.1
(La Oficina de Patentes llenará esta parte)
- c) Nombre, dirección y código postal completos del o de cada solicitante Imperial Chemical Industries PLC
(subraye todos los apellidos) Imperial Chemical House
Millbank, London SW1P 3JF
Número ADP de Patentes (si lo conoce) 935003
Si el solicitante es un cuerpo corporativo, Reino Unido
informe el país/estado de incorporación
- d) Título de la invención Formulaciones de Aditivos para petróleo
- e) Nombre de su Agente (si tiene uno) ROBERTS, Jonathan Winstanley
"Dirección para servicio" en el Reino Unido a Unigema Intellectual Property Dept
la cual debe enviarse toda la PO Box 90, Wilton
correspondencia (incluyendo el código Middlesbrough
postal) Cleveland
Inglaterra, TS90 8JE
Número ADP de Patentes (si lo conoce) 30 NOV 1999 4432522001
- f) Si usted está declarando prioridad de una o más solicitudes de patente anteriores, informe el país y la fecha de presentación de cada una de estas solicitudes anteriores y (si lo conoce) el o cada número de solicitud.
- | País | Número de Solicitud de la Prioridad | Fecha de Presentación (si lo conoce) (día/mes/año) |
|------|-------------------------------------|--|
|------|-------------------------------------|--|
- g) Si esta solicitud es dividida o derivada de cualquier forma de una solicitud anterior en el RU, informe el
- | Número de la primera solicitud | Fecha de |
|--------------------------------|----------|
|--------------------------------|----------|

38
12/35

número y la fecha de presentación de la solicitud anterior. Presentación
(día/mes/año)

h) ¿Existe una declaración de invención y de derecho para serie otorgada una patente requerida en apoyo de esta solicitud? Sí

Responda Sí, si:

- a. cualquier solicitante nombrado en la parte 3 no es un inventor, o
- b. hay un inventor que no está nombrado como solicitante, o
- c. cualquier solicitante nombrado es un cuerpo corporativo

Véase nota (d)

i) Ingrese el número de hojas de cualquiera de los siguientes ítem que usted esté presentando con este formato. No cuente las copias del mismo documento.

Hojas de continuación de este formato	-
Descripción	11
Reivindicación (es)	2
Resumen	-
Dibujos	-

j) Si usted está presentando también cualquiera de los siguientes documentos, establezca cuántos para cada ítem

Documentos de prioridad

Traducciones de documentos de prioridad

Declaración de invención y derecho a serie otorgada una patente (Formato de patentes 7/77)

Solicitud de Examen Preliminary X
búsqueda (Formato de patentes 9/77)

Solicitud de Examen de Fondo (Formato de Patentes 10/77)

Otros documentos
(Por favor especifique)

a) Yo/Nosotros requerimos el otorgamiento de una patente con base en esta solicitud

5

Firma Hay firma ilegible

Fecha

29
15 36

de 1999

29 de Noviembre

- 5 b) Nombre y número telefónico en horas hábiles de la persona para contactar en el Reino Unido

Mr J W Roberts (01642) 432046

Advertencia

- 10 Después de que una solicitud de patente ha sido presentada, el Contralor de la Oficina de Patentes considerará si la publicación o comunicación de la invención debería ser prohibida o restringida según la Sección 22 del Acta de Patentes de 1977. Usted será informado acerca de si es necesario prohibir o restringir su invención de esta manera. Además, si usted vive en el Reino Unido, la Sección 23 del Acta de Patentes de 1977 le impide solicitar una patente en el exterior sin haber obtenido previamente permiso escrito de la Oficina de Patentes, a menos que una solicitud haya sido presentada con al menos 6 semanas de anticipación en el Reino Unido para una patente por la misma invención, o si no se ha emitido orden alguna que prohíba la publicación o comunicación, o si tal orden ha sido revocada.

20

Notas

- 25 a) Si necesita ayuda para llenar este formato o tiene preguntas al respecto, por favor contacte a la Oficina de Patentes en el 0645 500505.
- b) Escriba sus respuestas en letra mayúscula usando tinta negra o puede mecanografiarlas.
- 30 c) Si no hay espacio suficiente para todos los detalles relevantes sobre cualquier parte de este formato, por favor continúe en una hoja de papel separada y escriba "ver hoja de continuación" en la parte(s) relevante. Cualquier hoja adicional debe ser anexada a este formato.
- d) Si usted ha respondido "Sí", será necesario llenar el Formato de Patente 7/77.
- e) Una vez que usted ha llenado el formato, recuerde firmarlo y fecharlo.
- 35 f) Para detalles sobre tasas y formas de pago, contacte por favor a la Oficina de Patentes.

Formato de
Patente 1/77

40

45

50

FORMULACIONES ADITIVAS PARA PETRÓLEO

Esta invención se refiere a formulaciones aditivas para petróleo y, en particular, a dichas formulaciones en donde un componente activo está disuelto en un fluido portador y en donde, concretamente, el fluido portador es un éster de ácido aromático, y al uso de tales formulaciones en la producción, procesado, incluyendo el refino, y uso de petróleo.

Se suelen utilizar aditivos en el petróleo para proporcionar efectos concretos durante el procesado o para dar lugar a propiedades particulares en el petróleo. Normalmente, los aditivos se formulan como soluciones en un fluido portador adecuado, el cual es habitualmente nafta aromática pesada (HAN- una mezcla de hidrocarburos aromáticos principalmente C₉ y C₁₀ - predominantemente trimetilbencenos, dietilbencenos y dimetiletilbencenos). La HAN es un disolvente muy eficaz que es fácil y ampliamente disponible. Las consideraciones respecto al medio ambiente están conduciendo a la obligación de reducir la proporción de compuestos aromáticos volátiles usados en aplicaciones industriales, pero hasta la fecha no se ha encontrado ningún sustituto satisfactorio para la HAN.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzóico, son disolventes muy eficaces y, desde el punto de vista medioambiental, son mucho menos objetables que la HAN.

La presente invención proporciona, por tanto, una formulación aditiva para petróleo que incluye al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

1738

-3-

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁ a C₆ y más particularmente un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅;
- AO** es un grupo alquilenoxi, en particular un grupo etilenoxi o propilenoxi, y puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n** es 0 o es de 1 a 100, convenientemente 0;
- m** es 0, 1 o 2, convenientemente 0; y
- Ph** es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p, en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 o 2, convenientemente 0.

La invención incluye un método de tratamiento de una corriente de producto, incluyendo petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente. La invención incluye además el uso de compuestos de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos de petróleo. Como se expondrá a continuación, convenientemente el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

En particular, el aditivo para petróleo consiste en al menos un agente demulsionante y/o al menos un agente desalificante; y/o al menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras y/o al menos un agente desenturbador. En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante; y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, en particular al menos un depresor de la

temperatura de fluidez crítica de las ceras y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un método de tratamiento de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante; y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Convenientemente, en el compuesto de fórmula (I) usado en la invención, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 y adecuadamente está ramificado, por ejemplo, es un grupo iso-propilo (prop-2-ilo), sec-butilo (but-2-ilo), iso-butilo (2-metil-prop-1-ilo) y/o terc-butilo, para reducir la facilidad con la cual puede ser hidrolizado el éster. A este respecto, son particularmente útiles los ésteres con alcoholes secundarios y, de este modo, R^1 es especialmente un grupo alquilo secundario C_3 a C_5 y muy adecuadamente un grupo iso-propilo. Aunque el ácido carboxílico usado en el éster puede ser un ácido dihidrocínámico o un ácido fenilacético, muy convenientemente es un ácido benzoico, es decir, deseablemente m es 0. De manera similar, aunque el anillo fenilo del ácido puede estar sustituido, es conveniente que esté insustituido, es decir, deseablemente p es 0.

Los ésteres usados en la invención pueden incluir una cadena (poli)alquilenoxi $(AO)_n$ en la fórmula (I) entre el grupo carboxilo y el grupo R^1 . Cuando está presente, la cadena (poli)alquilenoxi es adecuadamente una cadena

-5-

(poli)etilenoxi, una cadena (poli)propilenoxi o una cadena que incluye ambos residuos etilenoxi y propilenoxi. En general, convenientemente no se incluye dicha cadena en el éster, es decir, deseablemente n es 0.

Un éster particularmente útil es el benzoato de iso-propilo y, concretamente, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo, en particular una formulación de por lo menos uno de los aditivos indicados anteriormente, en donde al menos un aditivo de petróleo está disuelto en benzoato de iso-propilo como fluido portador. El benzoato de iso-propilo presenta una combinación de propiedades que hacen que el mismo sea excepcionalmente útil en su papel como fluido portador. Como un material puro, presenta una amplia gama de licuidez que tiene un alto punto de ebullición (PE alrededor de 219° C) y que permanece fluido a temperaturas por debajo de las temperaturas medioambientales normalmente esperadas (temperatura de fluidez crítica <-60° C); tiene una temperatura de inflamabilidad (alrededor de 99° C) de manera que es clasificado como no inflamable y, bajo condiciones de uso normales, tiene una baja presión de vapor; tiene una densidad similar a la del agua (1,008 kg.l⁻¹ a 25° C); y una baja densidad (2,32 cSt a 25° C; medida por el método del tubo U, equivalente a 2,34 mPa.s).

Convenientemente, el fluido portador usado en las formulaciones de la invención consiste totalmente en uno o más compuestos de fórmula (I). Sin embargo, si se desea, se pueden emplear, en mezcla, otros disolventes o fluidos portadores. Ejemplos de tales otros fluidos incluyen propileno tetramero y acetato de etilo. Aunque se puede incluir HAN, es improbable que HAN u otro fluido portador o disolvente que incluya una proporción sustancial de hidrocarburos aromáticos se utilice como principal componente de dicho fluido portador mezclado, debido a su

41 24 20

-6-

impacto adverso sobre el medio ambiente. Cuando se emplean mezclas, los compuestos de fórmula (I) estarán presentes normalmente en una cantidad de por lo menos 40%, más generalmente de por lo menos 50%, convenientemente de por lo menos 60% y en particular de por lo menos 75%, en peso del fluido portador total usado. Cuando estén presentes, los otros componentes o disolventes del fluido portador se emplearán convenientemente a un nivel de 1 a 40%, más deseablemente de 2 a 25% y en particular de 5 a 15% en peso del fluido portador total usado.

Como se ha indicado de pasada anteriormente, en las formulaciones de la invención se pueden incluir una gama de aditivos para petróleo crudo o para petróleo de refinería. La función principal del aditivo es la de proporcionar la actividad particular deseada en la formulación durante su uso en la práctica. Ejemplos de aditivos que pueden ser usados en las formulaciones de la invención se exponen con mayor detalle más adelante.

Durante la producción de petróleo se producen emulsiones cuando mezclas de fases de petróleo y fases acuosas se someten a un elevado esfuerzo cortante. En general, estas emulsiones son emulsiones de agua en petróleo en donde las gotitas de agua son estabilizadas por materiales interfacialmente activos de origen natural tales como asfaltenos, ácidos nafténicos y porfirinas. La presencia de estos materiales crea una resistencia a la coalescencia, lo cual hace más difícil la separación de las fases de petróleo y fases acuosas. De este modo, es conveniente romper estas emulsiones y, para promover la rotura de las emulsiones, se añaden normalmente productos químicos llamados demulsionantes o rompedores de emulsiones.

Es deseable y con frecuencia necesario demulsionar (y desalificar) petróleos crudos en el punto de producción por las siguientes razones técnicas:

45
2x42

-7-

– la demulsificación proporciona un producto con una viscosidad más baja y que, por tanto, es más fácil de transportar;

– separación de agua lo cual es beneficioso como consecuencia del ahorro de energía resultante; y

– reducción en la cantidad de materiales corrosivos en contacto con la instalación de producción.

Por otro lado, la demulsificación presenta las ventajas económicas:

– límite de las condiciones de compra respecto al valor de sedimento básico y agua del petróleo crudo; y

– un alto nivel de agua en el petróleo crudo está penalizado por un precio más bajo.

Los demulsionantes son normalmente soluciones de materiales surfactantes en un fluido portador.

La invención incluye, por tanto, una formulación aditiva para petróleo, que incluye al menos un aditivo demulsionante disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye además un método para demulsionar una corriente de producto, incluyendo petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo demulsionante disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye también el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos

43 58
Z

-8-

demulsionantes en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los materiales demulsionantes habituales tienen propiedades surfactantes y ejemplos de los mismos incluyen alcoxilatos de resinas de alquilfenol/formaldehído y copolímeros de EO/PO, en bloque o al azar, que normalmente tienen pesos moleculares de 1000 a 5000; copolímeros en bloque de EO/PO reaccionados posteriormente, en particular reaccionados posteriormente con materiales de isocianatos tal como MDI [4,4'-metilénbis(fenilisocianato)], y alcoxilatos de poliaminas, en particular de alquilendiaminas, especialmente de etilendiamina, que normalmente tienen pesos moleculares de 10000 a 100000; y alcoxilatos de polioles, en particular de glicerol, que pueden tener una amplia gama de pesos moleculares del orden de 1000 a 20000 o mayores. Los demulsionantes con pesos moleculares por debajo de 5000 efectúan habitualmente la demulsificación aumentando la velocidad de coalescencia de las gotitas de agua y los demulsionantes con pesos moleculares por encima de 5000 efectúan normalmente la demulsificación aumentando la floculación de las gotitas de agua, en particular de las gotitas finas de agua. Es común utilizar combinaciones de dos o más, por ejemplo hasta siete, demulsionantes, para ajustarse a las condiciones particulares existentes en una corriente de petróleo, por ejemplo, combinaciones de agentes realzadores de la coalescencia y de la floculación.

La concentración de los componentes demulsionantes en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 10 a 90%, más generalmente de 15 a 85%, en particular de 25 a 80% en peso de la formulación total. De manera correspondiente, las formulaciones demulsionantes de la invención incluyen habitualmente de 90 a 10%, más generalmente de 85 a 15%, en particular de 75 a

44 47
23

20% del fluido portador en peso de la formulación total. En la práctica, la cantidad de demulsionante incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 1 a 500 ppm, en particular de 5 a 150 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será habitualmente de 5 a 1000 ppm, en particular de 10 a 300 ppm, en peso de la formulación total.

En la manipulación de corrientes de petróleo, es bien conocido que la corrosión puede ser altamente perjudicial, particularmente en operaciones de refinería, siendo realmente la corrosión por sí sola la de mayor contribución al coste de mantenimiento de la refinería. Una fuente de los problemas de corrosión reside en las sales inorgánicas solubles en agua presentes de forma natural en los petróleos crudos. Estos contaminantes incluyen cloruros de calcio, magnesio y sodio. A las temperaturas del horno, los cloruros de calcio y magnesio se pueden hidrolizar para proporcionar cloruro de hidrógeno gaseoso el cual, en presencia de agua residual y vapor de agua de la destilación primaria, puede producir un medio altamente corrosivo. Los desalificantes se emplean para separar la mayor parte de tales sales, normalmente junto con el exceso de agua y sólidos, generalmente antes de que el petróleo crudo se pre-caliente con anterioridad a la vaporización en el horno. Habitualmente, el petróleo crudo es desalificado mediante lavado con agua seguido por deshidratación, generalmente realizada mediante tratamiento térmico, eléctrico y/o químico.

De este modo, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de

48
25 45

iso-propilo.

La invención incluye además un método de desalificación de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de los compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos desalificadores, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los productos químicos desalificadores se emplean para mejorar y/o acelerar la separación de las fases de petróleo y de agua. Habitualmente, los productos químicos desalificadores son iguales o similares a los demulsionantes y a los desalificantes se aplica igualmente la descripción anterior efectuada en relación a los demulsionantes y formulaciones demulsionantes, incluyendo las concentraciones de los materiales usados en las formulaciones. La cantidad de desalificantes añadidos a las corrientes de petróleo es habitualmente algo más baja que la empleada para la demulsificación, debido a que la adición de agua para disolver sales potencialmente corrosivas da lugar a emulsiones que generalmente son más fáciles de romper. En la práctica, la cantidad de agentes desalificantes añadidos a una corriente de petróleo es habitualmente de 1 a 300 ppm, en particular de 2 a 100 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será normalmente de 2 a 500 ppm, en particular de 2 a 200 ppm, en peso de la formulación total.

Otras fuentes de corrosión, particularmente en operaciones en

49
2546

yacimientos de petróleo y en refinerías, reside en el agua e impurezas de la misma presentes en el petróleo. La concentración de tales impurezas varía ampliamente, por ejemplo, desde partes por billón o tan elevadas como de 30 a 40% en peso del agua. Los cuatro grupos principales de materiales que son los mayores contribuyentes de la corrosión son: sales inorgánicas, gases ácidos, oxígeno y bacterias. Los inhibidores de la corrosión se añaden a la corriente de petróleo como soluciones en un fluido portador para reducir o eliminar la corrosión.

Por tanto, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de una corriente de producto que comprende petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye también el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para inhibidores de la corrosión, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los inhibidores de la corrosión usados en el procesado de petróleo son normalmente aditivos formadores de película o bien aditivos neutralizadores. Los inhibidores de la corrosión formadores de película son en general materiales orgánicos que se absorben o se adsorben sobre superficies metálicas para formar un revestimiento que aísla al metal de los fluidos corrosivos. Generalmente, la película

42 50
26

-12-

de inhibidor forma una capa hidrófoba sobre la superficie metálica que impide que el agua entre en contacto con el metal de manera suficiente como para que surjan reacciones de corrosión. Si bien los revestimientos generados no son normalmente películas autoestables coherentes, el término "formador de película" para los inhibidores de la corrosión se emplea ampliamente en esta técnica y se usa aquí para describir tales inhibidores de la corrosión. Ejemplos de inhibidores de la corrosión formadores de película que pueden ser usados en esta invención incluyen: ácidos grasos dimeros/trimeros, ésteres de fosfatos, amidas grasas complejas y, usadas particularmente en refinerías, las imidazolinas. Los agentes neutralizantes pueden actuar como inhibidores de la corrosión por neutralización de los materiales ácidos que de otro modo serían corrosivos. Ejemplos incluyen aminas, en particular alcanolaminas tales como dimetilaminoetanol.

La concentración del inhibidor o inhibidores de la corrosión, formadores de película y/o neutralizantes, en el fluido portador, o disolvente, es normalmente de 60 a 99%, más generalmente de 70 a 90%, en particular de 75 a 85% en peso de la formulación total. Dichas formulaciones inhibidoras de la corrosión incluirán habitualmente de 40 a 1%, más generalmente de 30 a 10%, en particular de 25 a 15% del fluido portador en peso de la formulación total.

En la práctica, la cantidad de inhibidor de la corrosión incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 0,5 a 50 ppm, más generalmente de 1 a 25 ppm, en particular de 1 a 15 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación inhibidora de la corrosión a la corriente de petróleo será habitualmente de 1 a 100 ppm, más generalmente de 1 a 50 ppm, en particular de 1 a 30 ppm en peso de la formulación total.

Los aditivos para combustibles son materiales añadidos a materiales

combustibles de petróleo, por ejemplo, combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, para proporcionar efectos particulares tales como desparafinado y desenturbiado.

Los combustibles de destilados intermedios (combustible diesel) son mezclas complejas de moléculas hidrocarbonadas que incluyen parafinas normales (cadena lineal) con cadenas carbonadas que oscilan principalmente entre C_9 y C_{28} , pero posiblemente con algunos compuestos hasta C_{36} . A bajas temperaturas, las parafinas más pesadas (cadena más larga) tienden a precipitar cristales cerosos, habitualmente como placas romboides, planas, finas, y con el descenso a temperaturas muy bajas dichos cristales pueden crecer a una dimensión transversal de 0,5 a 1 mm. Dichos cristales cerosos pueden causar directamente el bloqueo del filtro de combustible e indirectamente los cristales cerosos pueden formar una estructura gelificada en el combustible dando lugar a que el combustible líquido quede atrapado entre cristales cerosos entrelazados, de manera que una cantidad tan pequeña como 0,5 a 1% de cera precipitada puede causar la solidificación del combustible, bloqueando así las líneas de combustible, etc. Para inhibir o prevenir la precipitación de ceras, al combustible se añaden normalmente depresores de la temperatura de fluidez crítica de la cera de parafina. Dichos aditivos se presentan normalmente como soluciones en un fluido portador. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de polimetacrilato de alquilo.

Los combustibles tales como combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, pueden contener cantidades menores de agua o material acuoso que se separa durante y/o después de la producción, llegando a ser visibles incluso cantidades pequeñas de agua en forma de una turbidez en el combustible.

52
49 200

Para eliminar la turbidez, se añaden agentes desenturbadores, probablemente mediante solubilización o microemulsificación del material acuoso para proporcionar un combustible transparente, estable. Los agentes desenturbadores son químicamente similares en general o los mismos que los demulsionantes (véase anteriormente).

En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles que comprende al menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un combustible a base de petróleo que comprende una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de un combustible a base de petróleo, en donde se introduce, en el combustible, al menos un aditivo para el combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos de combustibles, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

53
50
70

-15-

Cuando el aditivo del combustible es un depresor de la temperatura de fluidez crítica, la concentración en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 1 a 99%, en particular de 5 a 50% en peso de la formulación total y las formulaciones incluirán generalmente de 99 a 1%, en particular de 50 a 5% del fluido portador en peso de la formulación total. La cantidad de depresor de la temperatura de fluidez crítica incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 5.000 ppm, en particular de 5 a 2.500 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición al combustible de petróleo de la formulación depresora de la temperatura de fluidez crítica será generalmente de 5 a 10.000 ppm, en particular de 10 a 5.000 ppm, en peso del combustible de petróleo total.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 20 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 80 partes en peso de una mezcla de alcoxilatos de resina de alquil (principalmente alquilo C₃, C₄ y C₉) fenol-formaldehído. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbiado de combustibles.

Ejemplo 2

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo, 20 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 20 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbiado de combustibles.

54
51 30

Ejemplo 3

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 29 partes en peso de benzoato de iso-propilo, 54 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 17 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbiado de combustibles.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión a base de éster fosfato formador de película. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión formador de película a base de ácido dímero. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 6

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión formador de película a base de amida compleja. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 7

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión neutralizante de refinería a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 40 partes en peso de inhibidor de la corrosión neutralizante a base de

55
52 Nj

dimetilaminoetanol. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 8

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión en refinerías a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 40 partes en peso de un inhibidor de la corrosión a base de imidazolina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 9

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 90 partes en peso de benzoato de isopropilo y 10 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 10

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 40 partes en peso de benzoato de isopropilo y 60 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido turbio, monofásico y estable.

Ejemplo 11

Se prepararon formulaciones demulsionantes de ensayo disolviendo cada uno de los agentes demulsionantes:

- D1 alcoxilato de alquil C₉ fenol-formaldehído (PM aprox. 5400)
- D2 etoxilato de alquil C₉ fenol-formaldehído PM aprox. 1800)
- D3 copolímero de EP-PO reaccionado posteriormente con MDI (PM aprox. 18000)

en un fluido portador a una concentración de 50% en peso. Se prepararon los Ejemplos 11.1 a 11.3 de la invención usando benzoato de iso-propilo como fluido

86
53
SL

portador y se prepararon los Ejemplos comparativos 11.C.1 a 11.C.3 usando HAN como fluido portador. Las formulaciones demulsionantes fueron ensayadas respecto a su efecto sobre una corriente de petróleo crudo en emulsión de agua en petróleo. Se tomaron muestras inmediatamente en la cabeza del pozo de producción durante tres días sucesivos. El contenido en agua de la corriente variaba entre 40 y 60% p/p. Las muestras fueron ensayadas colocando 100 ml de emulsión en un frasco graduado, añadiendo la formulación demulsionante de ensayo a una dosis de 50 ppm de demulsionante activo, sacudiendo los frascos (50x) para asegurar una buena mezcla del demulsionante y manteniendo las muestras en un baño termostático a 26° C (la temperatura de la corriente de petróleo crudo) durante 60 minutos. Al término de este tiempo, se midió el grado de rotura de la emulsión mediante la cantidad de agua separada como una fase distinta y el resultado se expresó como el porcentaje de separación de agua basado en el contenido en agua de la emulsión. Los resultados se ofrecen como la desviación media y standard de las muestras tomadas durante los tres días. Las formulaciones y los resultados del ensayo se indican en la siguiente

Tabla 1:

Tabla 1

Ejemplo No.	Demulsionante		Separación de agua	
	Tipo	conc. (ppm)	Media (%)	DS
11.C.1	D1	50	57	12,4
11.C.2	D2	50	46	9,0
11.C.3	D3	50	62	7,1
11.1	D1	50	57	11,7
11.2	D2	50	52	9,4
11.3	D3	50	58	7,5

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación aditiva para petróleo, caracterizada porque comprende al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_{10} ;
- AO es un grupo alquilenoxi que puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n es 0 o es de 1 a 100;
- m es 0, 1 o 2; y
- Ph es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos $(R^2)_p$ en donde cada R^2 es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C_1 a C_4 y p es 0, 1 o 2.

2.- Una formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 .

3.- Una formulación según la reivindicación 2, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo ramificado C_3 a C_5 .

4.- Una formulación según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque n es 0, m es 0 y p es 0.

5.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

6.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dicho al menos aditivo para petróleo incluye por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un

58
2/1/55

inhibidor de la corrosión, y/o al menos un aditivo para combustibles.

7.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

8.- Método de tratamiento de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado de petróleo, caracterizado porque se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el aditivo para petróleo consiste en uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión y/o por lo menos un aditivo para combustibles.

10.- Método según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

12.- Un combustible a base de petróleo, caracterizado porque incluye una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para combustibles disuelto en un fluido portador que incluye un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

13.- Un combustible según la reivindicación 12, caracterizado porque el aditivo para combustibles es uno o más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente

59
935
56

-21-

desenturbiador.

14.- Un combustible según las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

15.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).



P.376

50885/105
57

INVESTOR IN PEOPLE

The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.

Signed

R. Mahoney

Dated

19 OCT 2000

TRADUCCION OFICIAL No. 01/015
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

An Executive Agency of the Department of Trade and Industry

CONSULADO GENERAL DE COLOMBIA
LONDRES

AUTENTICACION N° 02.012-02

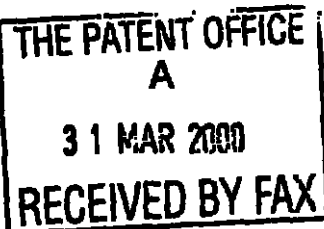
EL CONSUL DE COLOMBIA DE FE DE
QUE BECCA WILSON
EJERCIA EN LA FECHA LAS FUNCIONES
DE OFICIAL OFICINA PATENTE
Y QUE SU FIRMA Y SELLOS SON LOS
QUE ACOSTUMBRA EN SUS ACTOS
OFICIALES 06 NOV 2000
LONDRES. PAGADO IMPUESTO
DERECHOS: US\$ 225 DE TIMBRE

J. Chamy
ASESOR GENERAL
Primera Sección



Patents Form 1/77

Patents Act 1997
(Rule 16)



The Patent Office

31MAR00 E526097-1 D02877
P01/7700 0.00-0007832.9

1/77

Request for grant of a patent

(see the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent office to help you fill in this form)

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1 Your reference UQI 50885/GB

2 Patent application number
(The Patent Office will fill in this part) 31 MAR 2000

0007832.9

3 Full name, address and postcode of the or of each applicant (underline all surnames) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

Imperial Chemical House
Millbank, London
SW1P 3JF
935003 ✓

Patents ADP Number (if you know it)

If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation

United Kingdom

4 Title of the invention Petroleum Fuel Additive Formulations

5 Name of Your Agent (if you have one) ROBERTS, Jonathan Winstanley

"Address for service" is the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)

Uniqema Intellectual Property Dept
PO Box 90, Wilton
Middlesbrough
Cleveland
England, TS90 8JE

Patents ADP Number (if you know it)

01285501002.

6 If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number

Country	Priority Application number (if you know it)	Date of Filing (day / month / year)
---------	--	-------------------------------------

7 If this application is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and filing date of the earlier application

Number of earlier application	Date of Filing (day / month / year)
-------------------------------	-------------------------------------

8 Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request? Yes

Answer yes if:

- a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or
 - b) there is an inventor who is not named as an applicant, or
 - c) any named applicant is a corporate body.
- See Note (d)

Patents Form 1/77

TRADUCCION FICIAL No. 01/015
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Patents Form 1/77

- 9 Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form. Do not count copies of the same document

Continuation sheets of this form

Description

Claim(s)

Abstract

Drawings

- 10 If you are also filing any of the following state how many against each item

Priority documents

Translations of priority documents

Statement of Invention and right to grant of a patent (Patents Form 7/77)

Request for Preliminary Examination and search (Patents Form 9/77)

Request for Substantive Examination (Patents Form 10/77)

Any other documents (Please specify)

- 11 I/We request the grant of a patent on the basis of this application

Signature

Date 31-03-00

- 12 Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom

JONATHAN WINSTANLEY ROBERTS

01642 432046

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the Patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been issued, or any such direction has been revoked.

Notes

- If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505
- Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.
- If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- If you answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.
- Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- For details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

Patents Form 1/77

TRADUCCION OFICIAL 01/015
JUAN PABLO ESTEBAN AGUILERA
TODOS LOS DOCUMENTOS OFICIALES
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

UOL50885

- 1 -

Petroleum Fuel Additive Formulations

This invention relates to petroleum fuel additive formulations and particularly to such formulations in which an active component is dissolved in a carrier fluid and specifically when the carrier fluid is an aromatic acid ester, and to the use of such formulations in the production, processing, including refining, and use of petroleum.

Additives are often used in petroleum fuels to provide specific effects during processing or to provide particular properties in the fuel. Fuel additives are usually formulated as solutions in a suitable carrier fluid, which is commonly heavy aromatic naphtha (HAN - a mixture of mainly C₉ and C₁₀ aromatic hydrocarbons - predominantly trimethyl benzenes, diethyl benzenes and dimethyl ethyl benzenes). HAN is a very effective solvent and is readily and widely available.

Environmental considerations are leading to pressure to reduce the proportion of volatile aromatic compounds used in such applications, but to date no satisfactory substitute for HAN or similar highly aromatic solvents has been found.

The present invention is based on the discovery that certain esters of aromatic carboxylic acids, particularly benzoic acid, are very effective solvents for fuel additives and are environmentally much less objectionable than HAN. In referring to "petroleum fuel" herein we mean refined petroleum products for use as fuels, particularly in engines, including gasoline, diesel and fuel oil, and related phrases have corresponding meanings.

The present invention accordingly provides a petroleum fuel additive formulation which includes at least one petroleum fuel additive, particularly at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I):



where

R¹ is a C₁ to C₁₀ alkyl group, particularly a C₁ to C₆ alkyl group, more particularly a C₃ to C₅ branched alkyl group;

AO is an alkyleneoxy group, particularly an ethyleneoxy or a propyleneoxy group, and may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;

n 0 or from 1 to 100, desirably 0;

m is 0, 1 or 2, desirably 0; and

Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups (R²)_p; where each R² is independently a C₁ to C₄ alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2, desirably 0.

UCL 50885

- 2 -

The invention includes a method of treating a petroleum fuel, in which at least one petroleum fuel additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the petroleum fuel. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for petroleum fuel additives. As is discussed below, desirably the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

The petroleum fuel additive is, in particular at least one wax pour point depressant (dewaxer) and/or at least one dehazing agent. Accordingly the invention includes a petroleum fuel additive formulation including one or more of at least one wax pour point depressant and/or at least one at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. Further, the invention includes a method of treating a petroleum fuel, in which at least one fuel additive, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate, is introduced into the petroleum fuel. The invention also includes petroleum fuel including an additive formulation of the invention.

Desirably in the compound of the formula (I) used in the invention R^1 is a C_1 to C_8 alkyl group, and is desirably branched e.g. it is an *iso*-propyl (prop-2-yl), *sec*-butyl (but-2-yl), *iso*-butyl (2-methyl-prop1-yl) and/or *tert*-butyl group, to reduce the ease with which the ester can be hydrolysed. Esters with secondary alcohols are particularly useful in this regard and R^1 is thus especially a C_3 to C_8 secondary alkyl group and very desirably an *iso*-propyl group. Although the carboxylic acid used in the ester can be a dihydrocinnamic acid or a phenylacetic acid, it is very desirably a benzoic acid i.e. desirably m is 0. Similarly, although the phenyl ring of the acid may be substituted, it is desirable that it is unsubstituted i.e. desirably p is 0.

The esters used in the invention may include a (poly)alkyleneoxy chain, $(AO)_n$ in formula (I), between the carboxyl group and the group R^1 . When present the (poly)alkyleneoxy chain is desirably a (poly)ethyleneoxy, a (poly)propyleneoxy chain or a chain including both ethyleneoxy and propyleneoxy residues. Generally, it is desirably not to include such a chain in the ester i.e. desirably n is 0.

A particularly useful ester is *iso*-propyl benzoate and the invention specifically includes a petroleum additive formulation, particularly a formulation of at least one of the additives set out above, in which at least one petroleum additive is dissolved in *iso*-propyl benzoate as a carrier fluid. *iso*-

U/150885

- 3 -

propyl benzoate has a combination of properties that make it exceptionally useful in the carrier fluid role. As a pure material, it has a wide liquid range having a high boiling point (BP ca 219°C) and remaining fluid at temperatures below normally expected environmental temperatures (pour point < -80°C); it has a flash point (ca 89°C) so that it is classified as non-flammable and under normal use conditions it has a low vapour pressure; it has a density similar to that of water (1.008 kg.l⁻¹ at 25°C); and a low viscosity (2.32 cSt at 25°C; measured by the U tube method, equivalent to 2.34 mPa.s).

Desirably, the carrier fluid used in formulations of the invention is wholly of one or more compounds of the formula (I). However, if desired other solvents or carrier fluids may be used in admixture. Examples of other such fluids include propylene tetramer and ethyl lactate. Although HAN can be included it is unlikely that HAN or other carrier fluid or solvent including a substantial proportion of aromatic hydrocarbons will be used as a major component of any such mixed carrier fluid, because of its adverse environmental impact. When mixtures are used, compounds of the formula (I) will usually be present in at least 40%, more usually at least 50%, desirably at least 60%, and particularly at least 75%, by weight of the total carrier fluid used. When present, other carrier fluid components or solvents will desirably be used at level of from 1 to 40%, more desirably 2 to 25, and particularly 5 to 15% by weight of the total carrier fluid used.

Fuel additives are materials added to petroleum fuel materials e.g. diesel fuel, heating oil and gasoline, to provide particular effects such as pour point depression (dewaxing) and dehazing.

The amount of the fuel additive included in the formulation is typically from 1 to 99, more usually from 5 to 90% by weight of the formulation. Generally the amount of additive added to the fuel is within the range 1 to 5000 ppm by weight of the treated fuel, more usually from 5 to 2500 ppm. Accordingly the amount of additive formulation added to the fuel is usually from 5 to 10000 ppm, more usually from 10 to 5000 ppm by weight of the treated fuel. Within these general ranges, the amounts for particular additives may vary as is described below.

Middle distillate fuels (diesel fuel) are complex mixtures of hydrocarbon molecules including normal (straight chain) paraffins with carbon chains mainly from C₉ to C₂₈ but possibly with some compounds up to C₃₆. At low temperatures the heavier (longer chain) paraffins tend to precipitate wax crystals, typically as thin, flat, rhomboid plates and at very low temperature decreases these can grow to 0.5 to 1.0 mm across. Such wax crystals can directly cause fuel filter blockage and indirectly the wax crystals can build a gel structure in the fuel trapping liquid fuel between interlocking wax crystals so that as little as 0.5 to 1% of precipitated wax may cause fuel

UOI 50885

- 4 -

solidification, thus blocking fuel lines etc. Paraffin wax pour point depressants are commonly added to the fuel to inhibit or prevent wax precipitation. This resulting effect is similar to the removal e.g. by catalytic cracking, of waxes in refinery operations and is sometimes colloquially referred to as dewaxing. Such additives are usually presented as solutions in a carrier fluid. Examples of suitable additives include ethylene vinyl acetate copolymers and polyalkylmethacrylate copolymers.

Where the fuel additive is a pour point depressant, the concentration in the carrier fluid, or solvent, is typically from 1 to 99%, particularly from 5 to 50% by weight of the total formulation and the formulations will typically include from 99 to 1%, particularly from 50 to 5% of the carrier fluid by weight of the total formulation. The amount of pour point depressant included in an oil fuel is typically from 1 to 5000 ppm, particularly from 5 to 2500 ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the pour point depressant formulation to the oil fuel will typically be from 5 to 10000 ppm, particularly from 10 to 5000 ppm, by weight of the total oil fuel.

Fuels such as diesel fuel, heating oil and gasoline can contain minor amounts of water or aqueous material which separates during and/or after manufacture with even small amounts of water becoming visible as haziness in the fuel. Dehazers are added to remove the haze, probably either by solubilizing or microemulsifying the aqueous material to give a clear, stable fuel, or by encouraging fuller phase separation of the water so it can be more easily removed from the fuel. The use of dehazers contributes to water being present as a separate phase where this is undesirable e.g. in storage tanks where separated water may lead to corrosion or in engines where it may cause corrosion or block fine nozzles or jets. The presence of detergent surfactants in fuel may act to stabilise emulsions of water in fuel thus increasing the tendency to form haze.

Dehazers chemically typically have surfactant properties and examples include alkyl phenol formaldehyde resin alkoxylates and EO/PO, block or random, co-polymers, which usually have molecular weights of from 1000 to 5000; post reacted EO/PO block co-polymers, particularly post reacted with isocyanate materials such as MDI [4,4'-methylenebis(phenyl-isocyanate)] and polyamine, particularly alkylene, especially ethylene, diamine, alkoxylates, which usually have molecular weights of from 10000 to 100000; and polyol, particularly glycerol, alkoxylates, which can have a wide range of molecular weights from 1000 to 20000 or higher. It is common to use combinations of two or more dehazer materials to suit particular conditions in an oil stream, e.g. combinations of coalescence and flocculation enhancing agents.

The concentration of dehazer components in the carrier fluid, or solvent, is typically from 10 to

90%, more usually from 15 to 85%, particularly from 25 to 80% by weight of the total formulation. Correspondingly, dehazer formulations of the invention will typically include from 90 to 10%, more usually from 85 to 15%, particularly from 75 to 20% of the carrier fluid by weight of the total formulation. In use the amount of dehazer included in an oil fuel is typically from 1 to 500 ppm, particularly from 5 to 150 ppm, by weight of the fuel. Accordingly, the addition rate of the dehazer formulation to the fuel will typically be from 5 to 1000 ppm, particularly from 10 to 300 ppm, by weight of the total fuel.

Accordingly, the invention includes a fuel additive formulation which includes at least one fuel additive agent, particularly at least one paraffin wax pour point depressants and/or at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. Additionally, the invention includes a petroleum based fuel which includes an additive formulation of at least one fuel additive agent, particularly at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes a method of treating a petroleum based fuel, in which at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the fuel, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for fuel additives, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

UCI/50885

- 6 -

The following Examples illustrate the invention. All parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

Materials

Sol1 isopropyl benzoate

CSol1 heavy aromatic naphtha

DH1 Kemelox 3422X - polyethylenimine propoxylate ex Uniqema

DH2 Kemelox D510 - polyethylenimine alkoxylate ex Uniqema

Example 1

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 90 parts by weight iso-propyl benzoate and 10 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 2

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 40 parts by weight iso-propyl benzoate and 60 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a hazy, one phase, stable liquid.

Example 3

A dehazer additive formulation was made up from 20 parts by weight iso-propyl benzoate and 80 parts by weight of a mixture of alkyl (mainly C₈, C₉ and C₁₀ alkyl) phenol formaldehyde resin alkoxylates. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 4

A dehazer additive formulation was made up from 60 parts by weight iso-propyl benzoate, 20 parts by weight nonyl phenol formaldehyde resin ethoxylate and 20 parts by weight ethylene diamine alkoxylate. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 5

A dehazer additive formulation was made up from 29 parts by weight iso-propyl benzoate, 54 parts by weight nonyl phenol formaldehyde resin ethoxylate and 17 parts by weight ethylene diamine alkoxylate. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 6

Two commercially available dehazers, DH1 and DH2, were tested in diesel using Sol1 (isopropyl benzoate) or CSol1 (heavy aromatic naphtha) as the additive solvent. From previous testing it was known that DH1 is effective and DH2 a moderately effective as dehazers. the additives were made up as 40% solutions in the solvents and tested in dehazing diesel fuel oil using the following method (modification of ASTM D1094):

- I add 150ppm (vol/vol) conventional commercial detergent to dry diesel fuel oil and place 40mls of the diesel in a 50 ml measuring cylinder;

UOL50885

68
62 ~~61~~

- 7 -

- ii add 8 µl dehazer solution (2.5% wt/wt* dehazer in solvent - to give dehazer test concentration of 6 ppm wt/vol), followed by 10ml pH7 aqueous phosphate buffer solution;
- iii cap the cylinder, shake for 2 minutes (2/3 strokes per second) and then leave to stand for 5 minutes;
- iv pipette sample of diesel oil (from the middle of the cylinder) to a spectrophotometric cell and measure the (UV/visible) absorbance.

- * The dehazer solution was diluted to 2.5% before dosing the fuel to improve the precision in the amount of additive used in the test.

The results are recorded as the difference in absorbance (Delta A) between test samples and dry untreated diesel and are given in Table 1 below.

Table 1

Ex No	Additive	Solvent	Delta A
C3.1	Blank		2.60
C3.2	DH1	CSol1	0.80
3.1	DH1	Sol1	0.80
C3.3	DH2	CSol1	1.00
3.2	DH2	Sol1	1.00
C3.4	DH3	CSol1	2.30
3.3	DH3	Sol1	2.40

U 60685

- 8 -

Claims

- 1 A petroleum fuel additive formulation which includes at least one petroleum fuel additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I):



where

R^1 is a C_1 to C_{10} alkyl group

AO is an alkyleneoxy group which may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;

n 0 or from 1 to 100;

m is 0, 1 or 2; and

Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups $(R^2)_p$; where

each R^2 is independently a C_1 to C_4 alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2

- 2 A fuel additive formulation as claimed in claim 1 wherein R^1 is a C_1 to C_8 alkyl group.
- 3 A fuel additive formulation as claimed in claim 2 wherein R^1 is a C_3 to C_5 branched alkyl group.
- 4 A fuel additive formulation as claimed in either claim 1 or claim 2 wherein n is 0, m is 0 and p is 0.
- 5 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 4 wherein the carrier fluid is or includes iso-propyl benzoate.
- 6 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 5 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 7 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 6 wherein the additive is a pour point depressant and/or a dehazer.
- 8 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 7 wherein the concentration of the fuel additive in the carrier fluid is from 5 to 90% by weight of the formulation.
- 9 A fuel additive formulation as claimed in claim 8 wherein the additive is a pour point depressant and the concentration of the additive is from 5 to 50% by weight of the formulation.

UQI 50885



68
63 XL

- 9 -

- 10 A fuel additive formulation as claimed in claim 8 wherein the additive is a dehazer and the concentration of the additive is from 25 to 80% by weight of the formulation.
- 11 A method of treating a petroleum fuel stream including a, in which at least one petroleum fuel additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined in any one of claims 1 to 4, is introduced into the petroleum fuel stream.
- 12 A method as claimed in claim 11 wherein the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.
- 13 A method as claimed in either claim 11 or claim 12 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 14 A method as claimed in any one of claims 11 to 13 wherein the additive is a pour point depressant and/or a dehazer.
- 15 A method as claimed in any one of claims 11 to 14 wherein the amount of the fuel additive formulation added to the fuel is from 10 to 5000 ppm by weight of the treated fuel.
- 16 A method as claimed in claim 15 wherein the additive is a pour point depressant and the amount of the fuel additive formulation added to the fuel is from 10 to 5000 ppm.
- 17 A method as claimed in claim 8 wherein the additive is a dehazer and the amount of the fuel additive formulation added to the fuel is from 10 to 300 ppm
- 18 A method as claimed in any one of claims 11 to 14 wherein the concentration of the fuel additive in the treated fuel is from 5 to 2500 ppm.
- 19 A method as claimed in claim 18 wherein the additive is a dehazer and the concentration of the additive in the treated fuel is from 5 to 150 ppm
- 20 A petroleum based fuel which includes an additive formulation of one or more of at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined in any one of claims 1 to 4.
- 21 A fuel as claimed in claim 20 wherein the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

UOI 50886

- 10 -

- 22 A fuel as claimed in either claim 20 or claim 21 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 23 A fuel as claimed in any one of claims 20 to 22 wherein the additive is a pour point depressant and/or a dehazer.
- 24 A fuel as claimed in any one of claims 20 to 23 wherein the amount of the fuel additive formulation included in the fuel is from 10 to 5000 ppm.
- 25 A fuel as claimed in claim 24 wherein the additive is a pour point depressant and the amount of the fuel additive formulation included in the fuel is from 10 to 5000 ppm.
- 26 A fuel as claimed in claim 24 wherein the additive is a dehazer and the amount of the fuel additive formulation included in the fuel is from 10 to 300 ppm
- 27 A fuel as claimed in any one of claims 20 to 26 including a fuel additive at a concentration of from 5 to 2500 ppm.
- 28 A method as claimed in claim 27 including a dehazer at a concentration of from 5 to 150 ppm.

68
AAcy

TRADUCCION OFICIAL No. 01/015 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia.

(Se traduce el formulario de solicitud de Patente escrita en inglés a favor de la compañía IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Y EL Certificado de la Oficina de Patentes de Inglaterra).

(Sello Pre-impreso) LA OFICINA DE PATENTES

Invierte en la Gente

LA OFICINA DE PATENTES
CONCEPT HOUSE
CARDIFF ROAD
NEW PORT
SOUTH WALES
NP10 8QQ

Yo, el suscrito, funcionario debidamente autorizado de acuerdo con la Secciones 74(1) y (4) de La Ley de Desregulación y Contratación de 1994, para firmar y expedir certificados a nombre del Contralor General, por el presente certifico que adjunta se encuentra una copia fiel de los documentos originalmente presentados en relación con la solicitud de patente identificada en ellos.

De acuerdo con las Normas de Patentes (Re-registro de Compañías) 1982, si una compañía nombrada en este certificado y en los documentos anexos se ha re-

61/015
TRADUCCION OFICIAL No.
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

65 69
D

registrado bajo la Ley de Compañías 1980 con el mismo nombre con el que fue registrada inmediatamente antes de el re-registro excepto para la sustitución o inclusión como, la última parte del nombre de las palabras "compañía pública limitada" o sus equivalentes en Gálico, las referencias al nombre de la compañía en este certificado y a los documentos anexos se deberán tratar como referencias al nombre con el cual está así re-registrada.

De acuerdo con las reglas, las palabras "compañía pública limitada" se pueden reemplazar por c.p.l., cpl, C.P.L., ó CPL (p.l.c., plc, P.L.C, o PLC).

El Re-registro bajo la Ley de Compañías no constituye un nuevo ente legal pero solamente obliga a la compañía para con ciertas reglas de ley adicionales para compañías.

Firmado, R. Mahoney

Fecha: Octubre 19 de 2000.

(SELLO DE OBLEA EN RELIEVE Y CON CINTA DE LA OFICINA DE PATENTES)

Una Agencia Ejecutiva del Departamento de Comercio e Industria

31-03-00 18:49 6146 P02 R-967 Trabajo # 889
31 MAR '00 19:01 DE ICI GROUP I P PARA 901633814444 P.02/13

LA OFICINA DE PATENTES

??=????= ??a??a? a??° ?#° ??y?µ 7°DS??

F rmulario de Patentes 1/77 31MAR00 E526097-1 D02877-----
Ley de Patentes de 1977 (Regla 16) PO1/7700 0.00-0007832.9

(Sello a Tinta: La Oficina de Patentes Recibió Vía Fax el 31 de Marzo, 2000)

TRADUCCION OFICIAL No. 01/015
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

66 70
26

Solicitud de otorgamiento de una patente

La Oficina de Patentes

(Véanse las notas al respaldo de este formulario.

Cardiff Road, New Port

También puede obtener un folleto explicativo de la

Gwent NP9 1RH

Oficina de Patentes como ayuda para llenar el presente formulario).

1. Su Referencia: UQI 50885/GB

2. Número de Solicitud de la Patente: 31 de Marzo 20000 **0007832.9**

(La Oficina de Patentes llenará esta parte)

3. Nombre Completo, dirección y código postal de o de cada uno de los solicitantes *(Subrayar todos los apellidos):*

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

Imperial Chemical House

Millbank, Londres

SW1P 3JF

Número ADP de las Patentes *(si lo sabe):* 935003

Si el solicitante es una sociedad, dar el país/estado de su constitución:

Reino Unido

4. Nombre de la Invención: **Formulaciones de Aditivos para Combustibles de Petróleo**

5. Nombre de su Agente *(si lo tiene)*

ROBERTS, Jonathan Winstanley

"Dirección para Notificación" en el Reino Unido, donde se debe enviar toda la correspondencia *(incluyendo el código postal)*

67-71
X

Uniquema Intellectual Property Dept.
PO Box 90, Wilton
Middlesbrough
Cleveland
Inglaterra, TS90 8JE

Número ADP de las Patentes (*si lo sabe*): 01285501002

6. Si está declarando la prioridad de una o de más solicitudes de patente anteriores, diga el país y la fecha de presentación de la o de cada una de las solicitudes anteriores y (*si lo sabe*) el o cada uno de los números de solicitud.

País: (en blanco)

Número de Solicitud de la Prioridad (*si lo sabe*): (en blanco)

Fecha de Presentación (*Día/Mes/Año*): (en blanco)

7. Si esta solicitud se divide o de lo contrario se deriva de una solicitud anterior en el Reino Unido, diga el número y la fecha de presentación de la solicitud anterior.

Número de Solicitud Anterior: (en blanco)

Fecha de Presentación (*Día/Mes/Año*): (en blanco)

8. Se requiere de una declaración de invención y de derecho para otorgar una patente como soporte de la presente solicitud? SI

(Responda afirmativamente si:

a) cualquier solicitante nombrado en 3. no es inventor, o

b) existe un inventor quien no está nombrado como solicitante, o

6872
120

c) cualquiera de los solicitantes nombrados es una sociedad:)

Vea nota (d)

Formulario de Patentes 1/77

31-03-00 18:49 6146 P03 R-987 Trabajo # 889
31 MAR '00 19:01 DE ICI GROUP I P PARA 901633814444 P.03/13

Formulario de Patentes 1/77

9. Llene el número de páginas de cualquiera de los siguientes asuntos que está presentando con este formulario. No cuente las copias del mismo documento.

Hojas a continuación de este formulario: (en blanco)

Descripción: 7

Reivindicaciones: 3

Resumen: (en blanco)

Dibujo(s): (en blanco)

10. Si está también presentando cualquiera de los siguientes, declare cuántos al frente de cada ítem.

- Documentos de prioridad: (en blanco)
- Traducciones de documentos de prioridad: (en blanco)
- Declaración de Invención y derecho de otorgar una patente (*Formulario de Patentes 7/77*): (en blanco)
- Solicitud de Examen Preliminar y Búsqueda (*Formulario de Patentes 9/77*): 1

4538
69

- Solicitud de Examen de Fondo (*Formulario de Patentes 10/77*): (en blanco)
 - Cualesquiera otros documentos (*Favor especificar*): (en blanco)
11. Yo/nosotros solicito (amos) el otorgamiento de la patente con base en esta solicitud. (Firmado) *llegible*, Fecha 31-03-00
12. Nombre y número telefónico durante el día de la persona a contactar en el Reino Unido: JONATHAN WINSTANLEY ROBERTS

Advertencia

Después de que se ha presentado la solicitud para una patente, el Contralor de la Oficina de Patentes decidirá si la publicación o la comunicación de la invención debería prohibirse o restringirse bajo la Sección 22 de la Ley de Patentes 1977. Usted será informado si es necesario prohibir o restringir su invención de esta manera. Adicionalmente, si usted vive en el Reino Unido, la Sección 23 de la Ley de Patentes 1977 no le permite solicitar una patente en el extranjero sin antes obtener permiso escrito de la Oficina de Patentes a menos de que una solicitud haya sido presentada con por lo menos 6 semanas de anterioridad en el Reino Unido para una patente para el mismo invento y no ha habido aviso prohibiendo su publicación o su comunicación, o dicho aviso ha sido revocado.

Notas

- a) *Si necesita ayuda para llenar este formulario o tiene alguna pregunta, favor contactar la Oficina de Patentes en 0645 500505.*
- b) *Escriba sus respuestas en mayúsculas usando tinta negra o máquina de*

70 50

escribir.

- c) Si no hay suficiente espacio para todos los detalles en cualquier parte de este formulario, por favor continúe en una hoja de papel aparte y escriba "véase hoja de continuación" en la(s) parte(s) relevante(s). Cualquier hoja de continuación se debe anexar a este formulario.
- d) Si ha respondido afirmativamente, se deberá presentar el formulario de Patentes 7/77.
- e) Una vez completado el formulario, tiene que acordarse de firmarlo y fecharlo.
- f) Para detalles de la tarifa y formas de pago, favor dirigirse a la Oficina de Patentes.

Forma de Patentes 1/77

En español, autenticación de la firma del funcionario de la oficina de patentes por el Consulado General de Colombia en Londres, con fecha Noviembre 8, 2000. Pagados el Impuesto de timbre y Derechos Consulares por US\$22.00.

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Enero 29, 2001.



TRADUCCION OFICIAL No. 01/015
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

FORMULACIONES ADITIVAS DE USO EN COMBUSTIBLES DE PETROLEO

Esta invención se refiere a formulaciones aditivas de uso tanto en combustibles de petróleo y, en particular, a dichas formulaciones en donde un componente activo está disuelto en un fluido portador y en donde, concretamente, el fluido portador es un éster de ácido aromático, y al uso de tales formulaciones en la producción y procesado, incluyendo el refinado, y uso de petróleo.

Se suelen utilizar aditivos en combustibles de petróleo para proporcionar efectos concretos durante el procesado o para dar lugar a propiedades particulares en el combustible. Normalmente, los aditivos para combustibles se formulan como soluciones en un fluido portador adecuado, el cual es habitualmente nafta aromática pesada (HAN- una mezcla de hidrocarburos aromáticos principalmente C₉ y C₁₀ - predominantemente trimetilbencenos, dietilbencenos y dimetiletilbencenos). La HAN es un disolvente muy eficaz que es fácil y ampliamente disponible. Las consideraciones respecto al medio ambiente están conduciendo a la obligación de reducir la proporción de compuestos aromáticos volátiles usados en tales aplicaciones, pero hasta la fecha no se ha encontrado ningún sustituto satisfactorio para la HAN o disolventes altamente aromáticos similares.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzóico, son disolventes muy eficaces para aditivos para combustibles y, desde el punto de vista medioambiental, son mucho menos objetables que la HAN. Cuando en esa descripción se hace referencia al término "combustible de petróleo", se quiere dar a entender productos de petróleo refinado de utilidad como combustibles, particularmente en motores, incluyendo gasolina, diesel y fuelóleo, y las frases

38
7262

-3-

relacionadas tienen los correspondientes significados.

La presente invención proporciona, por tanto, una formulación aditiva para combustibles de petróleo que incluye al menos un aditivo para combustibles de petróleo, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras parafínicas y/o al menos un agente desenturbador, disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁ a C₆, más particularmente un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅;
- AO** es un grupo alquilenoxi, en particular un grupo etilenoxi o propilenoxi, y puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n** es 0 o es de 1 a 100, convenientemente 0;
- m** es 0, 1 o 2, convenientemente 0; y
- Ph** es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p, en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 o 2, convenientemente 0.

La invención incluye un método de tratamiento de un combustible de petróleo en donde se introduce, en el combustible de producto, al menos un aditivo para combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente. La invención incluye además el uso de compuestos de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos para combustibles de petróleo. Como se expondrá a continuación, convenientemente el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

73 77
63

-4-

En particular, el aditivo para combustibles de petróleo consiste en al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras (desparafinador) y/o al menos un agente desenturbador. En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles de petróleo que comprende uno o más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras y/o por lo menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un método de tratamiento de un combustible de petróleo, en donde se introduce, en el combustible de petróleo, al menos un aditivo para el combustible, disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye también un combustible de petróleo que incluye una formulación aditiva de la invención.

Convenientemente, en el compuesto de fórmula (I) usado en la invención, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 y adecuadamente está ramificado, por ejemplo, es un grupo iso-propilo (prop-2-ilo), sec-butilo (but-2-ilo), iso-butilo (2-metil-prop-1-ilo) y/o terc-butilo, para reducir la facilidad con la cual puede ser hidrolizado el éster. A este respecto, son particularmente útiles los ésteres con alcoholes secundarios y, de este modo, R^1 es especialmente un grupo alquilo secundario C_3 a C_5 y muy adecuadamente un grupo iso-propilo. Aunque el ácido carboxílico usado en el éster puede ser un ácido dihidrocinámico o un ácido fenilacético, muy convenientemente es un ácido benzoico, es decir, deseablemente m es 0. De manera similar, aunque el anillo fenilo del ácido puede estar sustituido, es conveniente que esté insustituido, es decir, deseablemente p es 0.

74
28
5A

-5-

Los ésteres usados en la invención pueden incluir una cadena (poli)alquilenoxi $(AO)_n$ en la fórmula (I) entre el grupo carboxilo y el grupo R^1 . Cuando está presente, la cadena (poli)alquilenoxi es adecuadamente una cadena (poli)etilenoxi, una cadena (poli)propilenoxi o una cadena que incluye ambos residuos etilenoxi y propilenoxi. En general, convenientemente no se incluye dicha cadena en el éster, es decir, deseablemente n es 0.

Un éster particularmente útil es el benzoato de iso-propilo y, concretamente, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles de petróleo, en particular una formulación de por lo menos uno de los aditivos indicados anteriormente, en donde al menos un aditivo para combustibles de petróleo está disuelto en benzoato de iso-propilo como fluido portador. El benzoato de iso-propilo presenta una combinación de propiedades que hacen que el mismo sea excepcionalmente útil en su papel como fluido portador. Como un material puro, presenta una amplia gama de licuidez que tiene un alto punto de ebullición (PE alrededor de 219°C) y que permanece fluido a temperaturas por debajo de las temperaturas medioambientales normalmente esperadas (temperatura de fluidez crítica $< -60^\circ \text{C}$); tiene una temperatura de inflamabilidad (alrededor de 99°C) de manera que es clasificado como no inflamable y, bajo condiciones de uso normales, tiene una baja presión de vapor; tiene una densidad similar a la del agua ($1,008 \text{ kg.l}^{-1}$ a 25°C); y una baja densidad ($2,32 \text{ cSt}$ a 25°C ; medida por el método del tubo U, equivalente a $2,34 \text{ mPa.s}$).

Convenientemente, el fluido portador usado en las formulaciones de la invención consiste totalmente en uno o más compuestos de fórmula (I). Sin embargo, si se desea, se pueden emplear, en mezcla, otros disolventes o fluidos portadores. Ejemplos de tales otros fluidos incluyen propileno tetrámero y acetato de etilo.

25 29
50

-6-

Aunque se puede incluir HAN, es improbable que HAN u otro fluido portador o disolvente que incluya una proporción sustancial de hidrocarburos aromáticos se utilice como principal componente de dicho fluido portador mezclado, debido a su impacto adverso sobre el medio ambiente. Cuando se emplean mezclas, los compuestos de fórmula (I) estarán presentes normalmente en una cantidad de por lo menos 40%, más generalmente de por lo menos 50%, convenientemente de por lo menos 60% y en particular de por lo menos 75%, en peso del fluido portador total usado. Cuando estén presentes, los otros componentes o disolventes del fluido portador se emplearán convenientemente a un nivel de 1 a 40%, más deseablemente de 2 a 25% y en particular de 5 a 15% en peso del fluido portador total usado.

Los aditivos para combustibles son materiales añadidos a materiales combustibles de petróleo, por ejemplo, combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, para proporcionar efectos particulares tales como depresión de la temperatura de fluidez crítica (desparafinado) y desenturbiamiento.

La cantidad del aditivo para combustibles incluido en la formulación es habitualmente de 1 a 99%, más generalmente de 5 a 90% en peso de la formulación. Generalmente, la cantidad añadida de aditivo al combustible es del orden de 1 a 5.000 ppm, más generalmente de 5 a 2.500 ppm, en peso del combustible tratado. Por tanto, la cantidad de formulación aditiva añadida al combustible es normalmente de 5 a 10.000 ppm, más generalmente de 10 a 5.000 ppm, en peso del petróleo tratado. Dentro de estas gamas generales, las cantidades para aditivos particulares pueden variarse en la forma que se describirá más adelante.

Los combustibles de destilados intermedios (combustible diesel) son mezclas complejas de moléculas hidrocarbonadas que incluyen parafinas normales (cadena lineal) con cadenas carbonadas que oscilan principalmente entre C₉ y C₂₈.

26 80
56

-7-

pero posiblemente con algunos compuestos hasta C_{36} . A bajas temperaturas, las parafinas más pesadas (cadena más larga) tienden a precipitar cristales céreos, habitualmente como placas romboides, planas, finas, y con el descenso a temperaturas muy bajas dichos cristales pueden crecer a una dimensión transversal de 0,5 a 1 mm. Dichos cristales céreos pueden causar directamente el bloqueo del filtro de combustible e indirectamente los cristales céreos pueden formar una estructura gelificada en el combustible dando lugar a que el combustible líquido quede atrapado entre cristales céreos entrelazados, de manera que una cantidad tan pequeña como 0,5 a 1% de cera precipitada puede causar la solidificación del combustible, bloqueando así las líneas de combustible, etc. Para inhibir o prevenir la precipitación de ceras, al combustible se añaden normalmente depresores de la temperatura de fluidez crítica de la cera de parafina. El efecto resultante es similar al de la separación, por ejemplo mediante cracking catalítico, de ceras en operaciones de refinación y a veces se conoce coloquialmente por la expresión "desparafinado". Dichos aditivos se presentan normalmente como soluciones en un fluido portador. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de polimetacrilato de alquilo.

Cuando el aditivo del combustible es un depresor de la temperatura de fluidez crítica, la concentración en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 1 a 99%, en particular de 5 a 50% en peso de la formulación total y las formulaciones incluirán generalmente de 99 a 1%, en particular de 50 a 5% del fluido portador en peso de la formulación total. La cantidad de depresor de la temperatura de fluidez crítica incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 5.000 ppm, en particular de 5 a 2.500 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición al combustible de petróleo de la formulación

72-81
52

depresora de la temperatura de fluidez crítica será generalmente de 5 a 10.000 ppm, en particular de 10 a 5.000 ppm, en peso del combustible de petróleo total.

Los combustibles tales como combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, pueden contener cantidades menores de agua o material acuoso que se separa durante y/o después de la producción, llegando a ser visibles incluso cantidades pequeñas de agua en forma de una turbidez en el combustible. Para eliminar la turbidez, se añaden agentes desenturbadores, probablemente mediante solubilización o microemulsificación del material acuoso para proporcionar un combustible transparente, estable, o bien favoreciendo una separación de fase más completa del agua, de manera que la misma se pueda separar más fácilmente del combustible. El uso de agentes desenturbadores contribuye a que el agua esté presente como una fase separada en situaciones en donde ello es indeseable, por ejemplo, en tanques de almacenamiento en donde el agua separada puede conducir a corrosión o en motores en donde puede causar la corrosión o bloqueo de las toberas o chorros finos. La presencia de surfactantes detergentes en el combustible puede actuar para estabilizar emulsiones de agua en combustible, aumentando así la tendencia a formar turbidez.

Los agentes desenturbadores tienen químicamente de forma habitual propiedades surfactantes y ejemplos incluyen alcoxilatos de resinas de alquifenol-formaldehído y copolímeros de EO/PO, en bloque o al azar, que generalmente tienen pesos moleculares de 1.000 a 5.000, copolímeros en bloque de EO/PO reaccionados posteriormente, en particular reaccionados posteriormente con materiales de isocianatos tal como MDI [4,4'-metilenbis(fenilisocianato)], y alcoxilatos de poliaminas, en particular de alquilendiaminas, especialmente de etilendiamina, que normalmente tienen pesos moleculares de 10.000 a 100.000; y alcoxilatos de

polioles, en particular de glicerol, que pueden tener una amplia gama de pesos moleculares del orden de 1.000 a 20.000 o mayores. Es común usar combinaciones de 2 ó más materiales desenturbadores para adaptarse a las condiciones particulares existentes en una corriente de petróleo, por ejemplo, combinaciones de agentes realzadores de la coalescencia y de la floculación.

La concentración de los componentes desenturbadores en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 10 a 90%, mas generalmente de 15 a 85%, en particular de 25 a 80% en peso de la formulación total. De manera correspondiente, las formulaciones desenturbadoras de la invención incluyen habitualmente de 90 a 10%, mas generalmente de 85 a 15%, en particular de 75 a 20% del fluido portador en peso de la formulación total. En la práctica, la cantidad de agente desenturbador incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 500 ppm, en particular de 5 a 150 ppm, en peso del combustible. Por tanto, la proporción de adición de la formulación desenturbadora al combustible será habitualmente de 5 a 1.000 ppm, en particular de 10 a 300 ppm, en peso del combustible total.

En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles que comprende al menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un combustible a base de petróleo que comprende una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que

incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de un combustible a base de petróleo, en donde se introduce, en el combustible, al menos un aditivo para el combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos de combustibles, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Materiales

Sol1 benzoato de isopropilo

CSol1 nafta aromática pesada

DH1 Kemelix 3422X - propoxilato de polietilenimina de Uniqema

DH2 Kemelix D510 – alcoxilato de polietilenimina de Uniqema

Ejemplo 1

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 90 partes en peso de benzoato de isopropilo y 10 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 2

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 40 partes en peso de

87
65
80

-11-

benzoato de isopropilo y 60 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido turbio, monofásico y estable.

Ejemplo 3

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 20 partes en peso de benzoato de isopropilo y 80 partes en peso de una mezcla de alcoxilatos de resinas de alquil (principalmente alquilo C₅, C₈ y C₉) fenol-formaldehído. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 60 partes en peso de benzoato de isopropilo, 20 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 20 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 29 partes en peso de benzoato de isopropilo, 54 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 17 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 6

Se ensayaron dos agentes desenturbidores comercialmente disponibles, DH1 y DH2, en diesel utilizando Sol1 (benzoato de isopropilo) o CSol1 (nafta aromática pesada) como disolvente para el aditivo. Por pruebas anteriores se sabía que el DH1 es eficaz y el DH2 es moderadamente eficaz como agentes desenturbidores. Los aditivos fueron preparados como soluciones al 40% en los disolventes y se ensayaron en la operación de desenturbiar combustible diesel empleando el siguiente método (modificación de ASTM D1094):

85
6/81

-12-

- i añadir 150 ppm (vol/vol) de detergente comercial convencional al combustible diesel seco y colocar 40 ml de combustible diesel en un cilindro medidor de 50 ml;
- ii añadir 8 µl de solución desenturbidora (2,5% en peso/peso* de agente desenturbidor en disolvente- para proporcionar una concentración de ensayo de agente desenturbidor de 5 ppm en peso/volumen), seguido por 10 ml de solución tampón acuosa de fosfato, pH 7;
- iii tapar el cilindro, sacudir durante 2 minutos (2/3 carreras por segundo) y dejar entonces el cilindro en reposo durante 5 minutos;
- iv pipetear una muestra de combustible diesel (de la parte media del cilindro) a una célula espectrofotométrica y medir la absorbancia (UV/visible).
- * La solución desenturbidora fue diluida a 2,5% antes de dosificar el combustible, para mejorar la precisión en la cantidad de aditivo usado en el ensayo.

Los resultados son registrados como la diferencia de absorbancia (Delta A) entre muestras del ensayo y combustible diesel seco sin tratar y se ofrecen en la siguiente Tabla 1.

82 86
62

Tabla 1

Ejemplo No.	Aditivo	Disolvente	Delta A
C3.1	Testigo		2,50
C3.2	DH1	CSol1	0,80
3.1	DH1	Sol1	0,80
C3.3	DH2	CSol1	1,00
3.2	DH2	Sol1	1,00
C3.4	DH3	Csol1	2,30
3.3	DH3	Sol1	2,40

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación aditiva para combustibles de petróleo, caracterizada porque comprende al menos un aditivo para combustibles de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀
- AO** es un grupo alquilenoxi que puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n** es 0 o es de 1 a 100;
- m** es 0, 1 ó 2; y
- Ph** es un grupo fenilo el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 ó 2.

2.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 1, caracterizada porque R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₆.

3.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 2, caracterizada porque R¹ es un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅.

4.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque n es 0, m es 0 y p es 0.

5.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

6.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el fluido portador incluye al menos 50%

84-88
64

-15-

en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

7.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o un agente desenturbador.

8.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la concentración del aditivo para combustibles en el fluido portador es de 5 a 90% en peso de la formulación.

9.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 8, caracterizada porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la concentración del aditivo es de 5 a 50% en peso de la formulación.

10.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 8, caracterizada porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la concentración del aditivo es de 25 a 80% en peso de la formulación.

11.- Método de tratamiento de una corriente de combustible de petróleo caracterizado porque se introduce, en la corriente de combustible de petróleo, al menos un aditivo para combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

12.- Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

13.- Método según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

14.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o

un agente desenturbiador.

15.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la cantidad de la formulación aditiva para combustibles añadida al combustible es de 10 a 5.000 ppm en peso del combustible tratado.

16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la cantidad añadida al combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

17.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbiador y porque la cantidad añadida al combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 300 ppm.

18.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la concentración del aditivo para combustibles en el combustible tratado es de 5 a 2.500 ppm.

19.- Método según la reivindicación 18, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbiador y porque la concentración del aditivo en el combustible tratado es de 5 a 150 ppm.

20.- Un combustible a base de petróleo, caracterizado porque comprende una formulación aditiva de 1 ó más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o por lo menos un agente desenturbiador disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

21.- Un combustible según la reivindicación 20, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

22.- Un combustible según la reivindicación 20 ó 21, caracterizado

86-98
CG

-17-

porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

23.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o un agente desenturbador.

24.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

25.- Un combustible según la reivindicación 24, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

26.- Un combustible según la reivindicación 24, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 300 ppm.

27.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, caracterizado porque incluye un aditivo para combustibles en una concentración de 5 a 2.500 ppm.

28.- Un combustible según la reivindicación 27, caracterizado porque incluye un agente desenturbador en una concentración de 5 a 150 ppm.

92
18/31

FORMULACIONES ADITIVAS DE USO EN COMBUSTIBLES DE PETROLEO

Esta invención se refiere a formulaciones aditivas de uso tanto en combustibles de petróleo y, en particular, a dichas formulaciones en donde un componente activo está disuelto en un fluido portador y en donde, concretamente, el fluido portador es un éster de ácido aromático, y al uso de tales formulaciones en la producción y procesado, incluyendo el refino, y uso de petróleo.

Se suelen utilizar aditivos en combustibles de petróleo para proporcionar efectos concretos durante el procesado o para dar lugar a propiedades particulares en el combustible. Normalmente, los aditivos para combustibles se formulan como soluciones en un fluido portador adecuado, el cual es habitualmente nafta aromática pesada (HAN- una mezcla de hidrocarburos aromáticos principalmente C₉ y C₁₀ – predominantemente trimetilbencenos, dietilbencenos y dimetiletilbencenos). La HAN es un disolvente muy eficaz que es fácil y ampliamente disponible. Las consideraciones respecto al medio ambiente están conduciendo a la obligación de reducir la proporción de compuestos aromáticos volátiles usados en tales aplicaciones, pero hasta la fecha no se ha encontrado ningún sustituto satisfactorio para la HAN o disolventes altamente aromáticos similares.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzóico, son disolventes muy eficaces para aditivos para combustibles y, desde el punto de vista medioambiental, son mucho menos objetables que la HAN. Cuando en esa descripción se hace referencia al término "combustible de petróleo", se quiere dar a entender productos de petróleo refinado de utilidad como combustibles, particularmente en motores, incluyendo gasolina, diesel y fuelóleo, y las frases

relacionadas tienen los correspondientes significados.

La presente invención proporciona, por tanto, una formulación aditiva para combustibles de petróleo que incluye al menos un aditivo para combustibles de petróleo, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras parafínicas y/o al menos un agente desenturbador, disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁ a C₆, más particularmente un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅;
- AO** es un grupo alquilenoxi, en particular un grupo etilenoxi o propilenoxi, y puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n** es 0 o es de 1 a 100, convenientemente 0;
- m** es 0, 1 o 2, convenientemente 0; y
- Ph** es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 o 2, convenientemente 0.

La invención incluye un método de tratamiento de un combustible de petróleo en donde se introduce, en el combustible de producto, al menos un aditivo para combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente. La invención incluye además el uso de compuestos de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos para combustibles de petróleo. Como se expondrá a continuación, convenientemente el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

En particular, el aditivo para combustibles de petróleo consiste en al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras (desparafinador) y/o al menos un agente desenturbador. En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles de petróleo que comprende uno o más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras y/o por lo menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un método de tratamiento de un combustible de petróleo, en donde se introduce, en el combustible de petróleo, al menos un aditivo para el combustible, disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye también un combustible de petróleo que incluye una formulación aditiva de la invención. Otros aditivos para combustibles de petróleo que pueden ser incluidos en las composiciones de la invención incluyen detergentes, agentes anti-deposición, lubricantes, inhibidores de la corrosión y mejoradores del índice de cetano.

Convenientemente, en el compuesto de fórmula (I) usado en la invención, R^1 es un grupo alquilo ramificado, en particular un grupo alquilo ramificado C_3 a C_8 tal como un grupo alquilo secundario C_3 a C_5 , por ejemplo, un grupo iso-propilo (prop-2-ilo), sec-butilo (but-2-ilo), iso-butilo (2-metil-prop-1-ilo) y/o terc-butilo o un grupo 2-etilhexilo, en donde la ramificación reduce la facilidad con la cual puede ser hidrolizado el éster. A este respecto, son particularmente útiles los ésteres con alcoholes secundarios y, de este modo, R^1 es especialmente un grupo alquilo secundario C_3 a C_5 y muy adecuadamente un grupo iso-propilo. Aunque el

90 98
X

-5-

ácido carboxílico usado en el éster puede ser un ácido dihidrocinámico o un ácido fenilacético, muy convenientemente es un ácido benzoico, es decir, deseablemente m es 0. De manera similar, aunque el anillo fenilo del ácido puede estar sustituido, es conveniente que esté insustituido, es decir, deseablemente p es 0.

Los ésteres usados en la invención pueden incluir una cadena (poli)alquilenoxi $(AO)_n$ en la fórmula (I) entre el grupo carboxilo y el grupo R^1 . Cuando está presente, la cadena (poli)alquilenoxi es adecuadamente una cadena (poli)etilenoxi, una cadena (poli)propilenoxi o una cadena que incluye ambos residuos etilenoxi y propilenoxi. En general, convenientemente no se incluye dicha cadena en el éster, es decir, deseablemente n es 0.

Esteres de fórmula (I) que pueden ser usados en la invención incluyen benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de iso-propilo, benzoato de sec-butilo, benzoato de iso-butilo, benzoato de terc-butilo, benzoato de 2-etilhexilo y benzoato de nonilo. Entre estos, ésteres particularmente útiles son benzoato de iso-propilo y benzoato de 2-etilhexilo y, concretamente, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles de petróleo, en particular una formulación de por lo menos uno de los aditivos indicados anteriormente, en donde al menos un aditivo para combustibles de petróleo está disuelto en benzoato de iso-propilo y/o benzoato de 2-etilhexilo como fluido portador. El benzoato de iso-propilo presenta una combinación de propiedades que hacen que el mismo sea excepcionalmente útil en su papel como fluido portador. Como un material puro, presenta una amplia gama de licuidez que tiene un alto punto de ebullición (PE alrededor de 219°C) y que permanece fluido a temperaturas por debajo de las temperaturas medioambientales normalmente esperadas (temperatura de fluidez crítica $<-60^{\circ}\text{C}$); tiene una temperatura de inflamabilidad (alrededor de 99°C) de manera que es clasificado

91 96
XK

-6-

como no inflamable y, bajo condiciones de uso normales, tiene una baja presión de vapor; tiene una densidad similar a la del agua ($1,008 \text{ kg.l}^{-1}$ a 25° C); y una baja densidad ($2,32 \text{ cSt}$ a 25° C ; medida por el método del tubo U, equivalente a $2,34 \text{ mPa.s}$).

Convenientemente, el fluido portador usado en las formulaciones de la invención consiste totalmente en uno o más compuestos de fórmula (I). Sin embargo, si se desea, se pueden emplear, en mezcla, otros disolventes o fluidos portadores. Ejemplos de tales otros fluidos incluyen propileno tetramero y acetato de etilo. Aunque se puede incluir HAN, es improbable que HAN u otro fluido portador o disolvente que incluya una proporción sustancial de hidrocarburos aromáticos se utilice como principal componente de dicho fluido portador mezclado, debido a su impacto adverso sobre el medio ambiente. Cuando se emplean mezclas, los compuestos de fórmula (I) estarán presentes normalmente en una cantidad de por lo menos 40%, más generalmente de por lo menos 50%, convenientemente de por lo menos 60% y en particular de por lo menos 75%, en peso del fluido portador total usado. Cuando estén presentes, los otros componentes o disolventes del fluido portador se emplearán convenientemente a un nivel de 1 a 40%, más deseablemente de 2 a 25% y en particular de 5 a 15% en peso del fluido portador total usado.

Los aditivos para combustibles son materiales añadidos a materiales combustibles de petróleo, por ejemplo, combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, para proporcionar efectos particulares tales como depresión de la temperatura de fluidez crítica (desparafinado) y desenturbiamiento.

La cantidad del aditivo para combustibles incluido en la formulación es habitualmente de 1 a 99%, más generalmente de 5 a 90% en peso de la formulación. Generalmente, la cantidad añadida de aditivo al combustible es del

9223-9A

-7-

orden de 1 a 5.000 ppm, más generalmente de 5 a 2.500 ppm, en peso del combustible tratado. Por tanto, la cantidad de formulación aditiva añadida al combustible es normalmente de 5 a 10.000 ppm, más generalmente de 10 a 5.000 ppm, en peso del petróleo tratado. Dentro de estas gamas generales, las cantidades para aditivos particulares pueden variarse en la forma que se describirá más adelante.

Los combustibles de destilados intermedios (combustible diesel) son mezclas complejas de moléculas hidrocarbonadas que incluyen parafinas normales (cadena lineal) con cadenas carbonadas que oscilan principalmente entre C_9 y C_{28} , pero posiblemente con algunos compuestos hasta C_{36} . A bajas temperaturas, las parafinas más pesadas (cadena más larga) tienden a precipitar cristales céreos, habitualmente como placas romboides, planas, finas, y con el descenso a temperaturas muy bajas dichos cristales pueden crecer a una dimensión transversal de 0,5 a 1 mm. Dichos cristales céreos pueden causar directamente el bloqueo del filtro de combustible e indirectamente los cristales céreos pueden formar una estructura gelificada en el combustible dando lugar a que el combustible líquido quede atrapado entre cristales céreos entrelazados, de manera que una cantidad tan pequeña como 0,5 a 1% de cera precipitada puede causar la solidificación del combustible, bloqueando así las líneas de combustible, etc. Para inhibir o prevenir la precipitación de ceras, al combustible se añaden normalmente depresores de la temperatura de fluidez crítica de la cera de parafina. El efecto resultante es similar al de la separación, por ejemplo mediante cracking catalítico, de ceras en operaciones de refinera y a veces se conoce coloquialmente por la expresión "desparafinado". Dichos aditivos se presentan normalmente como soluciones en un fluido portador. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de polimetacrilato de alquilo.

93 98
2A

-8-

Cuando el aditivo del combustible es un depresor de la temperatura de fluidez crítica, la concentración en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 1 a 99%, en particular de 5 a 50% en peso de la formulación total y las formulaciones incluirán generalmente de 99 a 1%, en particular de 50 a 5% del fluido portador en peso de la formulación total. La cantidad de depresor de la temperatura de fluidez crítica incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 5.000 ppm, en particular de 5 a 2.500 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición al combustible de petróleo de la formulación depresora de la temperatura de fluidez crítica será generalmente de 5 a 10.000 ppm, en particular de 10 a 5.000 ppm, en peso del combustible de petróleo total.

Los combustibles tales como combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, pueden contener cantidades menores de agua o material acuoso que se separa durante y/o después de la producción, llegando a ser visibles incluso cantidades pequeñas de agua en forma de una turbidez en el combustible. Para eliminar la turbidez, se añaden agentes desenturbadores, probablemente mediante solubilización o microemulsificación del material acuoso para proporcionar un combustible transparente, estable, o bien favoreciendo una separación de fase más completa del agua, de manera que la misma se pueda separar más fácilmente del combustible. El uso de agentes desenturbadores contribuye a que el agua esté presente como una fase separada en situaciones en donde ello es indeseable, por ejemplo, en tanques de almacenamiento en donde el agua separada puede conducir a corrosión o en motores en donde puede causar la corrosión o bloqueo de las toberas o chorros finos. La presencia de surfactantes detergentes en el combustible puede actuar para estabilizar emulsiones de agua en combustible, aumentando así la tendencia a formar turbidez.

Los agentes desenturbadores tienen químicamente de forma habitual propiedades surfactantes y ejemplos incluyen alcoxilatos de resinas de alquifenol-formaldehído y copolímeros de EO/PO, en bloque o al azar, que generalmente tienen pesos moleculares de 1.000 a 5.000, copolímeros en bloque de EO/PO reaccionados posteriormente, en particular reaccionados posteriormente con materiales de isocianatos tal como MDI [4,4'-metilenbis(fenilisocianato)], y alcoxilatos de poliaminas, en particular de alquilendiaminas, especialmente de etilendiamina, que normalmente tienen pesos moleculares de 10.000 a 100.000; y alcoxilatos de polioles, en particular de glicerol, que pueden tener una amplia gama de pesos moleculares del orden de 1.000 a 20.000 o mayores. Es común usar combinaciones de 2 ó más materiales desenturbadores para adaptarse a las condiciones particulares existentes en una corriente de petróleo, por ejemplo, combinaciones de agentes realizadores de la coalescencia y de la floculación.

La concentración de los componentes desenturbadores en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 10 a 90%, mas generalmente de 15 a 85%, en particular de 25 a 80% en peso de la formulación total. De manera correspondiente, las formulaciones desenturbadoras de la invención incluyen habitualmente de 90 a 10%, mas generalmente de 85 a 15%, en particular de 75 a 20% del fluido portador en peso de la formulación total. En la práctica, la cantidad de agente desenturbador incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 500 ppm, en particular de 5 a 150 ppm, en peso del combustible. Por tanto, la proporción de adición de la formulación desenturbadora al combustible será habitualmente de 5 a 1.000 ppm, en particular de 10 a 300 ppm, en peso del combustible total.

En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles que comprende al menos un agente aditivo para el combustible, en

particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbiador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un combustible a base de petróleo que comprende una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbiador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de un combustible a base de petróleo, en donde se introduce, en el combustible, al menos un aditivo para el combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos de combustibles, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Materiales

Sol1 benzoato de isopropilo

Sol2 benzoato de etilo

Sol3 benzoato de nonilo

Sol 4 benzoato de 2-etilhexilo

96 101
22

CSol1 nafta aromática pesada

DH1 Kemelix 3422X - propoxilato de polietilenimina de Uniqema

DH2 Kemelix D510 – alcoxilato de polietilenimina de Uniqema

Ejemplo 1

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 90 partes en peso de benzoato de isopropilo y 10 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 2

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 40 partes en peso de benzoato de isopropilo y 60 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido turbio, monofásico y estable.

Ejemplo 3

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 20 partes en peso de benzoato de isopropilo y 80 partes en peso de una mezcla de alcoxilatos de resinas de alquil (principalmente alquilo C₅, C₈ y C₉) fenol-formaldehído. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 60 partes en peso de benzoato de isopropilo, 20 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 20 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 29

92 102
28

partes en peso de benzoato de isopropilo, 54 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 17 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 6

Se ensayaron dos agentes desenturbadores comercialmente disponibles, DH1 y DH2, en diesel utilizando Sol1 (benzoato de isopropilo) o CSol1 (nafta aromática pesada) como disolvente para el aditivo. Por pruebas anteriores se sabía que DH1 y DH2 son eficaces como agentes desenturbadores. Los aditivos fueron preparados como soluciones al 40% en los disolventes y se ensayaron en la operación de desenturbiar combustible diesel empleando el siguiente método (modificación de ASTM D1094):

- i añadir 150 ppm (vol/vol) de detergente comercial convencional al combustible diesel seco y colocar 40 ml de combustible diesel en un cilindro medidor de 50 ml;
 - ii añadir 8 µl de solución desenturbadora (2,5% en peso/peso* de agente desenturbador en disolvente- para proporcionar una concentración de ensayo de agente desenturbador de 5 ppm en peso/volumen), seguido por 10 ml de solución tampón acuosa de fosfato, pH 7;
 - iii tapar el cilindro, sacudir durante 2 minutos (2/3 carreras por segundo) y dejar entonces el cilindro en reposo durante 5 minutos;
 - iv pipetear una muestra de combustible diesel (de la parte media del cilindro) a una célula espectrofotométrica y medir la absorbancia (UV/visible).
- * La solución desenturbadora fue diluida a 2,5% antes de dosificar el combustible, para mejorar la precisión en la cantidad de aditivo usado

98 108
205

-13-

en el ensayo.

Los resultados son registrados como la diferencia de absorbancia (Delta A) entre muestras del ensayo y combustible diesel seco sin tratar y se ofrecen en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo No.	Aditivo	Disolvente	Delta A
C6.1	Testigo		2,50
C6.2	DH1	CSol1	0,80
6.1	DH1	Sol1	0,80
C6.3	DH2	CSol1	1,00
6.2	DH2	Sol1	1,00

Ejemplo 7

Se ensayaron dos agentes desenturbiadores comercialmente disponibles, DH1 y DH2, en combustible diesel empleando Sol1, Sol2, Sol3 y Sol4 como disolventes y usando el método experimental y de ensayo descrito en el Ejemplo 3. Los resultados del ensayo se ofrecen en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo No.	Aditivo	Disolvente	Delta A
C4.1	Testigo		2,44
4.1a	DH1	Sol1	1,51
4.1b	DH1	Sol2	1,62
4.1c	DH1	Sol3	1,63
4.1d	DH1	Sol4	1,82
4.2a	DH2	Sol1	1,69
4.2b	DH2	Sol2	1,81
4.2c	DH2	Sol3	1,63
4.2d	DH2	Sol4	1,64

100/105
8/

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación aditiva para combustibles de petróleo, caracterizada porque comprende al menos un aditivo para combustibles de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_{10}

AO es un grupo alquilenoxi que puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;

n es 0 o es de 1 a 100;

m es 0, 1 ó 2; y

Ph es un grupo fenilo el cual puede estar sustituido con grupos $(R^2)_p$ en donde cada R^2 es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C_1 a C_4 y p es 0, 1 ó 2.

2.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 1, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 .

3.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 2, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo ramificado C_3 a C_5 .

4.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque n es 0, m es 0 y p es 0.

5.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo y/o benzoato de 2-etilhexilo.

6.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el fluido portador incluye al menos 50%

en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

7.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o un agente desenturbador.

8.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la concentración del aditivo para combustibles en el fluido portador es de 5 a 90% en peso de la formulación.

9.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 8, caracterizada porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la concentración del aditivo es de 5 a 50% en peso de la formulación.

10.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 8, caracterizada porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la concentración del aditivo es de 25 a 80% en peso de la formulación.

11.- Método de tratamiento de una corriente de combustible de petróleo caracterizado porque se introduce, en la corriente de combustible de petróleo, al menos un aditivo para combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

12.- Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

13.- Método según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

14.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o

102
102
83

-17-

un agente desenturbiador.

15.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la cantidad de la formulación aditiva para combustibles añadida al combustible es de 10 a 5.000 ppm en peso del combustible tratado.

16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la cantidad añadida al combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

17.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbiador y porque la cantidad añadida al combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 300 ppm.

18.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la concentración del aditivo para combustibles en el combustible tratado es de 5 a 2.500 ppm.

19.- Método según la reivindicación 18, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbiador y porque la concentración del aditivo en el combustible tratado es de 5 a 150 ppm.

20.- Un combustible a base de petróleo, caracterizado porque comprende una formulación aditiva de 1 ó más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o por lo menos un agente desenturbiador disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

21.- Un combustible según la reivindicación 20, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

22.- Un combustible según la reivindicación 20 ó 21, caracterizado

103 108
04

-18-

porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

23.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o un agente desenturbador.

24.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

25.- Un combustible según la reivindicación 24, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

26.- Un combustible según la reivindicación 24, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 300 ppm.

27.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, caracterizado porque incluye un aditivo para combustibles en una concentración de 5 a 2.500 ppm.

28.- Un combustible según la reivindicación 27, caracterizado porque incluye un agente desenturbador en una concentración de 5 a 150 ppm.

RESUMEN

La presente invención proporciona por tanto una formulación aditiva para combustibles de petróleo que incluye al menos un aditivo para combustibles de petróleo, particularmente al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁ a C₆ y más particularmente un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅;
- AO** es un grupo alquilenoxi, en particular un grupo etilenoxi o propilenoxi, y puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n** es 0 o es de 1 a 100, convenientemente 0;
- m** es 0, 1 o 2, convenientemente 0; y
- Ph** es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 o 2, convenientemente 0.

110
98
105

UQI 50885
Prioridad
GB 9928127-1

106-11
08-2

-2-

FORMULACIONES ADITIVAS PARA PETROLEO

Esta invención se refiere a formulaciones aditivas para petróleo y, en particular, a dichas formulaciones en donde un componente activo está disuelto en un fluido portador y en donde, concretamente, el fluido portador es un éster de ácido aromático, y al uso de tales formulaciones en la producción, procesado, incluyendo el refino, y uso de petróleo.

Se suelen utilizar aditivos en el petróleo para proporcionar efectos concretos durante el procesado o para dar lugar a propiedades particulares en el petróleo. Normalmente, los aditivos se formulan como soluciones en un fluido portador adecuado, el cual es habitualmente nafta aromática pesada (HAN- una mezcla de hidrocarburos aromáticos principalmente C₉ y C₁₀ - predominantemente trimetilbencenos, dietilbencenos y dimetiletilbencenos). La HAN es un disolvente muy eficaz que es fácil y ampliamente disponible. Las consideraciones respecto al medio ambiente están conduciendo a la obligación de reducir la proporción de compuestos aromáticos volátiles usados en aplicaciones industriales, pero hasta la fecha no se ha encontrado ningún sustituto satisfactorio para la HAN.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, son disolventes muy eficaces y, desde el punto de vista medioambiental, son mucho menos objetables que la HAN.

La presente invención proporciona, por tanto, una formulación aditiva para petróleo que incluye al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁ a C₆ y más particularmente un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅;
- AO** es un grupo alquilenoxi, en particular un grupo etilenoxi o propilenoxi, y puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n** es 0 o es de 1 a 100, convenientemente 0;
- m** es 0, 1 o 2, convenientemente 0; y
- Ph** es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 o 2, convenientemente 0.

La invención incluye un método de tratamiento de una corriente de producto, incluyendo petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente. La invención incluye además el uso de compuestos de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos de petróleo. Como se expondrá a continuación, convenientemente el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

En particular, el aditivo para petróleo consiste en al menos un agente demulsionante y/o al menos un agente desalificante; y/o al menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras y/o al menos un agente desenturbador. En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante; y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, en particular al menos un depresor de la

temperatura de fluidez crítica de las ceras y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un método de tratamiento de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante; y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Convenientemente, en el compuesto de fórmula (I) usado en la invención, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 y adecuadamente está ramificado, por ejemplo, es un grupo iso-propilo (prop-2-ilo), sec-butilo (but-2-ilo), iso-butilo (2-metil-prop-1-ilo) y/o terc-butilo, para reducir la facilidad con la cual puede ser hidrolizado el éster. A este respecto, son particularmente útiles los ésteres con alcoholes secundarios y, de este modo, R^1 es especialmente un grupo alquilo secundario C_3 a C_5 y muy adecuadamente un grupo iso-propilo. Aunque el ácido carboxílico usado en el éster puede ser un ácido dihidrocínámico o un ácido fenilacético, muy convenientemente es un ácido benzoico, es decir, deseablemente m es 0. De manera similar, aunque el anillo fenilo del ácido puede estar sustituido, es conveniente que esté insustituido, es decir, deseablemente p es 0.

Los ésteres usados en la invención pueden incluir una cadena (poli)alquilenoxi $(AO)_n$ en la fórmula (I) entre el grupo carboxilo y el grupo R^1 . Cuando está presente, la cadena (poli)alquilenoxi es adecuadamente una cadena

(poli)etilenoxi, una cadena (poli)propilenoxi o una cadena que incluye ambos residuos etilenoxi y propilenoxi. En general, convenientemente no se incluye dicha cadena en el éster, es decir, deseablemente n es 0.

Un éster particularmente útil es el benzoato de iso-propilo y, concretamente, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo, en particular una formulación de por lo menos uno de los aditivos indicados anteriormente, en donde al menos un aditivo de petróleo está disuelto en benzoato de iso-propilo como fluido portador. El benzoato de iso-propilo presenta una combinación de propiedades que hacen que el mismo sea excepcionalmente útil en su papel como fluido portador. Como un material puro, presenta una amplia gama de licuidez que tiene un alto punto de ebullición (PE alrededor de 219° C) y que permanece fluido a temperaturas por debajo de las temperaturas medioambientales normalmente esperadas (temperatura de fluidez crítica <-60° C); tiene una temperatura de inflamabilidad (alrededor de 99° C) de manera que es clasificado como no inflamable y, bajo condiciones de uso normales, tiene una baja presión de vapor; tiene una densidad similar a la del agua (1,008 kg.l⁻¹ a 25° C); y una baja densidad (2,32 cSt a 25° C; medida por el método del tubo U, equivalente a 2,34 mPa.s).

Convenientemente, el fluido portador usado en las formulaciones de la invención consiste totalmente en uno o más compuestos de fórmula (I). Sin embargo, si se desea, se pueden emplear, en mezcla, otros disolventes o fluidos portadores. Ejemplos de tales otros fluidos incluyen propileno tetrámero y acetato de etilo. Aunque se puede incluir HAN, es improbable que HAN u otro fluido portador o disolvente que incluya una proporción sustancial de hidrocarburos aromáticos se utilice como principal componente de dicho fluido portador mezclado, debido a su

impacto adverso sobre el medio ambiente. Cuando se emplean mezclas, los compuestos de fórmula (I) estarán presentes normalmente en una cantidad de por lo menos 40%, más generalmente de por lo menos 50%, convenientemente de por lo menos 60% y en particular de por lo menos 75%, en peso del fluido portador total usado. Cuando estén presentes, los otros componentes o disolventes del fluido portador se emplearán convenientemente a un nivel de 1 a 40%, más deseablemente de 2 a 25% y en particular de 5 a 15% en peso del fluido portador total usado.

Como se ha indicado de pasada anteriormente, en las formulaciones de la invención se pueden incluir una gama de aditivos para petróleo crudo o para petróleo de refinería. La función principal del aditivo es la de proporcionar la actividad particular deseada en la formulación durante su uso en la práctica. Ejemplos de aditivos que pueden ser usados en las formulaciones de la invención se exponen con mayor detalle más adelante.

Durante la producción de petróleo se producen emulsiones cuando mezclas de fases de petróleo y fases acuosas se someten a un elevado esfuerzo cortante. En general, estas emulsiones son emulsiones de agua en petróleo en donde las gotitas de agua son estabilizadas por materiales interfacialmente activos de origen natural tales como asfaltenos, ácidos nafténicos y porfirinas. La presencia de estos materiales crea una resistencia a la coalescencia, lo cual hace más difícil la separación de las fases de petróleo y fases acuosas. De este modo, es conveniente romper estas emulsiones y, para promover la rotura de las emulsiones, se añaden normalmente productos químicos llamados demulsionantes o rompedores de emulsiones.

Es deseable y con frecuencia necesario demulsionar (y desalificar) petróleos crudos en el punto de producción por las siguientes razones técnicas:

111 46
82

-7-

- la demulsificación proporciona un producto con una viscosidad más baja y que, por tanto, es más fácil de transportar;
- separación de agua lo cual es beneficioso como consecuencia del ahorro de energía resultante; y
- reducción en la cantidad de materiales corrosivos en contacto con la instalación de producción.

Por otro lado, la demulsificación presenta las ventajas económicas:

- límite de las condiciones de compra respecto al valor de sedimento básico y agua del petróleo crudo; y
- un alto nivel de agua en el petróleo crudo está penalizado por un precio más bajo.

Los demulsionantes son normalmente soluciones de materiales surfactantes en un fluido portador.

La invención incluye, por tanto, una formulación aditiva para petróleo, que incluye al menos un aditivo demulsionante disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye además un método para demulsionar una corriente de producto, incluyendo petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo demulsionante disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye también el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos

112 117
G5

-8-

demulsionantes en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los materiales demulsionantes habituales tienen propiedades surfactantes y ejemplos de los mismos incluyen alcoxilatos de resinas de alquilfenol/formaldehído y copolímeros de EO/PO, en bloque o al azar, que normalmente tienen pesos moleculares de 1000 a 5000; copolímeros en bloque de EO/PO reaccionados posteriormente, en particular reaccionados posteriormente con materiales de isocianatos tal como MDI [4,4'-metilenbis(fenilisocianato)], y alcoxilatos de poliaminas, en particular de alquilendiaminas, especialmente de etilendiamina, que normalmente tienen pesos moleculares de 10000 a 100000; y alcoxilatos de polioles, en particular de glicerol, que pueden tener una amplia gama de pesos moleculares del orden de 1000 a 20000 o mayores. Los demulsionantes con pesos moleculares por debajo de 5000 efectúan habitualmente la demulsificación aumentando la velocidad de coalescencia de las gotitas de agua y los demulsionantes con pesos moleculares por encima de 5000 efectúan normalmente la demulsificación aumentando la floculación de las gotitas de agua, en particular de las gotitas finas de agua. Es común utilizar combinaciones de dos o más, por ejemplo hasta siete, demulsionantes, para ajustarse a las condiciones particulares existentes en una corriente de petróleo, por ejemplo, combinaciones de agentes realzadores de la coalescencia y de la floculación.

La concentración de los componentes demulsionantes en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 10 a 90%, más generalmente de 15 a 85%, en particular de 25 a 80% en peso de la formulación total. De manera correspondiente, las formulaciones demulsionantes de la invención incluyen habitualmente de 90 a 10%, más generalmente de 85 a 15%, en particular de 75 a

113-118
OK

20% del fluido portador en peso de la formulación total. En la práctica, la cantidad de demulsionante incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 1 a 500 ppm, en particular de 5 a 150 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será habitualmente de 5 a 1000 ppm, en particular de 10 a 300 ppm, en peso de la formulación total.

En la manipulación de corrientes de petróleo, es bien conocido que la corrosión puede ser altamente perjudicial, particularmente en operaciones de refinería, siendo realmente la corrosión por sí sola la de mayor contribución al coste de mantenimiento de la refinería. Una fuente de los problemas de corrosión reside en las sales inorgánicas solubles en agua presentes de forma natural en los petróleos crudos. Estos contaminantes incluyen cloruros de calcio, magnesio y sodio. A las temperaturas del horno, los cloruros de calcio y magnesio se pueden hidrolizar para proporcionar cloruro de hidrógeno gaseoso el cual, en presencia de agua residual y vapor de agua de la destilación primaria, puede producir un medio altamente corrosivo. Los desalificantes se emplean para separar la mayor parte de tales sales, normalmente junto con el exceso de agua y sólidos, generalmente antes de que el petróleo crudo se pre-caliente con anterioridad a la vaporización en el horno. Habitualmente, el petróleo crudo es desalificado mediante lavado con agua seguido por deshidratación, generalmente realizada mediante tratamiento térmico, eléctrico y/o químico.

De este modo, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de

114 119
S

-10-

iso-propilo.

La invención incluye además un método de desalificación de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de los compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos desalificadores, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los productos químicos desalificadores se emplean para mejorar y/o acelerar la separación de las fases de petróleo y de agua. Habitualmente, los productos químicos desalificadores son iguales o similares a los demulsionantes y a los desalificantes se aplica igualmente la descripción anterior efectuada en relación a los demulsionantes y formulaciones demulsionantes, incluyendo las concentraciones de los materiales usados en las formulaciones. La cantidad de desalificantes añadidos a las corrientes de petróleo es habitualmente algo más baja que la empleada para la demulsificación, debido a que la adición de agua para disolver sales potencialmente corrosivas da lugar a emulsiones que generalmente son más fáciles de romper. En la práctica, la cantidad de agentes desalificantes añadidos a una corriente de petróleo es habitualmente de 1 a 300 ppm, en particular de 2 a 100 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será normalmente de 2 a 500 ppm, en particular de 2 a 200 ppm, en peso de la formulación total.

Otras fuentes de corrosión, particularmente en operaciones en

115 120
GS

yacimientos de petróleo y en refinerías, reside en el agua e impurezas de la misma presentes en el petróleo. La concentración de tales impurezas varía ampliamente, por ejemplo, desde partes por billón o tan elevadas como de 30 a 40% en peso del agua. Los cuatro grupos principales de materiales que son los mayores contribuyentes de la corrosión son: sales inorgánicas, gases ácidos, oxígeno y bacterias. Los inhibidores de la corrosión se añaden a la corriente de petróleo como soluciones en un fluido portador para reducir o eliminar la corrosión.

Por tanto, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de una corriente de producto que comprende petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye también el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para inhibidores de la corrosión, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los inhibidores de la corrosión usados en el procesado de petróleo son normalmente aditivos formadores de película o bien aditivos neutralizadores. Los inhibidores de la corrosión formadores de película son en general materiales orgánicos que se absorben o se adsorben sobre superficies metálicas para formar un revestimiento que aísla al metal de los fluidos corrosivos. Generalmente, la película

116 +2
OSX

-12-

de inhibidor forma una capa hidrófoba sobre la superficie metálica que impide que el agua entre en contacto con el metal de manera suficiente como para que surjan reacciones de corrosión. Si bien los revestimientos generados no son normalmente películas autoestables coherentes, el término "formador de película" para los inhibidores de la corrosión se emplea ampliamente en esta técnica y se usa aquí para describir tales inhibidores de la corrosión. Ejemplos de inhibidores de la corrosión formadores de película que pueden ser usados en esta invención incluyen: ácidos grasos dímeros/trímeros, ésteres de fosfatos, amidas grasas complejas y, usadas particularmente en refinerías, las imidazolinas. Los agentes neutralizantes pueden actuar como inhibidores de la corrosión por neutralización de los materiales ácidos que de otro modo serían corrosivos. Ejemplos incluyen aminas, en particular alcanolaminas tales como dimetilaminoetanol.

La concentración del inhibidor o inhibidores de la corrosión, formadores de película y/o neutralizantes, en el fluido portador, o disolvente, es normalmente de 60 a 99%, más generalmente de 70 a 90%, en particular de 75 a 85% en peso de la formulación total. Dichas formulaciones inhibidoras de la corrosión incluirán habitualmente de 40 a 1%, más generalmente de 30 a 10%, en particular de 25 a 15% del fluido portador en peso de la formulación total.

En la práctica, la cantidad de inhibidor de la corrosión incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 0,5 a 50 ppm, más generalmente de 1 a 25 ppm, en particular de 1 a 15 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación inhibidora de la corrosión a la corriente de petróleo será habitualmente de 1 a 100 ppm, más generalmente de 1 a 50 ppm, en particular de 1 a 30 ppm en peso de la formulación total.

Los aditivos para combustibles son materiales añadidos a materiales

combustibles de petróleo, por ejemplo, combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, para proporcionar efectos particulares tales como desparafinado y desenturbado.

Los combustibles de destilados intermedios (combustible diesel) son mezclas complejas de moléculas hidrocarbonadas que incluyen parafinas normales (cadena lineal) con cadenas carbonadas que oscilan principalmente entre C_9 y C_{22} , pero posiblemente con algunos compuestos hasta C_{36} . A bajas temperaturas, las parafinas más pesadas (cadena más larga) tienden a precipitar cristales cerosos, habitualmente como placas romboides, planas, finas, y con el descenso a temperaturas muy bajas dichos cristales pueden crecer a una dimensión transversal de 0,5 a 1 mm. Dichos cristales cerosos pueden causar directamente el bloqueo del filtro de combustible e indirectamente los cristales cerosos pueden formar una estructura gelificada en el combustible dando lugar a que el combustible líquido quede atrapado entre cristales cerosos entrelazados, de manera que una cantidad tan pequeña como 0,5 a 1% de cera precipitada puede causar la solidificación del combustible, bloqueando así las líneas de combustible, etc. Para inhibir o prevenir la precipitación de ceras, al combustible se añaden normalmente depresores de la temperatura de fluidez crítica de la cera de parafina. Dichos aditivos se presentan normalmente como soluciones en un fluido portador. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de polimetacrilato de alquilo.

Los combustibles tales como combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, pueden contener cantidades menores de agua o material acuoso que se separa durante y/o después de la producción, llegando a ser visibles incluso cantidades pequeñas de agua en forma de una turbidez en el combustible.

118-123
99

-14-

Para eliminar la turbidez, se añaden agentes desenturbiadores, probablemente mediante solubilización o microemulsificación del material acuoso para proporcionar un combustible transparente, estable. Los agentes desenturbiadores son químicamente similares en general o los mismos que los demulsionantes (véase anteriormente).

En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles que comprende al menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbiador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un combustible a base de petróleo que comprende una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbiador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de un combustible a base de petróleo, en donde se introduce, en el combustible, al menos un aditivo para el combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos de combustibles, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Cuando el aditivo del combustible es un depresor de la temperatura de fluidez crítica, la concentración en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 1 a 99%, en particular de 5 a 50% en peso de la formulación total y las formulaciones incluirán generalmente de 99 a 1%, en particular de 50 a 5% del fluido portador en peso de la formulación total. La cantidad de depresor de la temperatura de fluidez crítica incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 5.000 ppm, en particular de 5 a 2.500 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición al combustible de petróleo de la formulación depresora de la temperatura de fluidez crítica será generalmente de 5 a 10.000 ppm, en particular de 10 a 5.000 ppm, en peso del combustible de petróleo total.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 20 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 80 partes en peso de una mezcla de alcoxilatos de resina de alquil (principalmente alquilo C₃, C₈ y C₉) fenol-formaldehído. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbiado de combustibles.

Ejemplo 2

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo, 20 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 20 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbiado de combustibles.

Ejemplo 3

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 29 partes en peso de benzoato de iso-propilo, 54 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 17 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbiado de combustibles.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión a base de éster fosfato formador de película. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión formador de película a base de ácido dímico. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 6

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión formador de película a base de amida compleja. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 7

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión neutralizante de refinería a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 40 partes en peso de inhibidor de la corrosión neutralizante a base de

121 128
109

dimetilaminoetanol. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 8

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión en refinerías a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 40 partes en peso de un inhibidor de la corrosión a base de imidazolina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 9

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 90 partes en peso de benzoato de isopropilo y 10 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 10

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 40 partes en peso de benzoato de isopropilo y 60 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido turbio, monofásico y estable.

Ejemplo 11

Se prepararon formulaciones demulsionantes de ensayo disolviendo cada uno de los agentes demulsionantes:

- D1 alcoxilato de alquil C₉ fenol-formaldehído (PM aprox. 5400)
- D2 etoxilato de alquil C₃ fenol-formaldehído PM aprox. 1800)
- D3 copolímero de EP-PO reaccionado posteriormente con MDI (PM aprox. 18000)

en un fluido portador a una concentración de 50% en peso. Se prepararon los Ejemplos 11.1 a 11.3 de la invención usando benzoato de iso-propilo como fluido

122 127
103

portador y se prepararon los Ejemplos comparativos 11.C.1 a 11.C.3 usando HAN como fluido portador. Las formulaciones demulsionantes fueron ensayadas respecto a su efecto sobre una corriente de petróleo crudo en emulsión de agua en petróleo. Se tomaron muestras inmediatamente en la cabeza del pozo de producción durante tres días sucesivos. El contenido en agua de la corriente variaba entre 40 y 60% p/p. Las muestras fueron ensayadas colocando 100 ml de emulsión en un frasco graduado, añadiendo la formulación demulsionante de ensayo a una dosis de 50 ppm de demulsionante activo, sacudiendo los frascos (50x) para asegurar una buena mezcla del demulsionante y manteniendo las muestras en un baño termostático a 26° C (la temperatura de la corriente de petróleo crudo) durante 60 minutos. Al término de este tiempo, se midió el grado de rotura de la emulsión mediante la cantidad de agua separada como una fase distinta y el resultado se expresó como el porcentaje de separación de agua basado en el contenido en agua de la emulsión. Los resultados se ofrecen como la desviación media y standard de las muestras tomadas durante los tres días. Las formulaciones y los resultados del ensayo se indican en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Ejemplo No.	Demulsionante		Separación de agua	
	Tipo	conc. (ppm)	Media (%)	DS
11.C.1	D1	50	57	12,4
11.C.2	D2	50	46	9,0
11.C.3	D3	50	62	7,1
11.1	D1	50	57	11,7
11.2	D2	50	52	9,4
11.3	D3	50	58	7,5

123 128
16A

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación aditiva para petróleo, caracterizada porque comprende al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_{10} ;

AO es un grupo alquilenoxi que puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;

n es 0 o es de 1 a 100;

m es 0, 1 o 2; y

Ph es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos $(R^2)_p$ en donde cada R^2 es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C_1 a C_4 y p es 0, 1 o 2.

2.- Una formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 .

3.- Una formulación según la reivindicación 2, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo ramificado C_3 a C_5 .

4.- Una formulación según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque n es 0, m es 0 y p es 0.

5.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

6.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dicho al menos aditivo para petróleo incluye por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un

124 129
XOS

-20-

inhibidor de la corrosión, y/o al menos un aditivo para combustibles.

7.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

8.- Método de tratamiento de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado de petróleo, caracterizado porque se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el aditivo para petróleo consiste en uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión y/o por lo menos un aditivo para combustibles.

10.- Método según la reivindicación 8 ó 9, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

11.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

12.- Un combustible a base de petróleo, caracterizado porque incluye una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para combustibles disuelto en un fluido portador que incluye un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

13.- Un combustible según la reivindicación 12, caracterizado porque el aditivo para combustibles es uno o más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente

125 130
106

-21-

desenturbiador.

14.- Un combustible según las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

15.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

126 131
107

ejemplos de los mismos incluyen alcoxilatos de resinas de alquifeno/ formaldehído y copolímeros de EO/PO, en bloque o al azar, que normalmente tienen pesos moleculares de 1000 a 5000; copolímeros en bloque de EO/PO reaccionados posteriormente, en particular reaccionados posteriormente con materiales de isocianatos tal como MDI [4,4'-metilenbis(fenilisocianato)], y alcoxilatos de poliaminas, en particular de alquilendiaminas, especialmente de etilendiamina, que normalmente tienen pesos moleculares de 10000 a 100000; y alcoxilatos de polioles, en particular de glicerol, que pueden tener una amplia gama de pesos moleculares del orden de 1000 a 20000 o mayores. Los demulsionantes con pesos moleculares por debajo de 5000 efectúan habitualmente la demulsificación aumentando la velocidad de coalescencia de las gotitas de agua y los demulsionantes con pesos moleculares por encima de 5000 efectúan normalmente la demulsificación aumentando la floculación de las gotitas de agua, en particular de las gotitas finas de agua. Es común utilizar combinaciones de dos o más, por ejemplo hasta siete, demulsionantes, para ajustarse a las condiciones particulares existentes en una corriente de petróleo, por ejemplo, combinaciones de agentes realizadores de la coalescencia y de la floculación.

La concentración de los componentes demulsionantes en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 10 a 90%, más generalmente de 15 a 85%, en particular de 25 a 80% en peso de la formulación total. De manera correspondiente, las formulaciones demulsionantes de la invención incluyen habitualmente de 90 a 10%, más generalmente de 85 a 15%, en particular de 75 a 20% del fluido portador en peso de la formulación total. En la práctica, la cantidad de demulsionante incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 1 a 500 ppm, en particular de 5 a 150 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de

127/88
108

la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será habitualmente de 5 a 1000 ppm, en particular de 10 a 300 ppm, en peso de la formulación total.

En la manipulación de corrientes de petróleo, es bien conocido que la corrosión puede ser altamente perjudicial, particularmente en operaciones de refinería, siendo realmente la corrosión por sí sola la de mayor contribución al coste de mantenimiento de la refinería. Una fuente de los problemas de corrosión reside en las sales inorgánicas solubles en agua presentes de forma natural en los petróleos crudos. Estos contaminantes incluyen cloruros de calcio, magnesio y sodio. A las temperaturas del horno, los cloruros de calcio y magnesio se pueden hidrolizar para proporcionar cloruro de hidrógeno gaseoso el cual, en presencia de agua residual y vapor de agua de la destilación primaria, puede producir un medio altamente corrosivo. Los desalificantes se emplean para separar la mayor parte de tales sales, normalmente junto con el exceso de agua y sólidos, generalmente antes de que el petróleo crudo se pre-caliente con anterioridad a la vaporización en el horno. Habitualmente, el petróleo crudo es desalificado mediante lavado con agua seguido por deshidratación, generalmente realizada mediante tratamiento térmico, eléctrico y/o químico.

De este modo, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye además un método de desalificación de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido

anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de los compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos desalificadores, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los productos químicos desalificadores se emplean para mejorar y/o acelerar la separación de las fases de petróleo y de agua. Habitualmente, los productos químicos desalificadores son iguales o similares a los demulsionantes y a los desalificantes se aplica igualmente la descripción anterior efectuada en relación a los demulsionantes y formulaciones demulsionantes, incluyendo las concentraciones de los materiales usados en las formulaciones. La cantidad de desalificantes añadidos a las corrientes de petróleo es habitualmente algo más baja que la empleada para la demulsificación, debido a que la adición de agua para disolver sales potencialmente corrosivas da lugar a emulsiones que generalmente son más fáciles de romper. En la práctica, la cantidad de agentes desalificantes añadidos a una corriente de petróleo es habitualmente de 1 a 300 ppm, en particular de 2 a 100 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será normalmente de 2 a 500 ppm, en particular de 2 a 200 ppm, en peso de la formulación total.

Otras fuentes de corrosión, particularmente en operaciones en yacimientos de petróleo y en refinerías, reside en el agua e impurezas de la misma presentes en el petróleo. La concentración de tales impurezas varía ampliamente, por ejemplo, desde partes por billón o tan elevadas como de 30 a 40% en peso del agua. Los cuatro grupos principales de materiales que son los mayores contribuyentes de la corrosión son: sales inorgánicas, gases ácidos, oxígeno y bacterias. Los inhibidores de la

corrosión se añaden a la corriente de petróleo como soluciones en un fluido portador para reducir o eliminar la corrosión.

Por tanto, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de una corriente de producto que comprende petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye también el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para inhibidores de la corrosión, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los inhibidores de la corrosión usados en el procesado de petróleo son normalmente aditivos formadores de película o bien aditivos neutralizadores. Los inhibidores de la corrosión formadores de película son en general materiales orgánicos que se absorben o se adsorben sobre superficies metálicas para formar un revestimiento que aísla al metal de los fluidos corrosivos. Generalmente, la película de inhibidor forma una capa hidrófoba sobre la superficie metálica que impide que el agua entre en contacto con el metal de manera suficiente como para que surjan reacciones de corrosión. Si bien los revestimientos generados no son normalmente películas autoestables coherentes, el término "formador de película" para los inhibidores de la corrosión se emplea ampliamente en esta técnica y se usa aquí para

130 138
HT

-13-

describir tales inhibidores de la corrosión. Ejemplos de inhibidores de la corrosión formadores de película que pueden ser usados en esta invención incluyen: ácidos grasos dímeros/trímeros, ésteres de fosfatos, amidas grasas complejas y, usadas particularmente en refinerías, las imidazolinas. Los agentes neutralizantes pueden actuar como inhibidores de la corrosión por neutralización de los materiales ácidos que de otro modo serían corrosivos. Ejemplos incluyen aminas, en particular alcanolaminas tales como dimetilaminoetanol.

La concentración del inhibidor o inhibidores de la corrosión, formadores de película y/o neutralizantes, en el fluido portador, o disolvente, es normalmente de 60 a 99%, más generalmente de 70 a 90%, en particular de 75 a 85% en peso de la formulación total. Dichas formulaciones inhibidoras de la corrosión incluirán habitualmente de 40 a 1%, más generalmente de 30 a 10%, en particular de 25 a 15% del fluido portador en peso de la formulación total.

En la práctica, la cantidad de inhibidor de la corrosión incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 0,5 a 50 ppm, más generalmente de 1 a 25 ppm, en particular de 1 a 15 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación inhibidora de la corrosión a la corriente de petróleo será habitualmente de 1 a 100 ppm, más generalmente de 1 a 50 ppm, en particular de 1 a 30 ppm en peso de la formulación total.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Materiales

Disolventes

Sol1 benzoato de iso-propilo

Sol2 benzoato de etilo

131 136
XZ

-14-

Sol3 benzoato de nonilo

Sol4 benzoato de 2-etilhexilo

Sol5 una mezcla 3:1 (en volumen) de Sol1 y Sol3

CSol1 disolvente comercial de nafta aromática pesada (HAN)

D1 demulsionante comercial-alcoxilato de alquil C₉ fenol-formaldehído (PM aprox. 5400)

D2 demulsionante comercial-etoxilato de alquil C₅ fenol-formaldehído PM aprox. 1800)

D3 demulsionante comercial-copolímero de EP-PO reaccionado posteriormente con MDI (PM aprox. 18000)

AC1 agente anticorrosión comercial-Pripol 1040, un agente anticorrosión de ácido dímero/trímero mezclado de Uniqema.

Ejemplo 1

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 20 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo) y 80 partes en peso de una mezcla de alcoxilatos de resina de alquil (principalmente alquilo C₅, C₈ y C₉) fenol-formaldehído. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación y/o desalificación. Se repitió este ejemplo usando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada uno de los casos, el fluido demulsionante obtenido era un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser usado para aplicaciones de demulsificación y/o desalificación.

Ejemplo 2

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 60 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo), 20 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 20 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un

132-137
113

-15-

líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación y/o desalificación. Se repitió este ejemplo usando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada uno de los casos, el fluido demulsionante obtenido era un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser usado para aplicaciones de demulsificación y/o desalificación.

Ejemplo 3

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 29 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo), 54 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 17 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación y/o desalificación. Se repitió este ejemplo usando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada uno de los casos, el fluido demulsionante obtenido era un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser usado para aplicaciones de demulsificación y/o desalificación.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo) y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión a base de éster fosfato formador de película. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente. Se repitió este ejemplo usando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada caso, la formulación inhibidora de la corrosión obtenida consistía en un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser utilizado en aplicaciones de inhibición de la corrosión.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo) y 30 partes en peso de inhibidor de

la corrosión formador de película a base de ácido dímico. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente. Se repitió este ejemplo usando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada caso, la formulación inhibidora de la corrosión obtenida consistía en un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser utilizado en aplicaciones de inhibición de la corrosión.

Ejemplo 6

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo) y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión formador de película a base de amida compleja. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente. Se repitió este ejemplo usando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada caso, la formulación inhibidora de la corrosión obtenida consistía en un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser utilizado en aplicaciones de inhibición de la corrosión.

Ejemplo 7

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión neutralizante de refinería a partir de 60 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo) y 40 partes en peso de inhibidor de la corrosión neutralizante a base de dimetilaminoetanol. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente. Este ejemplo se repitió utilizando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada caso, la formulación inhibidora de la corrosión obtenida era un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser utilizado en aplicaciones de inhibición de la corrosión con neutralización en refinerías.

Ejemplo 8

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión en refinerías a partir de 60 partes en peso de Sol1 (benzoato de iso-propilo) y 40 partes en peso de

134 139
H5

-17-

un inhibidor de la corrosión a base de imidazolina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente. Este ejemplo se repitió utilizando Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y, en cada caso, la formulación inhibidora de la corrosión obtenida era un líquido estable, monofásico, transparente que puede ser utilizado en aplicaciones de inhibición de la corrosión con neutralización en refinerías.

Ejemplo 9

Se prepararon formulaciones demulsionantes de ensayo disolviendo cada uno de los agentes demulsionantes: D1, D2 y D3 en un fluido portador a una concentración de 50% en peso. Se prepararon los Ejemplos 9.1 a 9.3 de la invención usando Sol1 (benzoato de iso-propilo) como fluido portador y se prepararon los Ejemplos 9.C.1 a 9.C.3 usando CSol1 (HAN) como fluido portador. Las formulaciones demulsionantes fueron ensayadas respecto a su efecto sobre una corriente de petróleo crudo en emulsión de agua en petróleo. Se tomaron muestras inmediatamente en la cabeza del pozo de producción durante tres días sucesivos. El contenido en agua de la corriente variaba entre 40 y 60% p/p. Las muestras fueron ensayadas colocando 100 ml de emulsión en un frasco graduado, añadiendo la formulación demulsionante de ensayo a una dosis de 50 ppm de demulsionante activo, sacudiendo los frascos (50x) para asegurar una buena mezcla del demulsionante y manteniendo las muestras en un baño termostático a 26° C (la temperatura de la corriente de petróleo crudo) durante 60 minutos. Al término de este tiempo, se midió el grado de rotura de la emulsión mediante la cantidad de agua separada como una fase distinta y el resultado se expresó como el porcentaje de separación de agua basado en el contenido en agua de la emulsión. Los resultados se ofrecen como la desviación media y standard de las muestras tomadas durante los tres días. Las formulaciones y los resultados del ensayo se indican en la siguiente

135
116
140

Tabla 1:

Tabla 1

Ejemplo No.	Demulsionante		Separación de agua	
	tipo	conc. (ppm)	Media (%)	DS
9.C.1	D1	50	57	12,4
9.C.2	D2	50	46	9,0
9.C.3	D3	50	62	7,1
9.1	D1	50	57	11,7
9.2	D2	50	52	9,4
9.3	D3	50	58	7,5

Ejemplo 10

Se prepararon formulaciones demulsionantes que fueron ensayadas en general en la forma descrita en el Ejemplo 9 utilizando los disolventes Sol1, Sol2, Sol3, Sol4 y Sol5 y se llevaron a cabo experimento comparativos 10.C.1 a 10.C.3 usando CSol1. Los demulsionantes activos usados fueron D1, D2 y D3 como los empleados en el Ejemplo 9; la cantidad usada de demulsionante fue de 20 ppm en la corriente de petróleo; y la temperatura del ensayo fue de 29,5° C (la temperatura de la corriente de petróleo). Los resultados se indican en la siguiente Tabla 2 (los datos para el demulsionante D1 son la media de dos experimentos y los otros datos son de experimentos individuales).

136 HT
HT

Tabla 2

Ejemplo No.	Disolvente	Demulsionante		Separación agua (%)
		tipo	cantidad (ppm)	
10.C.1	CSol1	D1	20	49
10.C.2	CSol1	D2	20	38
10.C.3	CSol1	D3	20	33
10.1	Sol1	D1	20	47,5
10.2	Sol1	D2	20	42
10.3	Sol1	D3	20	36
10.4	Sol2	D1	20	49
10.5	Sol2	D2	20	41
10.6	Sol2	D3	20	39
10.7	Sol3	D1	20	46,5
10.8	Sol3	D2	20	30
10.9	Sol3	D3	20	48
10.10	Sol4	D1	20	46,5
10.11	Sol4	D2	20	26
10.12	Sol4	D3	20	48
10.13	Sol5	D1	20	50,5
10.14	Sol5	D2	20	35
10.15	Sol5	D3	20	48

Ejemplo11

Se llevaron a cabo ensayos de inhibición de la corrosión empleando un

137
14E
H0

-20-

potenciostato EG&G modelo 273, en donde una muestra de metal (acero dulce) está dispuesta en un electrodo cilíndrico rotativo, sumergido en una solución de sal, contenida en un matraz de vidrio, y mantenido a un potencial constante con respecto a un electrodo de referencia, y en donde la corriente generada por la corrosión de la superficie del metal es medida y convertida por el instrumento a una medida standard de velocidad de corrosión de mm.año^{-1} .

Antes del ensayo, las muestras de ensayo (que estaban guardadas en un desecador) se pesan con precisión. El electrodo cilíndrico se envuelve con hoja de aluminio para proporcionar un buen contacto eléctrico y la muestra se dispone cuidadosamente sobre el electrodo. La muestra se lava entonces con isopropanol y agua desionizada, se sumerge en ácido clorhídrico al 15% durante 30 segundos y luego se enjuaga a fondo en agua desionizada.

En los ensayos, se colocan, en el matraz de vidrio, 800 ml de solución de salmuera ($1,65 \text{ M NaCl}$, $0,021 \text{ M CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $0,009 \text{ M MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada) y se acoplan los electrodos de carbono. Antes de los experimentos de ensayo, la solución de sal se purgó durante 40 minutos con nitrógeno gaseoso para eliminar el oxígeno disuelto. El flujo de nitrógeno fue interrumpido mientras se sumergía la muestra de ensayo, dispuesta sobre un electrodo cilíndrico rotativo, en la salmuera y mientras se efectuaban todas las conexiones a los componentes electrónicos del potenciostato. Se acopló entonces en el matraz un electrodo de referencia de calomelanos lo más cerca posible de la muestra (para conseguir mediciones más fiables). Se estableció de nuevo el flujo de nitrógeno y el electrodo cilíndrico portador de la muestra de ensayo se hizo girar a 6000 rpm (100 Hz) durante 1 hora para obtener una medición de corrosión de referencia (en ausencia del agente anticorrosión), se añadió el agente anticorrosión del ensayo y se continuó el

138 148
H9

ensayo girando el electrodo a 6000 rpm, 4000 rpm (67 Hz), 2000 rpm (33 Hz) durante 1 hora, seguido por 2 horas a 4000 rpm y 2 horas a 6000 rpm, efectuándose las mediciones al término de cada período de tiempo (el flujo de gas se interrumpió durante 10 minutos antes y durante las mediciones reales). El nivel de agente de ensayo utilizado fue de 25 ppm (peso/volumen) del agente anticorrosión activo. El material de ensayo del ejemplo (Ejemplo No. 11) fue una solución de 75% en peso de agente anticorrosión ACI en 25% en peso de disolvente Sol1. Con fines comparativos (11C) se utilizó el agente anticorrosión neto. Para facilitar la adición de la pequeña cantidad de material de ensayo al sistema de ensayo, el material del Ejemplo No. 11 fue diluido adicionalmente (a 35% peso/volumen de material activo) con iso-propanol.

El instrumento proporciona una lectura de la velocidad de corrosión (CR) en mili-pulgadas por año (mpa) (1 mpa = 0,0254 mm por año) y los resultados de la siguiente tabla se ofrecen en esta forma y como un porcentaje de la Eficiencia de Protección (PE), el cual se calcula como:

$$PE (\%) = 100 \times [CR_{\text{sin inhibir}} - CR_{\text{inhibida}}] / CR_{\text{sin inhibir}}$$

Tabla 3

Ejemplo No.	Tiempo (horas)	1	2	3	4	5	6
	Velocidad de rotación (rpm)	6000	6000	4000	2000	4000	6000
11	CR	39	35	24	8	20	32
	PE(%)	0	11	40	80	48	18
11C	CR	48	30	36	30	30	26
	PE(%)	0	37	26	37	38	46

Estos datos demuestran que la formulación que incluye el disolvente de benzoato de iso-propilo permaneció eficaz a la hora de proporcionar efectos

139
141

anticorrosión bajo las condiciones del ensayo.

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación aditiva para petróleo, caracterizada porque comprende al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_{10} ;

AO es un grupo alquilenoxi que puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;

n es 0 o es de 1 a 100;

m es 0, 1 o 2; y

Ph es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos $(R^2)_p$ en donde cada R^2 es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C_1 a C_4 y p es 0, 1 o 2.

2.- Una formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 .

3.- Una formulación según la reivindicación 2, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo ramificado C_3 a C_5 .

4.- Una formulación según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque n es 0, m es 0 y p es 0.

5.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

6.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dicho al menos aditivo para petróleo incluye por lo menos un

140/88
125

agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión.

7.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

8.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el aditivo consiste en al menos un agente demulsionante y/o al menos un agente desalificante y/o al menos un inhibidor de la corrosión.

9.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la concentración del aditivo es de 15 a 90% en peso de la formulación.

10.- Una formulación según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo incluye al menos un agente demulsionante en una concentración de 15 a 85% en peso de la formulación.

11.- Una formulación según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo incluye al menos un agente desalificante en una concentración de 15 a 85% en peso de la formulación.

12.- Una formulación según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo incluye al menos un inhibidor de la corrosión en una concentración de 70 a 90% en peso de la formulación.

13.- Método de tratamiento de una corriente de producto de petróleo, caracterizado porque se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

14.- Método según la reivindicación 13, caracterizado porque el aditivo para

141/145
122

petróleo consiste en uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión.

15.- Método según la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

16.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

17.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado porque el aditivo es un demulsionante, un desalificante o un inhibidor de la corrosión.

18.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque la concentración del aditivo es de 15 a 90% en peso de la formulación.

19.- Método según la reivindicación 18, caracterizado porque el aditivo incluye al menos un agente demulsionante en una concentración de 15 a 85% en peso de la formulación.

20.- Método según la reivindicación 18, caracterizado porque el aditivo incluye al menos un agente desalificante en una concentración de 15 a 85% en peso de la formulación.

21.- Método según la reivindicación 18, caracterizado porque el aditivo incluye al menos un inhibidor de la corrosión en una concentración de 70 a 90% en peso de la formulación.

22.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 21, caracterizado porque la concentración del aditivo en el petróleo es de 1 a 300% ppm en peso.

23.- Método según la reivindicación 22, caracterizado porque el aditivo incluye al menos un agente demulsionante y porque la concentración del aditivo en el

142
143

-25-

petróleo es de 5 a 150 ppm en peso.

24.- Método según la reivindicación 22, caracterizado porque el aditivo incluye al menos un agente desalificante y porque la concentración del aditivo en el petróleo es de 2 a 100 ppm en peso.

25.- Método según la reivindicación 22, caracterizado porque el aditivo incluye al menos un inhibidor de la corrosión y porque la concentración del aditivo en el petróleo es de 1 a 25 ppm en peso.

26.- Una composición caracterizada porque consiste en una solución de un surfactante no iónico en un disolvente que es o incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

RESUMEN

Se describen formulaciones aditivas para petróleo que incluyen un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de fórmula (I): $R^1-(AO)_n-OOC-(CH_2)_m-Ph-(R^2)_p$ (I) en donde R^1 es alquilo C_1 a C_{10} ; AO es alquilenoxi; n es 0 o es de 1 a 100; m es 0, 1 o 2; y Ph es un grupo fenilo que puede estar sustituido con grupos $(R^2)_p$ en donde cada R^2 es independientemente alquilo o alcoxi C_1 a C_4 y p es 0, 1 o 2. Además, las corrientes de petróleo crudo o de petróleo en refinería se pueden tratar añadiendo a la corriente de producto un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador de fórmula (I). Convenientemente, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

50885/co 180
P. 378 X 26
144

SA 354715

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

January 18, 2001

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.**

APPLICATION NUMBER: 60/169,630

FILING DATE: December 08, 1999



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

P. R. Grant

**P. R. GRANT
Certifying Officer**

EXPRESS MAIL CERTIFICATE (37 CFR 1.10)

Label No. EL327802701US

I hereby certify that the attached papers and/or fee is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below as "Express Mail Post Office to Addressee," bearing a Mailing Label Number as set forth above and in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Box Provisional Patent Application, Washington, D.C.

Date Dec. 8, 1999Printed Name SUSAN J. MILTONSignature Susan J. Milton

Date

Printed Name

Signature

COVER SHEET FOR PROVISIONAL PATENT APPLICATION

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT UNDER 37 CFR 1.53(b)(2)

Docket No. CPW 50858/US Type a plus sign (+) +

INVENTOR(s) APPLICANT(s)

<u>COX</u>	<u>TERENCE</u>	
Last Name	First Name	Middle Initial

Residence: 25 Liverton Whin, Saltburn, Cleveland, TS12 1PO, ENGLANDTitle of Invention PETROLEUM ADDITIVE FORMULATIONS

Correspondence Address: Patent and Trademark Administrator
ICI Americas Inc.
Law Department
Concord Plaza
3411 Silverside Road, PO Box 8340
Wilmington, DE 19803-8340

X Specification 12 Number of Pages Small Entity Statement Drawing(s) Number of Sheets Other (Specify)

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT (Check One)

 A check or money order is enclosed to cover the filing feesX The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number 09-0011 Filing Fee Amount(s) \$150

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

X No Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully Submitted,

SIGNATURE John F. DanielsDATE December 8, 1999TYPED OR PRINTED NAME John F. Daniels, IIIREGISTRATION NO. 34,314X Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

JFD:sjm

P&TCOR\kd\50858pro.sam

12/08/99

50150530-120899

JCE:U.S. PTO
60/159630
12/08/99

146 152
175

INVENTOR(s) APPLICANT(s)

GRAINGER NEIL
Last Name First Name Middle Initial
Residence 3 Conwy Grove, Ingley Barwick, Stockton-on-Tees, TS17 5EU, ENGLAND

SCOVELL EDWARD G
Last Name First Name Middle Initial
Residence 27, Skottowe Crescent, Great Ayton, Middlesbrough, TS9 6DS, ENGLAND

008021 02969103

147-183
(100)Petroleum Additive Formulations

This invention relates to petroleum additive formulations and particularly to such formulations in which an active component is dissolved in a carrier fluid and specifically when the carrier fluid is an aromatic acid ester, and to the use of such formulations in the production, processing, including refining, and use of petroleum.

Additives are often used in petroleum to provide specific effects during processing or to provide particular properties in the petroleum. Commonly additives are formulated as solutions in a suitable carrier fluid, which is commonly heavy aromatic naphtha (HAN - a mixture of mainly C₉ and C₁₀ aromatic hydrocarbons - predominantly trimethyl benzenes, diethyl benzenes and dimethyl ethyl benzenes). HAN is a very effective solvent and is readily and widely available. Environmental considerations are leading to pressure to reduce the proportion of volatile aromatic compounds used in industrial applications, but to date no satisfactory substitute for HAN has been found.

The present invention is based on the discovery that certain esters of aromatic carboxylic acids, particularly benzoic acid, are very effective solvents and are environmentally much less objectionable than HAN.

The present invention accordingly provides a petroleum additive formulation which includes at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula(I):



where

- R^1 is a C₁ to C₁₀ alkyl group, particularly a C₁ to C₈ alkyl group, more particularly a C₃ to C₈ branched alkyl group;
- AO is an alkyleneoxy group, particularly an ethyleneoxy or a propyleneoxy group, and may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;
- n is 0 or from 1 to 100 desirably 0
- m is 0, 1 or 2, desirably 0; and
- Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups $(R^2)_p$, where each R^2 is independently a C₁ to C₄ alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2, desirably 0

The invention includes a method of treating a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula(I) as defined above, is introduced into the product stream. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for

148 154
128

petroleum additives. As is discussed below desirably the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

In particular the petroleum additive is at least one demulsification agent and/or at least one descaling agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive, particularly at least one wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent. Accordingly the invention includes a petroleum additive formulation including one or more of at least one demulsification agent and/or at least one descaling agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive, particularly a wax pour point depressant and/or at least one at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula(I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. Further, the invention includes a method of treating a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which one or more of at least one demulsification agent and/or at least one descaling agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula(I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate, is introduced into the product stream.

Desirably in the compound of the formula (I) used in the invention R^1 is a C_1 to C_8 alkyl group, and is desirably branched e.g. it is an *iso*-propyl (prop-2-yl), *sec*-butyl (but-2-yl), *iso*-butyl (2-methyl-prop1-yl) and/or *tert*-butyl group, to reduce the ease with which the ester can be hydrolysed. Esters with secondary alcohols are particularly useful in this regard and R^1 is thus especially a C_3 to C_8 secondary alkyl group and very desirably an *iso*-propyl group. Although the carboxylic acid used in the ester can be a dihydrocinnamic acid or a phenylacetic acid, it is very desirably a benzoic acid i.e. desirably m is 0. Similarly although the phenyl ring of the acid may be substituted, it is desirable that it is unsubstituted i.e. desirably p is 0.

The esters used in the invention may include a (poly)alkyleneoxy chain $(AO)_n$ in formula (I), between the carboxyl group and the group R^1 . When present the (poly)alkyleneoxy chain is desirably a (poly)ethyleneoxy a (poly)propyleneoxy chain or a chain including both ethyleneoxy and propyleneoxy residues. Generally, it is desirably not to include such a chain in the ester i.e. desirably n is 0.

A particularly useful ester is *iso*-propyl benzoate and the invention specifically includes a petroleum additive formulation particularly a formulation of at least one of the additives set out above, in which at least one petroleum additive is dissolved in *iso*-propyl benzoate as a carrier fluid. *iso*-propyl benzoate has a combination of properties that make it exceptionally useful in the carrier fluid role. As a pure material, it has a wide liquid range having a high boiling point (BP ca219°C) and

50159630 = 120899

149 48
151

remaining fluid at temperatures below normally expected environmental temperatures (pour point $< -60^{\circ}\text{C}$); it has a flash point (ca 80°C) so that it is classified as non-flammable and under normal use conditions it has a low vapour pressure; it has a density similar to that of water (1.008kg.l^{-1} at 25°C) and a low viscosity (2.32 cSt at 25°C ; measured by the U tube method, equivalent to 2.34mPa.s).

Desirably the carrier fluid used in formulations of the invention is wholly of one or more compounds of the formula (I). However, if desired other solvents or carrier fluids may be used in admixture. Examples of other such fluids include propylene tetramer and ethyl lactate. Although HAN can be included it is unlikely that HAN or other carrier fluid or solvent including a substantial proportion of aromatic hydrocarbons will be used as a major component of any such mixed carrier fluid, because of its adverse environmental impact. When mixtures are used, compounds of the formula (I) will usually be present in at least 40%, more usually at least 50%, desirably at least 60%, and particularly at least 75%, by weight of the total carrier fluid used. When present, other carrier fluid components or solvents will desirably be used at level of from 1 to 40%, more desirably 2 to 25, and particularly 5 to 15% by weight of the total carrier fluid used.

As is briefly indicated above a wide range of additives may be included in the formulations of the invention. The prime function of the additive is to provide the particular activity desired in the formulation in practical use. Examples of additives that can be used in formulations of this invention are discussed in more detail below

Emulsions are produced during petroleum production when mixtures of petroleum and aqueous phases are subjected to high shear. Generally, these emulsions are water in oil emulsions with the water droplets stabilised by naturally occurring interfacially active materials such as asphaltenes, naphthenic acids and porphyrins. The presence of these materials creates a resistance to coalescence, which makes separation of the petroleum and aqueous phases more difficult. It is, thus, desirable to break these emulsions and commonly chemicals called demulsifiers or emulsion breakers are added to promote emulsion breaking.

It is desirable and often necessary to demulsify (and deacid) crude oils at the production site for the following technical reasons:

- demulsification gives a product with a lower viscosity which is therefore easier to transport;
- water removal which is beneficial because of the resultant energy saving; and
- reduction in the amount of corrosive materials in contact with production equipment.

In addition demulsification has the economic benefits.

- purchase specification limit on basic sediment and water value of crude petroleum and
- a high level of water in crude petroleum is penalised by lower price

Demulsifiers are usually solutions of surfactant materials in a carrier fluid

CPW 80858-120899

150
132

The invention accordingly includes a petroleum additive formulation which includes at least one demulsifier additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula(I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

The invention further includes a method of demulsifying a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one demulsifier additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula(I), as defined above, is introduced into the product stream, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

The invention also includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for demulsifier additives, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

Typical demulsifier materials have surfactant properties and examples include alkyl phenol formaldehyde resin alkoxylates and EO/PO, block or random, co-polymers, which usually have molecular weights of from 1000 to 5000; post reacted EO/PO block co-polymers, particularly post reacted with isocyanate materials such as MDI [4,4'-methylenebis(phenylisocyanate)] and polyamine, particularly alkylene, especially ethylene, diamine, alkoxylates, which usually have molecular weights of from 10000 to 100000; and polyol, particularly glycerol, alkoxylates, which can have a wide range of molecular weights from 1000 to 20000 or higher. Demulsifiers with molecular weights less than 5000, typically effect demulsification by enhancing the rate of coalescence of the water droplets and demulsifiers with molecular weights greater than 5000, typically effect demulsification by enhancing flocculation of water droplets, particularly fine water droplets. It is common to use combinations of two or more e.g. up to seven demulsifiers to suit particular conditions in an oil stream, e.g. combinations of coalescence and flocculation enhancing agents.

The concentration of demulsifier components in the carrier fluid, or solvent, is typically from 10 to 90%, more usually from 15 to 85%, particularly from 25 to 80% by weight of the total formulation. Correspondingly, demulsifier formulations of the invention will typically include from 90 to 10%, more usually from 85 to 15%, particularly from 75 to 20% of the carrier fluid by weight of the total formulation. In use the amount of demulsifier included in an oil stream is typically from 1 to 500ppm, particularly from 5 to 150ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the demulsifier formulation to the oil stream will typically be from 5 to 1000 ppm, particularly from 10 to 300ppm, by weight of the total formulation.

In handling oil streams, it is well known that corrosion can be highly damaging, particularly in refinery operations, where corrosion is the largest single contributor to refinery maintenance cost. One source of corrosion problems is the water soluble inorganic salts naturally present in crude oils.

151
135

These contaminants include chlorides of calcium, magnesium and sodium. At furnace temperatures calcium and magnesium chlorides can be hydrolysed to give hydrogen chloride gas, which, in the presence of residual water and stripping steam, can produce a highly corrosive medium. Desalters are used to remove most of such salts, usually along with surplus water and solids, usually before the crude oil is pre-heated prior to vaporisation in the furnace. Typically, crude petroleum is desalted by water washing followed by dehydration, commonly enhanced by thermal, electrical and/or chemical treatment.

Thus, the invention includes a petroleum additive formulation which includes at least one desalting additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula(I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes iso-propyl benzoate. The invention further includes a method of desalting a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one desalting additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula(I), as defined above, is introduced into the product stream, in particular where the carrier fluid is or includes iso-propyl benzoate. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for desalting additives, in particular where the carrier fluid is or includes iso-propyl benzoate.

Desalting chemicals are used to improve and or speed up the separation of the oil and aqueous phases. Typically, desalting chemicals are the same as or similar to demulsifiers and the description of demulsifiers and demulsifier formulations, including the concentrations of the materials used in formulations above also applies to desalters. The amount of desalters added to petroleum streams is typically somewhat lower than is used for demulsification, because the addition of water to dissolve potentially corrosive salts gives rise to emulsions that are usually more easily broken. In use, the amount of desalting agents added to an oil stream is typically from 1 to 300ppm, particularly from 2 to 100ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the demulsifier formulation to the oil stream will typically be from 2 to 500 ppm, particularly from 2 to 200ppm, by weight of the total formulation.

Another sources of corrosion, particularly in oilfield and refinery operations, is water and impurities in it, present in the oil. The concentration of such impurities varies widely e.g. from parts per billion or as high as 30 to 40% by weight of the water. The four main groups of materials that are major contributors to corrosion are: inorganic salts, acid gases, oxygen and bacteria. Corrosion inhibitors are added to the petroleum stream as solutions in a carrier fluid to reduce or eliminate corrosion.

Accordingly, the invention includes a petroleum additive formulation which includes at least one corrosion inhibitor dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula(I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes iso-propyl benzoate. The invention

5016668-120888

Corrosion inhibitors used in petroleum processing are commonly either film forming additives or neutralizing additives. Film forming corrosion inhibitors are generally organic materials, which absorb or adsorb onto metal surfaces to form a coating that insulates the metal from the corrosive fluids. Generally, the inhibitor film forms a hydrophobic layer on the metal surface that prevents water from contacting the metal sufficiently for corrosion reactions to proceed. Although the coatings generated are not usually coherent self supporting films, the term "film forming" for corrosion inhibitors is widely used in this art and is used herein to describe such corrosion inhibitors. Examples of film forming corrosion inhibitors that can be used in this invention include: dimer/trimer fatty acids, phosphate esters, complex fatty amides and, particularly used in refineries, imidazolines. Neutralizing agents can act as corrosion inhibitors by neutralizing acidic materials that would otherwise be corrosive. Examples include amines, particularly alkanolamines such as dimethylaminoethanol.

In use the amount of corrosion inhibitor included in an oil stream is typically from 0.5 to 50ppm, more usually from 1 to 25ppm, particularly from 1 to 15ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the corrosion inhibitor formulation to the oil stream will typically be from 1 to 100ppm, more usually from 1 to 50ppm, particularly from 1 to 30 ppm by weight of the total formulation.

Middle distillate fuels (diesel fuel) are complex mixtures of hydrocarbon molecules including normal (straight chain) paraffins with carbon chains mainly from C_{10} to C_{25} but possibly with some

—

和

和

—

Exemplo 1

Example 2

Example 3

Example 4

Example 5

A fluid corrosion inhibitor formulation was made up from 70 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 30 parts by weight dimer acid film forming corrosion inhibitor. The fluid was a clear one phase stable liquid.

Example 6

A fluid corrosion inhibitor formulation was made up from 70 parts by weight iso-propyl benzoate and 30 parts by weight complex amide film forming corrosion inhibitor. The fluid was a clear one phase stable liquid.

155
127**Example 7**

A fluid refinery neutralising corrosion inhibitor formulation was made up from 60 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 40 parts by weight dimethylaminoethanol neutralising agent corrosion inhibitor. The fluid was a clear one phase, stable liquid.

Example 8

A fluid refinery corrosion inhibitor formulation was made up from 60 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 40 parts by weight of an imidazoline corrosion inhibitor. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 9

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 90 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 10 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 10

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 40 parts by weight *iso*-propyl benzoate and 60 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a hazy one phase, stable liquid.

Example 11

Demulsifier test formulations were made up by dissolving one of each of the demulsifiers agents:

- D1 C9 phenol formaldehyde resin alkoxylate (MW ca. 5400)
- D2 C5 phenol formaldehyde resin ethoxylate (MW ca. 1800)
- D3 EP-PO copolymer post reacted with MDI (MW ca. 18000)

In a carrier fluid at a concentration of 50% by weight. Examples 11.1 to 11.3 of the invention were made up using *iso*-propyl benzoate as the carrier fluid and comparative Examples 11.C1 to 11.C3 were made up using HAN as the carrier fluid. The demulsifier formulations were tested for their effect on a water in oil emulsion crude petroleum stream. Samples were taken immediately at the production wellhead on three successive days. The water content of the stream varied from 40 to 60%w/w. The samples were tested by placing 100ml emulsion in a graduated bottle adding the test demulsifier formulation at a dose of 50ppm of active demulsifier, shaking the bottles (50x) to ensure good mixing of the demulsifier and holding the samples in a thermostat bath at 28°C (the temperature of the crude oil stream) for 60minutes. At the end of this time the extent of breaking of the emulsion was measured by the amount of water separated as a distinct phase and the result expressed as the percentage water separation based on the water content of the emulsion. Results are given as the average and standard deviation of the samples taken over the three days.

50159530.120899

156
152
130

The formulations and testing results are set out in the Table below
Table

Ex No	Demulsifier		Water separation	
	type	concn (ppm)	Av (%)	SD
11.C1	D1	50	57	12.4
11.C2	D2	50	48	9.0
11.C3	D3	50	62	7.1
11.1	D1	50	57	11.7
11.2	D2	50	52	9.4
11.3	D3	50	68	7.5

668027-0E969T09

157 168
128

Claims

- 1 A petroleum additive formulation which includes at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula(I):



where

R^1 is a C_1 to C_{10} alkyl group

AO is an alkyleneoxy group which may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;

n 0 or from 1 to 100;

m is 0, 1 or 2; and

Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups $(R^2)_p$; where

each R^2 is independently a C_1 to C_4 alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2

- 2 A formulation as claimed in claim 1 wherein R^1 is a C_1 to C_9 alkyl group.
- 3 A formulation as claimed in claim 2 wherein R^1 is a C_3 to C_9 branched alkyl group.
- 4 A formulation as claimed in 1 wherein n is 0, m is 0 and p is 0.
- 5 A formulation as claimed in claim 1 wherein the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.
- 6 A formulation as claimed in claim 1 wherein the at least one petroleum additive includes at least one demulsification agent and/or at least one descaling agent and/or at least one corrosion inhibitor and/or at least one fuel additive.
- 7 A formulation as claimed in claim 1 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 8 A method of treating a product stream including petroleum or a petroleum derivative, in which at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula(I), as defined in claim 1, is introduced into the product stream.
- 9 A method as claimed in claim 8 wherein the petroleum additive is one or more of at least one demulsification agent and/or at least one descaling agent; and/or at least one corrosion inhibitor; and/or at least one fuel additive.

008021-0896103

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 01/ 063 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia.

Se traduce el Certificado de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos No. 60/189,630 y la correspondiente Carátula de Solicitud de Patente Provisional, escritos en inglés.

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODOS A QUIENES ESTOS PRESENTES LLEGAREN:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

Enero 18 de 2001

POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE ADJUNTA SE ENCUENTRA UNA COPIA FIEL DE LOS ARCHIVOS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA DE AQUELLOS PAPELES DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA ABAJO Y QUE CUMPLIERON CON LOS REQUISITOS PARA QUE SE LES OTORGARA UNA FECHA DE SOLICITUD BAJO EL CÓDIGO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA TÍTULO 35 SECCIÓN 111.

TRADUCCION OFICIAL No. 01/063
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCCION OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

167
160
H

NÚMERO DE SOLICITUD: 60169,630

FECHA DE SOLICITUD: Diciembre 8, 1999

Por autoridad del

COMISARIO DE PATENTES Y MARCAS

(Firmado.) P.R. GRANT

Funcionario que Certifica

(SELLO DE OBLEA DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)

(En las siguientes hojas, sello a tinta: 60169630.120899)

CERTIFICADO DE ENVÍO POR "CORREO EXPRESO" (37 CFR 1.10)

Etiqueta No. EL327802701US

Por el presente certifico que los documentos adjuntos/derechos se deposita en
el Servicio Postal de los Estados Unidos en la fecha indicada abajo como
"Correo Expreso a la Oficina Postal del Destinatario" con una etiqueta de correo
expreso como se indica arriba y en un sobre dirigido al Comisario Asistente para
Marcas, Casilla de Solicitudes de Patentes Provisionales, Washington D.C.
20231.

<u>Diciembre 8, 1999</u>	<u>SUSAN J. MIXON</u>	<u>(Firmado) Susan J. Mixon</u>
Fecha	Nombre en letra de imprenta	Firma

(Al margen izquierdo: código de barras jc690 Oficina de Patentes y Marcas de
los Estados Unidos, 12/8/99)

(Al margen derecho: código de barras jc690 Oficina de Patentes y Marcas de los

TRADUCCION OFICIAL No. C/1065
JUAN PABLO PIEDRAHITA ACOSTA
TRADUCCION OFICIAL
C/1065
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

~~168~~
161
~~168~~

CARÁTULA PARA SOLICITUD DE PATENTE PROVISIONAL

Esta es una petición de registro de SOLICITUD DE PATENTE PROVISIONAL
bajo 37CFR 1.53(b)(2), Expediente No. CPW 50858/US . Escriba un signo
"mas" (+) +

INVENTORE(es) SOLICITANTE(s)

COX TERRENCE (en blanco)

Apellido	Primer Nombre	Segundo Nombre
----------	---------------	----------------

Residencia: 25 Liverton Whin, Saltburn, Cleveland, TS12 1PO, Inglaterra

Nombre de la invención: FORMULACIONES DE ADITIVOS PARA
PETRÓLEO.

Dirección para correspondencia: **Administrador para Patentes y Marcas**

ICI Americas Inc.

Departamento Legal

Concord Plaza

3411 Silverside Road, PO Box 8340

Wilmington, DE 19803-8340

X Especificación 12 Número de Páginas Declaración de Entidad Pequeña

___ Dibujo(s) ___ Número de Hojas ___ Otros (Especifique)

MÉTODO DE PAGO PARA LOS DERECHOS DE PRESENTACIÓN DE ESTA

SOLICITUD DE PATENTE PROVISIONAL (Marque Uno)

162 169
145

(en blanco) se adjunta cheque o giro bancario para cubrir los derechos de presentación

X Por el presente el Comisario está autorizado para cargar los derechos de presentación t acreditar a la cuenta de Depósito Número 09-0011

Monto(s) de Presentación de Derechos \$150

La invención se hizo por una agencia del Gobierno de los Estados Unidos o bajo un contrato con una agencia del Gobierno de los Estados Unidos.

X No

(en blanco) Si el nombre de la agencia del Gobierno de los Estados Unidos y el número de contrato con el Gobierno son: (en blanco)

Respetuosamente Presentado

FIRMA (Firmado)

NOMBRE EN LETRA IMPRENTA O ESCRITO A MÁQUINA John F. Daniels

FECHA Diciembre 8, 1992

NO. DE REGISTRO 34.314

(X) Se menciona inventores adicionales en hojas separadas numeradas adjuntas al presente.

JFD:sjm

P&TCOR\jms\50858pro.sam

INVENTOR (ES) SOLICITANTE (S)

GRAINGER NEIL (en blanco)

Apellido

Primer Nombre

Inicial Intermedia

163 40
246

Residencia: 3 Conwy Grove, Ingleby Barwick, Stockton on Tees, TS17 5EU,

Inglaterra

SCOVELL EDWARD G.

Apellido

Primer Nombre

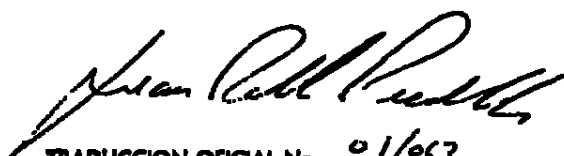
Inicial Intermedia

Residencia: 27 Skottowe Crescent, Great Ayton, Middlesbrough, TS9 6DS,

Inglaterra

ES TRADUCCIÓN FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos
de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Febrero 22 de 2001.



TRADUCCION OFICIAL No. 01/063
JUAN PABLO PIEDRAHÍTA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Traducción Documento de Prioridad US 60/169.630

FORMULACIONES ADITIVAS PARA PETROLEO

Esta invención se refiere a formulaciones aditivas para petróleo y, en particular, a dichas formulaciones en donde un componente activo está disuelto en un fluido portador y en donde, concretamente, el fluido portador es un éster de ácido aromático, y al uso de tales formulaciones en la producción, procesado, incluyendo el refino, y uso de petróleo.

Se suelen utilizar aditivos en el petróleo para proporcionar efectos concretos durante el procesado o para dar lugar a propiedades particulares en el petróleo. Normalmente, los aditivos se formulan como soluciones en un fluido portador adecuado, el cual es habitualmente nafta aromática pesada (HAN- una mezcla de hidrocarburos aromáticos principalmente C₉ y C₁₀ - predominantemente trimetilbencenos, dietilbencenos y dimetiletilbencenos). La HAN es un disolvente muy eficaz que es fácil y ampliamente disponible. Las consideraciones respecto al medio ambiente están conduciendo a la obligación de reducir la proporción de compuestos aromáticos volátiles usados en aplicaciones industriales, pero hasta la fecha no se ha encontrado ningún sustituto satisfactorio para la HAN.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzoico, son disolventes muy eficaces y, desde el punto de vista medioambiental, son mucho menos objetables que la HAN.

La presente invención proporciona, por tanto, una formulación aditiva para petróleo que incluye al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁ a C₆ y más particularmente un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅;
- AO** es un grupo alquilenoxi, en particular un grupo etilenoxi o propilenoxi, y puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;

122
165
170

-3-

- n** es 0 o es de 1 a 100, convenientemente 0;
- m** es 0, 1 o 2, convenientemente 0; y
- Ph** es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos (R^2), en donde cada R^2 es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C_1 a C_4 y **p** es 0, 1 o 2, convenientemente 0.

La invención incluye un método de tratamiento de una corriente de producto, incluyendo petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente. La invención incluye además el uso de compuestos de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos de petróleo. Como se expondrá a continuación, convenientemente el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

En particular, el aditivo para petróleo consiste en al menos un agente demulsionante y/o al menos un agente desalificante; y/o al menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras y/o al menos un agente desenturbador. En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante; y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un método de tratamiento de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante; y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión; y/o al menos un aditivo para combustibles, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

173
166
H20

-4-

Convenientemente, en el compuesto de fórmula (I) usado en la invención, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 y adecuadamente está ramificado, por ejemplo, es un grupo iso-propilo (prop-2-ilo), sec-butilo (but-2-ilo), iso-butilo (2-metil-prop-1-ilo) y/o tero-butilo, para reducir la facilidad con la cual puede ser hidrolizado el éster. A este respecto, son particularmente útiles los ésteres con alcoholes secundarios y, de este modo, R^1 es especialmente un grupo alquilo secundario C_3 a C_5 y muy adecuadamente un grupo iso-propilo. Aunque el ácido carboxílico usado en el éster puede ser un ácido dihidrocínámico o un ácido fenilacético, muy convenientemente es un ácido benzoico, es decir, deseablemente m es 0. De manera similar, aunque el anillo fenilo del ácido puede estar sustituido, es conveniente que esté insustituido, es decir, deseablemente p es 0.

Los ésteres usados en la invención pueden incluir una cadena (poli)alquilenoxi (AO), en la fórmula (I) entre el grupo carboxilo y el grupo R^1 . Cuando está presente, la cadena (poli)alquilenoxi es adecuadamente una cadena (poli)etilenoxi, una cadena (poli)propilenoxi o una cadena que incluye ambos residuos etilenoxi y propilenoxi. En general, convenientemente no se incluye dicha cadena en el éster, es decir, deseablemente n es 0.

Un éster particularmente útil es el benzoato de iso-propilo y, concretamente, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo, en particular una formulación de por lo menos uno de los aditivos indicados anteriormente, en donde al menos un aditivo de petróleo está disuelto en benzoato de iso-propilo como fluido portador. El benzoato de iso-propilo presenta una combinación de propiedades que hacen que el mismo sea excepcionalmente útil en su papel como fluido portador. Como un material puro, presenta una amplia gama de licuidez que tiene un alto punto de ebullición (PE alrededor de 219°C) y que permanece fluido a temperaturas por debajo de las temperaturas medioambientales normalmente esperadas (temperatura de fluidez crítica $<-60^\circ\text{C}$); tiene una temperatura de inflamabilidad (alrededor de 99°C) de manera que es clasificado como no inflamable y, bajo condiciones de uso normales, tiene una baja presión de vapor; tiene una densidad similar a la del agua ($1,008\text{ kg.l}^{-1}$ a 25°C); y una baja densidad ($2,32\text{ cSt}$ a 25°C ; medida por el método del tubo U, equivalente a $2,34\text{ mPa.s}$).

162
150

-5-

Convenientemente, el fluido portador usado en las formulaciones de la invención consiste totalmente en uno o más compuestos de fórmula (I). Sin embargo, si se desea, se pueden emplear, en mezcla, otros disolventes o fluidos portadores. Ejemplos de tales otros fluidos incluyen propileno tetrámero y acetato de etilo. Aunque se puede incluir HAN, es improbable que HAN u otro fluido portador o disolvente que incluya una proporción sustancial de hidrocarburos aromáticos se utilice como principal componente de dicho fluido portador mezclado, debido a su impacto adverso sobre el medio ambiente. Cuando se emplean mezclas, los compuestos de fórmula (I) estarán presentes normalmente en una cantidad de por lo menos 40%, más generalmente de por lo menos 50%, convenientemente de por lo menos 60% y en particular de por lo menos 75%, en peso del fluido portador total usado. Cuando estén presentes, los otros componentes o disolventes del fluido portador se emplearán convenientemente a un nivel de 1 a 40%, más deseablemente de 2 a 25% y en particular de 5 a 15% en peso del fluido portador total usado.

Como se ha indicado de pasada anteriormente, en las formulaciones de la invención se pueden incluir una gama de aditivos. La función principal del aditivo es la de proporcionar la actividad particular deseada en la formulación durante su uso en la práctica. Ejemplos de aditivos que pueden ser usados en las formulaciones de la invención se exponen con mayor detalle más adelante.

Durante la producción de petróleo se producen emulsiones cuando mezclas de fases de petróleo y fases acuosas se someten a un elevado esfuerzo cortante. En general, estas emulsiones son emulsiones de agua en petróleo en donde las gotitas de agua son estabilizadas por materiales interfacialmente activos de origen natural tales como asfaltenos, ácidos nafténicos y porfirinas. La presencia de estos materiales crea una resistencia a la coalescencia, lo cual hace más difícil la separación de las fases de petróleo y fases acuosas. De este modo, es conveniente romper estas emulsiones y, para promover la rotura de las emulsiones, se añaden normalmente productos químicos llamados demulsionantes o rompedores de emulsiones.

Es deseable y con frecuencia necesario demulsionar (y desalificar) petróleos crudos en el punto de producción por las siguientes razones técnicas:

162 175
15X

-6-

- la demulsificación proporciona un producto con una viscosidad más baja y que, por tanto, es más fácil de transportar;
- separación de agua lo cual es beneficioso como consecuencia del ahorro de energía resultante; y
- reducción en la cantidad de materiales corrosivos en contacto con la instalación de producción.

Por otro lado, la demulsificación presenta las ventajas económicas:

- límite de las condiciones de compra respecto al valor de sedimento básico y agua del petróleo crudo; y
- un alto nivel de agua en el petróleo crudo está penalizado por un precio más bajo.

Los demulsionantes son normalmente soluciones de materiales surfactantes en un fluido portador.

La invención incluye, por tanto, una formulación aditiva para petróleo, que incluye al menos un aditivo demulsionante disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye además un método para demulsionar una corriente de producto, incluyendo petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo demulsionante disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye también el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos demulsionantes en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los materiales demulsionantes habituales tienen propiedades surfactantes y ejemplos de los mismos incluyen alcoxilatos de resinas de alquilfenol/formaldehído y copolímeros de EO/PO, en bloque o al azar, que normalmente tienen pesos moleculares de 1000 a 5000; copolímeros en bloque de EO/PO reaccionados posteriormente, en

169 176
152

-7-

particular reaccionados posteriormente con materiales de isocianatos tal como MDI [4,4'-metilenbis(fenilisocianato)], y alcoxilatos de poliaminas, en particular de alquilendiaminas, especialmente de etilendiamina, que normalmente tienen pesos moleculares de 10000 a 100000; y alcoxilatos de polioleas, en particular de glicerol, que pueden tener una amplia gama de pesos moleculares del orden de 1000 a 20000 o mayores. Los demulsionantes con pesos moleculares por debajo de 5000 efectúan habitualmente la demulsificación aumentando la velocidad de coalescencia de las gotitas de agua y los demulsionantes con pesos moleculares por encima de 5000 efectúan normalmente la demulsificación aumentando la floculación de las gotitas de agua, en particular de las gotitas finas de agua. Es común utilizar combinaciones de dos o más, por ejemplo hasta siete, demulsionantes, para ajustarse a las condiciones particulares existentes en una corriente de petróleo, por ejemplo, combinaciones de agentes realizadores de la coalescencia y de la floculación.

La concentración de los componentes demulsionantes en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 10 a 90%, más generalmente de 15 a 85%, en particular de 25 a 80% en peso de la formulación total. De manera correspondiente, las formulaciones demulsionantes de la invención incluyen habitualmente de 90 a 10%, más generalmente de 85 a 15%, en particular de 75 a 20% del fluido portador en peso de la formulación total. En la práctica, la cantidad de demulsionante incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 1 a 500 ppm, en particular de 5 a 150 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será habitualmente de 5 a 1000 ppm, en particular de 10 a 300 ppm, en peso de la formulación total.

En la manipulación de corrientes de petróleo, es bien conocido que la corrosión puede ser altamente perjudicial, particularmente en operaciones de refinería, siendo realmente la corrosión por sí sola la de mayor contribución al coste de mantenimiento de la refinería. Una fuente de los problemas de corrosión reside en las sales inorgánicas solubles en agua presentes de forma natural en los petróleos crudos. Estos contaminantes incluyen cloruros de calcio, magnesio y sodio. A las temperaturas del horno, los cloruros de calcio y magnesio se pueden hidrolizar para proporcionar

170 124
150

-8-

cloruro de hidrógeno gaseoso el cual, en presencia de agua residual y vapor de agua de la destilación primaria, puede producir un medio altamente corrosivo. Los desalificantes se emplean para separar la mayor parte de tales sales, normalmente junto con el exceso de agua y sólidos, generalmente antes de que el petróleo crudo se pre-caliente con anterioridad a la vaporización en el horno. Habitualmente, el petróleo crudo es desalificado mediante lavado con agua seguido por deshidratación, generalmente realizada mediante tratamiento térmico, eléctrico y/o químico.

De este modo, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

La invención incluye además un método de desalificación de una corriente de producto que incluye petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo desalificador disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de los compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos desalificadores, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los productos químicos desalificadores se emplean para mejorar y/o acelerar la separación de las fases de petróleo y de agua. Habitualmente, los productos químicos desalificadores son iguales o similares a los demulsionantes y a los desalificantes se aplica igualmente la descripción anterior efectuada en relación a los demulsionantes y formulaciones demulsionantes, incluyendo las concentraciones de los materiales usados en las formulaciones. La cantidad de desalificantes añadidos a las corrientes de petróleo es habitualmente algo más baja que la empleada para la demulsificación, debido a que la adición de agua para disolver sales potencialmente corrosivas da lugar a emulsiones que generalmente son más fáciles de romper. En la práctica, la cantidad de agentes desalificantes añadidos a una corriente de petróleo es

171/128
Eck

-9-

habitualmente de 1 a 300 ppm, en particular de 2 a 100 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación demulsionante a la corriente de petróleo será normalmente de 2 a 500 ppm, en particular de 2 a 200 ppm, en peso de la formulación total.

Otras fuentes de corrosión, particularmente en operaciones en yacimientos de petróleo y en refinerías, reside en el agua e impurezas de la misma presentes en el petróleo. La concentración de tales impurezas varía ampliamente, por ejemplo, desde partes por billón o tan elevadas como de 30 a 40% en peso del agua. Los cuatro grupos principales de materiales que son los mayores contribuyentes de la corrosión son: sales inorgánicas, gases ácidos, oxígeno y bacterias. Los inhibidores de la corrosión se añaden a la corriente de petróleo como soluciones en un fluido portador para reducir o eliminar la corrosión.

Por tanto, la invención incluye una formulación aditiva para petróleo que comprende al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de una corriente de producto que comprende petróleo o un derivado del mismo, en donde se introduce, en la corriente de producto, al menos un inhibidor de la corrosión disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye también el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para inhibidores de la corrosión, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los inhibidores de la corrosión usados en el procesado de petróleo son normalmente aditivos formadores de película o bien aditivos neutralizadores. Los inhibidores de la corrosión formadores de película son en general materiales orgánicos que se absorben o se adsorben sobre superficies metálicas para formar un revestimiento que aísla al metal de los fluidos corrosivos. Generalmente, la película de inhibidor forma una capa hidrófoba sobre la superficie metálica que impide que el agua entre en contacto

con el metal de manera suficiente como para que surjan reacciones de corrosión. Si bien los revestimientos generados no son normalmente películas autoestables coherentes, el término "formador de película" para los inhibidores de la corrosión se emplea ampliamente en esta técnica y se usa aquí para describir tales inhibidores de la corrosión. Ejemplos de inhibidores de la corrosión formadores de película que pueden ser usados en esta invención incluyen: ácidos grasos dímeros/trímeros, ésteres de fosfatos, amidas grasas complejas y, usadas particularmente en refinerías, las imidazolinas. Los agentes neutralizantes pueden actuar como inhibidores de la corrosión por neutralización de los materiales ácidos que de otro modo serían corrosivos. Ejemplos incluyen aminas, en particular alcanolaminas tales como dimetilaminoetanol.

La concentración del inhibidor o inhibidores de la corrosión, formadores de película y/o neutralizantes, en el fluido portador, o disolvente, es normalmente de 60 a 99%, más generalmente de 70 a 90%, en particular de 75 a 85% en peso de la formulación total. Dichas formulaciones inhibidoras de la corrosión incluirán habitualmente de 40 a 1%, más generalmente de 30 a 10%, en particular de 25 a 15% del fluido portador en peso de la formulación total.

En la práctica, la cantidad de inhibidor de la corrosión incluido en una corriente de petróleo es habitualmente de 0,5 a 50 ppm, más generalmente de 1 a 25 ppm, en particular de 1 a 15 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición de la formulación inhibidora de la corrosión a la corriente de petróleo será habitualmente de 1 a 100 ppm, más generalmente de 1 a 50 ppm, en particular de 1 a 30 ppm en peso de la formulación total.

Los aditivos para combustibles son materiales añadidos a materiales combustibles de petróleo, por ejemplo, combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, para proporcionar efectos particulares tales como desparafinado y desenturbado.

Los combustibles de destilados intermedios (combustible diesel) son mezclas complejas de moléculas hidrocarbonadas que incluyen parafinas normales (cadena lineal) con cadenas carbonadas que oscilan principalmente entre C_9 y C_{28} , pero posiblemente con algunos compuestos hasta C_{36} . A bajas temperaturas, las parafinas más

pesadas (cadena más larga) tienden a precipitar cristales céreos, habitualmente como placas romboides, planas, finas, y con el descenso a temperaturas muy bajas dichos cristales pueden crecer a una dimensión transversal de 0,5 a 1 mm. Dichos cristales céreos pueden causar directamente el bloqueo del filtro de combustible e indirectamente los cristales céreos pueden formar una estructura gelificada en el combustible dando lugar a que el combustible líquido quede atrapado entre cristales céreos entrelazados, de manera que una cantidad tan pequeña como 0,5 a 1% de cera precipitada puede causar la solidificación del combustible, bloqueando así las líneas de combustible, etc. Para inhibir o prevenir la precipitación de ceras, al combustible se añaden normalmente depresores de la temperatura de fluidez crítica de la cera de parafina. Dichos aditivos se presentan normalmente como soluciones en un fluido portador. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de polimetacrilato de alquilo.

Los combustibles tales como combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, pueden contener cantidades menores de agua o material acuoso que se separa durante y/o después de la producción, llegando a ser visibles incluso cantidades pequeñas de agua en forma de una turbidez en el combustible. Para eliminar la turbidez, se añaden agentes desenturbidores, probablemente mediante solubilización o microemulsificación del material acuoso para proporcionar un combustible transparente, estable. Los agentes desenturbidores son químicamente similares en general o los mismos que los demulsionantes (véase anteriormente).

En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles que comprende al menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbidor, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un combustible a base de petróleo que comprende una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un

174 181
157

-12-

agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de un combustible a base de petróleo, en donde se introduce, en el combustible, al menos un aditivo para el combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos de combustibles, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Cuando el aditivo del combustible es un depresor de la temperatura de fluidez crítica, la concentración en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 1 a 99%, en particular de 5 a 50% en peso de la formulación total y las formulaciones incluirán generalmente de 99 a 1%, en particular de 50 a 5% del fluido portador en peso de la formulación total. La cantidad de depresor de la temperatura de fluidez crítica incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 5.000 ppm, en particular de 5 a 2.500 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición al combustible de petróleo de la formulación depresora de la temperatura de fluidez crítica será generalmente de 5 a 10.000 ppm, en particular de 10 a 5.000 ppm, en peso del combustible de petróleo total.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 20 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 80 partes en peso de una mezcla de alcoxiatos de resina de alquil (principalmente alquilo C₃, C₈ y C₉) fenol-formaldehído. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbado de combustibles.

Ejemplo 2

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 60 partes en peso de

125 182
150

-13-

benzoato de iso-propilo, 20 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 20 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbado de combustibles.

Ejemplo 3

Se preparó un fluido demulsionante a partir de 29 partes en peso de benzoato de iso-propilo, 54 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 17 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente y puede ser utilizado para aplicaciones de demulsificación, desalificación y/o desenturbado de combustibles.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión a base de éster fosfato formador de película. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión formador de película a base de ácido dímero. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 6

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión a partir de 70 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 30 partes en peso de inhibidor de la corrosión formador de película a base de amida compleja. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 7

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión neutralizante de refinería a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 40 partes en peso de inhibidor de la corrosión neutralizante a base de dimetilaminoetanol. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

176 183
(S)

Ejemplo 8

Se preparó una formulación fluida inhibidora de la corrosión en refinerías a partir de 60 partes en peso de benzoato de iso-propilo y 40 partes en peso de un inhibidor de la corrosión a base de imidazolina. El fluido era un líquido estable, monofásico, transparente.

Ejemplo 9

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 90 partes en peso de benzoato de isopropilo y 10 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 10

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 40 partes en peso de benzoato de isopropilo y 60 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido turbio, monofásico y estable.

Ejemplo 11

Se prepararon formulaciones demulsionantes de ensayo disolviendo cada uno de los agentes demulsionantes:

- D1 alcoxilato de alquil C₉ fenol-formaldehído (PM aprox. 5400)
- D2 etoxilato de alquil C₉ fenol-formaldehído PM aprox. 1800)
- D3 copolímero de EP-PO reaccionado posteriormente con MDI (PM aprox. 18000)

en un fluido portador a una concentración de 50% en peso. Se prepararon los Ejemplos 11.1 a 11.3 de la invención usando benzoato de iso-propilo como fluido portador y se prepararon los Ejemplos comparativos 11.C.1 a 11.C.3 usando HAN como fluido portador. Las formulaciones demulsionantes fueron ensayadas respecto a su efecto sobre una corriente de petróleo crudo en emulsión de agua en petróleo. Se tomaron muestras inmediatamente en la cabeza del pozo de producción durante tres días sucesivos. El contenido en agua de la corriente variaba entre 40 y 60% p/p. Las muestras fueron ensayadas colocando 100 ml de emulsión en un frasco graduado, añadiendo la

177 184
160

formulación demulsionante de ensayo a una dosis de 50 ppm de demulsionante activo, sacudiendo los frascos (50x) para asegurar una buena mezcla del demulsionante y manteniendo las muestras en un baño termostático a 26° C (la temperatura de la corriente de petróleo crudo) durante 60 minutos. Al término de este tiempo, se midió el grado de rotura de la emulsión mediante la cantidad de agua separada como una fase distinta y el resultado se expresó como el porcentaje de separación de agua basado en el contenido en agua de la emulsión. Los resultados se ofrecen como la desviación media y standard de las muestras tomadas durante los tres días. Las formulaciones y los resultados del ensayo se indican en la siguiente Tabla :

Tabla

Ejemplo No.	Demulsionante		Separación de agua	
	Tipo	conc. (ppm)	Media (%)	DS
11.C.1	D1	50	57	12,4
11.C.2	D2	50	46	9,0
11.C.3	D3	50	62	7,1
11.1	D1	50	57	11,7
11.2	D2	50	52	9,4
11.3	D3	50	58	7,5

178
185
NOT

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación aditiva para petróleo, caracterizada porque comprende al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_{10} ;
- AO es un grupo alquilenoxi que puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n es 0 o es de 1 a 100;
- m es 0, 1 o 2; y
- Ph es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos $(R^2)_p$ en donde cada R^2 es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C_1 a C_4 y p es 0, 1 o 2.

2.- Una formulación según la reivindicación 1, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_5 .

3.- Una formulación según la reivindicación 2, caracterizada porque R^1 es un grupo alquilo ramificado C_3 a C_5 .

4.- Una formulación según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque n es 0, m es 0 y p es 0.

5.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

6.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque dicho al menos aditivo para petróleo incluye por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión, y/o al menos un aditivo para combustibles.

7.- Una formulación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

8.- Método de tratamiento de una corriente de producto que incluye

179 128
102

-17-

petróleo o un derivado de petróleo, caracterizado porque se introduce, en la corriente de producto, al menos un aditivo para petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

9.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el aditivo para petróleo consiste en uno o más de por lo menos un agente demulsionante y/o por lo menos un agente desalificante y/o por lo menos un inhibidor de la corrosión y/o por lo menos un aditivo para combustibles.

10.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

11.- Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

12.- Un combustible a base de petróleo, caracterizado porque incluye una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para combustibles disuelto en un fluido portador que incluye un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en la reivindicación 1.

13.- Un combustible según la reivindicación 12, caracterizado porque el aditivo para combustibles es uno o más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador.

14.- Un combustible según la reivindicación 12, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

15.- Un combustible según la reivindicación 12, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

NOTARIAL CERTIFICATE

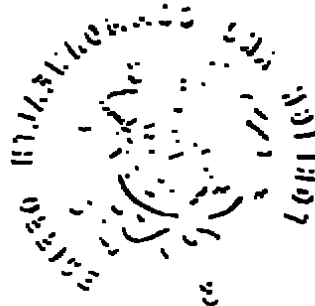
I, A Notary Public, certify that this is a true and certified copy of US Priority 60/169,630 which has a filing date of 8 December 1999.

I attest.

F J Pacey

F J Pacey - NOTARY PUBLIC

Signed in : STOKTON-ON-TEES
Dated on : 5th February 2001



188
131

APOSTILLE

(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
Pays: Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

This public document / Le présent acte public

2. Has been signed by F J Pacey
a été signé par
3. Acting in the capacity of Notary Public
agissant en qualité de
4. Bears the seal/stamp of The Said Notary Public
est revêtu du sceau/timbre de

Certified/Attesté

5. at London/à Londres
6. the/le 08 February 2001
7. by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /
par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Etrangères et du Commonwealth.

8. Number/sous No G861720

9. Stamp:
timbre:



10. Signature: B. Amarteillo

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'B. Amarteillo', written over a large, faint circular outline.

For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

190
182 169

NOTARIAL CERTIFICATE

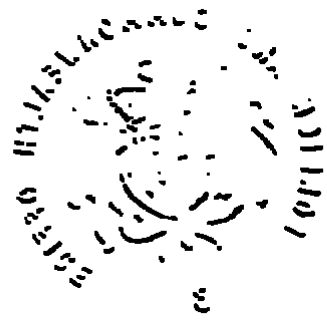
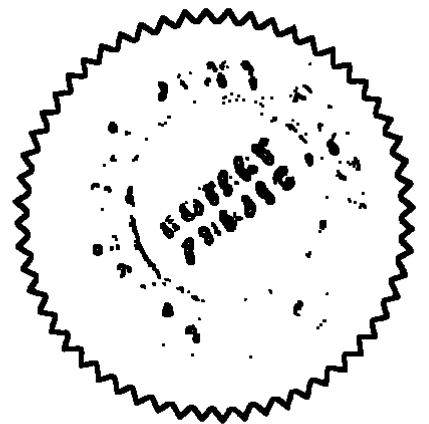
I, A Notary Public, certify that this is a true and certified copy of US Priority 60/205,029 which has a filing date of 18 May 2000.

I attest.

F J Pacey

F J Pacey - NOTARY PUBLIC

Signed in : STOCKTON-ON-TEES
Dated on : 5th February 2001



APOSTILLE

183

(Hague Convention of 5 October 1961 / Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. **Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland**
Pays: Royaume-Uni de Grande-Bretagne et d'Irlande du Nord

This public document / Le présent acte public

2. **Has been signed by F J Pacey**
a été signé par
3. **Acting in the capacity of Notary Public**
agissant en qualité de
4. **Bears the seal/stamp of The Said Notary Public**
est revêtu du sceau/timbre de

Certified/Attesté

5. **at London/à Londres**
6. **the/le 08 February 2001**
7. **by Her Majesty's Principal Secretary of State for Foreign and Commonwealth Affairs /**
par le Secrétaire d'Etat Principal de Sa Majesté aux Affaires Etrangères et du Commonwealth.

8. **Number/sous No G861721**

9. **Stamp:**
timbre:



10. **Signature: B. Amartefio**

A handwritten signature in black ink, appearing to be "B. Amartefio". The signature is stylized with a large loop at the end.

For the Secretary of State / Pour le Secrétaire d'Etat

50885/co (191)
P376
184

PA 384718

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

January 18, 2001

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: 60/205,029

FILING DATE: May 18, 2000

TRADUCCION OFICIAL No. 01/062
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCCION OFICIAL
C. IDONIDAD 345
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA



By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS

P. R. Grant
P. R. GRANT
Certifying Officer

05-19-00

A/PROV

185
164

EXPRESS MAIL CERTIFICATE (37 CFR 1.10)

Label No. EL327802397US

I hereby certify that the attached papers and/or fee is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below as "Express Mail Post Office to Addressee," bearing a Mailing Label Number as set forth above and in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Box Provisional Patent Application, Washington, D.C.

0231.

May 18, 2000

Date

SUSAN J. MCKON

Printed Name

Susan J. McKon

Signature

COVER SHEET FOR PROVISIONAL PATENT APPLICATION

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT UNDER 37 CFR 1.53(b)(2)

Docket No. UOI 50885/US Type a plus sign (+) ±

INVENTOR(s) APPLICANT(s)

<u>COX</u>	<u>TERRENCE</u>	
Last Name	First Name	Middle Initial

Residence: 25 Liverton Whin, Saltburn, Cleveland, TS12 1PO, EnglandTitle of Invention PETROLEUM FUEL ADDITIVE FORMULATIONS

Correspondence Address: Patent and Trademark Administrator
ICI Americas Inc.
Law Department
Concord Plaza
3411 Silverside Road, PO Box 8340
Wilmington, DE 19803-8340

☒ Specification	<u>10</u> Number of Pages	☐ Small Entity Statement
☐ Drawing(s)	☐ Number of Sheets	☐ Other (Specify) _____

METHOD OF PAYMENT OF FILING FEES FOR THIS PROVISIONAL APPLICATION FOR PATENT (Check One)

☐ A check or money order is enclosed to cover the filing fees

☒ The Commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit Deposit Account Number 09-0011 Filing Fee Amount(s) \$150

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

☒ No

☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are:

Respectfully Submitted,
SIGNATURE John M. Sheehan
TYPED OR PRINTED NAME John M. Sheehan

DATE 5/18/00
REGISTRATION NO. 26.065

☒ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.
JMS:sjm
P&TCOR\ma\50885pro.sam

TRADUCCION OFICIAL No. 01/062
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCCION OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

136.113
60

INVENTOR(s) APPLICANT(s)

GRAINGER NEIL
Last Name First Name Middle Initial

Residence: 3 Conwy Grove, Ingleby Barwick, Stockton-on-Tees, TS17 5EU, England

SCOVELL EDWARD G.
Last Name First Name Middle Initial

Residence: 27 Skottowe Crescent, Great Ayton, Middlesbrough, TS9 6DS, England

60205029.051800

JMS:ajm
P&TCOR\jms\50885pro.sam

TRADUCCION OFICIAL No. 01/062
JUAN PAB' O MEDINA MTA AGUILERA
TRADUCCION OFICIAL
C. DONCIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

182 194
169

Petroleum Fuel Additive Formulations

This invention relates to petroleum fuel additive formulations and particularly to such formulations in which an active component is dissolved in a carrier fluid and specifically when the carrier fluid is an aromatic acid ester, and to the use of such formulations in the production, processing, including refining, and use of petroleum.

Additives are often used in petroleum fuels to provide specific effects during processing or to provide particular properties in the fuel. Fuel additives are usually formulated as solutions in a suitable carrier fluid, which is commonly heavy aromatic naphtha (HAN - a mixture of mainly C₉ and C₁₀ aromatic hydrocarbons - predominantly trimethyl benzenes, diethyl benzenes and dimethyl ethyl benzenes). HAN is a very effective solvent and is readily and widely available.

Environmental considerations are leading to pressure to reduce the proportion of volatile aromatic compounds used in such applications, but to date no satisfactory substitute for HAN or similar highly aromatic solvents has been found.

The present invention is based on the discovery that certain esters of aromatic carboxylic acids, particularly benzoic acid, are very effective solvents for fuel additives and are environmentally much less objectionable than HAN. In referring to "petroleum fuel" herein we mean refined petroleum products for use as fuels, particularly in engines, including gasoline, diesel and fuel oil, and related phrases have corresponding meanings.

The present invention accordingly provides a petroleum fuel additive formulation which includes at least one petroleum fuel additive, particularly at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I):



where

- R¹ is a C₁ to C₁₀ alkyl group, particularly a C₁ to C₈ alkyl group, more particularly a C₃ to C₆ branched alkyl group;
- AO is an alkyleneoxy group, particularly an ethyleneoxy or a propyleneoxy group, and may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;
- n is 0 or from 1 to 100, desirably 0;
- m is 0, 1 or 2, desirably 0; and
- Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups (R²)_p; where each R² is independently a C₁ to C₄ alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2, desirably 0.

60205029-051800

188
120

The invention includes a method of treating a petroleum fuel, in which at least one petroleum fuel additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the petroleum fuel. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for petroleum fuel additives. As is discussed below, desirably the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

The petroleum fuel additive is, in particular at least one wax pour point depressant (dewaxer) and/or at least one dehazing agent. Accordingly the invention includes a petroleum fuel additive formulation including one or more of at least one wax pour point depressant and/or at least one at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. Further, the invention includes a method of treating a petroleum fuel, in which at least one fuel additive, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate, is introduced into the petroleum fuel. The invention also includes petroleum fuel including an additive formulation of the invention.

Desirably in the compound of the formula (I) used in the invention R^1 is a C_1 to C_8 alkyl group, and is desirably branched e.g. it is an *iso*-propyl (prop-2-yl), *sec*-butyl (but-2-yl), *iso*-butyl (2-methyl-prop1-yl) and/or *tert*-butyl group, to reduce the ease with which the ester can be hydrolysed. Esters with secondary alcohols are particularly useful in this regard and R^1 is thus especially a C_3 to C_8 secondary alkyl group and very desirably an *iso*-propyl group. Although the carboxylic acid used in the ester can be a dihydrocinnamic acid or a phenylacetic acid, it is very desirably a benzoic acid i.e. desirably m is 0. Similarly, although the phenyl ring of the acid may be substituted, it is desirable that it is unsubstituted i.e. desirably p is 0.

The esters used in the invention may include a (poly)alkyleneoxy chain, $(AO)_n$ in formula (I), between the carboxyl group and the group R^1 . When present the (poly)alkyleneoxy chain is desirably a (poly)ethyleneoxy, a (poly)propyleneoxy chain or a chain including both ethyleneoxy and propyleneoxy residues. Generally, it is desirably not to include such a chain in the ester i.e. desirably n is 0.

A particularly useful ester is *iso*-propyl benzoate and the invention specifically includes a petroleum additive formulation, particularly a formulation of at least one of the additives set out above, in which at least one petroleum additive is dissolved in *iso*-propyl benzoate as a carrier fluid. *iso*-

60205029-051800

196
17/189

propyl benzoate has a combination of properties that make it exceptionally useful in the carrier fluid role. As a pure material, it has a wide liquid range having a high boiling point (BP ca 219°C) and remaining fluid at temperatures below normally expected environmental temperatures (pour point < -80°C); it has a flash point (ca 88°C) so that it is classified as non-flammable and under normal use conditions it has a low vapour pressure; it has a density similar to that of water (1.008 kg.l⁻¹ at 25°C); and a low viscosity (2.32 cSt at 25°C; measured by the U tube method, equivalent to 2.34 mPa.s).

Desirably, the carrier fluid used in formulations of the invention is wholly of one or more compounds of the formula (I). However, if desired other solvents or carrier fluids may be used in admixture. Examples of other such fluids include propylene tetramer and ethyl lactate. Although HAN can be included it is unlikely that HAN or other carrier fluid or solvent including a substantial proportion of aromatic hydrocarbons will be used as a major component of any such mixed carrier fluid, because of its adverse environmental impact. When mixtures are used, compounds of the formula (I) will usually be present in at least 40%, more usually at least 50%, desirably at least 60%, and particularly at least 75%, by weight of the total carrier fluid used. When present, other carrier fluid components or solvents will desirably be used at level of from 1 to 40%, more desirably 2 to 25, and particularly 5 to 15% by weight of the total carrier fluid used.

Fuel additives are materials added to petroleum fuel materials e.g. diesel fuel, heating oil and gasoline, to provide particular effects such as pour point depression (dewaxing) and dehazing.

The amount of the fuel additive included in the formulation is typically from 1 to 99, more usually from 5 to 90% by weight of the formulation. Generally the amount of additive added to the fuel is within the range 1 to 5000 ppm by weight of the treated fuel, more usually from 5 to 2500 ppm. Accordingly the amount of additive formulation added to the fuel is usually from 5 to 10000 ppm, more usually from 10 to 6000 ppm by weight of the treated fuel. Within these general ranges, the amounts for particular additives may vary as is described below.

Middle distillate fuels (diesel fuel) are complex mixtures of hydrocarbon molecules including normal (straight chain) paraffins with carbon chains mainly from C₉ to C₂₈ but possibly with some compounds up to C₃₆. At low temperatures the heavier (longer chain) paraffins tend to precipitate wax crystals, typically as thin, flat, rhomboid plates and at very low temperature decreases these can grow to 0.5 to 1.0 mm across. Such wax crystals can directly cause fuel filter blockage and indirectly the wax crystals can build a gel structure in the fuel trapping liquid fuel between interlocking wax crystals so that as little as 0.5 to 1% of precipitated wax may cause fuel

008750-62050209

190 197
272

solidification, thus blocking fuel lines etc. Paraffin wax pour point depressants are commonly added to the fuel to inhibit or prevent wax precipitation. This resulting effect is similar to the removal e.g. by catalytic cracking, of waxes in refinery operations and is sometimes colloquially referred to as dewaxing. Such additives are usually presented as solutions in a carrier fluid. Examples of suitable additives include ethylene vinyl acetate copolymers and polyalkylmethacrylate copolymers.

Where the fuel additive is a pour point depressant, the concentration in the carrier fluid, or solvent, is typically from 1 to 99%, particularly from 5 to 50% by weight of the total formulation and the formulations will typically include from 99 to 1%, particularly from 50 to 5% of the carrier fluid by weight of the total formulation. The amount of pour point depressant included in an oil fuel is typically from 1 to 5000 ppm, particularly from 5 to 2500 ppm, by weight of the oil stream. Accordingly, the addition rate of the pour point depressant formulation to the oil fuel will typically be from 5 to 10000 ppm, particularly from 10 to 5000 ppm, by weight of the total oil fuel.

Fuels such as diesel fuel, heating oil and gasoline can contain minor amounts of water or aqueous material which separates during and/or after manufacture with even small amounts of water becoming visible as haziness in the fuel. Dehazers are added to remove the haze, probably either by solubilizing or microemulsifying the aqueous material to give a clear, stable fuel, or by encouraging fuller phase separation of the water so it can be more easily removed from the fuel. The use of dehazers contributes to water being present as a separate phase where this is undesirable e.g. in storage tanks where separated water may lead to corrosion or in engines where it may cause corrosion or block fine nozzles or jets. The presence of detergent surfactants in fuel may act to stabilise emulsions of water in fuel thus increasing the tendency to form haze.

Dehazers chemically typically have surfactant properties and examples include alkyl phenol formaldehyde resin alkoxylates and EO/PO, block or random, co-polymers, which usually have molecular weights of from 1000 to 5000; post reacted EO/PO block co-polymers, particularly post reacted with isocyanate materials such as MDI [4,4'-methylenebis(phenyl-isocyanate)] and polyamine, particularly alkylene, especially ethylene, diamine, alkoxylates, which usually have molecular weights of from 10000 to 100000; and polyol, particularly glycerol, alkoxylates, which can have a wide range of molecular weights from 1000 to 20000 or higher. It is common to use combinations of two or more dehazer materials to suit particular conditions in an oil stream, e.g. combinations of coalescence and flocculation enhancing agents.

The concentration of dehazer components in the carrier fluid, or solvent, is typically from 10 to

60205029.051800

191 198
H

90%, more usually from 15 to 85%, particularly from 25 to 80% by weight of the total formulation. Correspondingly, dehazer formulations of the invention will typically include from 90 to 10%, more usually from 85 to 15%, particularly from 75 to 20% of the carrier fluid by weight of the total formulation. In use the amount of dehazer included in an oil fuel is typically from 1 to 500 ppm, particularly from 5 to 150 ppm, by weight of the fuel. Accordingly, the addition rate of the dehazer formulation to the fuel will typically be from 5 to 1000 ppm, particularly from 10 to 300 ppm, by weight of the total fuel.

Accordingly, the invention includes a fuel additive formulation which includes at least one fuel additive agent, particularly at least one paraffin wax pour point depressants and/or at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. Additionally, the invention includes a petroleum based fuel which includes an additive formulation of at least one fuel additive agent, particularly at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent, dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined above, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes a method of treating a petroleum based fuel, in which at least one petroleum additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined above, is introduced into the fuel, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate. The invention further includes the use of compounds of the formula (I), as defined above, as carrier fluids for fuel additives, in particular where the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

008750-62050209

192-199
174

The following Examples illustrate the invention. All parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

Materials

Sol1 isopropyl benzoate

CSol1 heavy aromatic naphtha

DH1 Kamelix 3422X - polyethylenimine propoxylate ex Uniqema

DH2 Kamelix D510 - polyethylenimine alkoxyate ex Uniqema

Example 1

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 90 parts by weight iso-propyl benzoate and 10 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 2

A diesel fuel wax pour point depressant additive formulation was made up from 40 parts by weight iso-propyl benzoate and 60 parts by weight ethylene vinyl acetate co-polymers. The fluid was a hazy, one phase, stable liquid.

Example 3

A dehazer additive formulation was made up from 20 parts by weight iso-propyl benzoate and 80 parts by weight of a mixture of alkyl (mainly C₈, C₉ and C₁₀ alkyl) phenol formaldehyde resin alkoxyates. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 4

A dehazer additive formulation was made up from 60 parts by weight iso-propyl benzoate, 20 parts by weight nonyl phenol formaldehyde resin ethoxyate and 20 parts by weight ethylene diamine alkoxyate. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 5

A dehazer additive formulation was made up from 29 parts by weight iso-propyl benzoate, 54 parts by weight nonyl phenol formaldehyde resin ethoxyate and 17 parts by weight ethylene diamine alkoxyate. The fluid was a clear, one phase, stable liquid.

Example 6

Two commercially available dehazers, DH1 and DH2, were tested in diesel using Sol1 (isopropyl benzoate) or CSol1 (heavy aromatic naphtha) as the additive solvent. From previous testing it was known that DH1 is effective and DH2 a moderately effective as dehazers. the additives were made up as 40% solutions in the solvents and tested in dehazing diesel fuel oil using the following method (modification of ASTM D1094):

- 1 add 150ppm (vol/vol) conventional commercial detergent to dry diesel fuel oil and place 40mls of the diesel in a 50 ml measuring cylinder;

60205029-051800

193 200
175

- ii add 8 µl dehaizer solution (2.5% wt/wt* dehaizer in solvent - to give dehaizer test concentration of 5 ppm wt/vol), followed by 10ml pH7 aqueous phosphate buffer solution;
- iii cap the cylinder, shake for 2 minutes (2/3 strokes per second) and then leave to stand for 5 minutes;
- iv pipette sample of diesel oil (from the middle of the cylinder) to a spectrophotometric cell and measure the (UV/visible) absorbance.

- The dehaizer solution was diluted to 2.5% before dosing the fuel to improve the precision in the amount of additive used in the test.

The results are recorded as the difference in absorbance (Delta A) between test samples and dry untreated diesel and are given in Table 1 below.

Table 1

Ex No	Additive	Solvent	Delta A
C3.1	Blank		2.50
C3.2	DH1	CSol1	0.80
3.1	DH1	Sol1	0.80
C3.3	DH2	CSol1	1.00
3.2	DH2	Sol1	1.00
C3.4	DH3	CSol1	2.30
3.3	DH3	Sol1	2.40

60205029 - 51 00

194 201
126

Claims

- 1 A petroleum fuel additive formulation which includes at least one petroleum fuel additive dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I):
$$R^1 - (AO)_n - OOC - (CH_2)_m - Ph - (R^2)_p \quad (I)$$

where
 R^1 is a C_1 to C_{10} alkyl group
 AO is an alkyleneoxy group which may vary along the (poly)alkyleneoxy chain;
 n 0 or from 1 to 100;
 m is 0, 1 or 2; and
 Ph is a phenyl group, which may be substituted with groups $(R^2)_p$; where each R^2 is independently a C_1 to C_4 alkyl or alkoxy group; and p is 0, 1 or 2
- 2 A fuel additive formulation as claimed in claim 1 wherein R^1 is a C_1 to C_8 alkyl group.
- 3 A fuel additive formulation as claimed in claim 2 wherein R^1 is a C_3 to C_8 branched alkyl group.
- 4 A fuel additive formulation as claimed in either claim 1 or claim 2 wherein n is 0, m is 0 and p is 0.
- 5 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 4 wherein the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.
- 6 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 5 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 7 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 6 wherein the additive is a pour point depressant and/or a dehazer.
- 8 A fuel additive formulation as claimed in any one of claims 1 to 7 wherein the concentration of the fuel additive in the carrier fluid is from 5 to 90% by weight of the formulation.
- 9 A fuel additive formulation as claimed in claim 8 wherein the additive is a pour point depressant and the concentration of the additive is from 5 to 50% by weight of the formulation.

60205029-051800

195 202
177

- 10 A fuel additive formulation as claimed in claim 8 wherein the additive is a dehazer and the concentration of the additive is from 25 to 80% by weight of the formulation.
- 11 A method of treating a petroleum fuel stream including a, in which at least one petroleum fuel additive dissolved in a carrier fluid, including at least one compound of the formula (I), as defined in any one of claims 1 to 4, is introduced into the petroleum fuel stream.
- 12 A method as claimed in claim 11 wherein the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.
- 13 A method as claimed in either claim 11 or claim 12 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 14 A method as claimed in any one of claims 11 to 13 wherein the additive is a pour point depressant and/or a dehazer.
- 15 A method as claimed in any one of claims 11 to 14 wherein the amount of the fuel additive formulation added to the fuel is from 10 to 5000 ppm by weight of the treated fuel.
- 16 A method as claimed in claim 15 wherein the additive is a pour point depressant and the amount of the fuel additive formulation added to the fuel is from 10 to 5000 ppm.
- 17 A method as claimed in claim 8 wherein the additive is a dehazer and the amount of the fuel additive formulation added to the fuel is from 10 to 300 ppm
- 18 A method as claimed in any one of claims 11 to 14 wherein the concentration of the fuel additive in the treated fuel is from 5 to 2500 ppm.
- 19 A method as claimed in claim 18 wherein the additive is a dehazer and the concentration of the additive in the treated fuel is from 5 to 150 ppm
- 20 A petroleum based fuel which includes an additive formulation of one or more of at least one paraffin wax pour point depressant and/or at least one dehazing agent dissolved in a carrier fluid including at least one compound of the formula (I) as defined in any one of claims 1 to 4.
- 21 A fuel as claimed in claim 20 wherein the carrier fluid is or includes *iso*-propyl benzoate.

00 T50-62050209

196 203
128

- 22 A fuel as claimed in either claim 20 or claim 21 wherein the carrier fluid includes at least 50% by weight of the total carrier fluid of a compound of the formula (I).
- 23 A fuel as claimed in any one of claims 20 to 22 wherein the additive is a pour point depressant and/or a dehazer.
- 24 A fuel as claimed in any one of claims 20 to 23 wherein the amount of the fuel additive formulation included in the fuel is from 10 to 5000 ppm.
- 25 A fuel as claimed in claim 24 wherein the additive is a pour point depressant and the amount of the fuel additive formulation included in the fuel is from 10 to 5000 ppm.
- 26 A fuel as claimed in claim 24 wherein the additive is a dehazer and the amount of the fuel additive formulation included in the fuel is from 10 to 300 ppm.
- 27 A fuel as claimed in any one of claims 20 to 26 including a fuel additive at a concentration of from 5 to 2500 ppm.
- 28 A method as claimed in claim 27 including a dehazer at a concentration of from 5 to 150 ppm.

SPEC\ms\50685 Provisional Spec.doc

60205029-051800

TRADUCCIÓN OFICIAL No. 01/ 062 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia.

Se traduce el Certificado de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos No. 60/205,029 y la correspondiente Carátula de Solicitud de Patente Provisional, escritos en inglés.

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

A TODOS A QUIENES ESTOS PRESENTES LLEGAREN:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS

OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS

Enero 18 de 2001

POR EL PRESENTE CERTIFICO QUE ADJUNTA SE ENCUENTRA UNA COPIA FIEL DE LOS ARCHIVOS DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA DE AQUELLOS PAPELES DE LA SOLICITUD DE PATENTE IDENTIFICADA ABAJO Y QUE CUMPLIERON CON LOS REQUISITOS PARA QUE SE LES OTORGARA UNA FECHA DE SOLICITUD BAJO EL CÓDIGO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA TÍTULO 35 SECCIÓN 111.

TRADUCCION OFICIAL No. 01/062
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTÉRPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

148 205
191

NÚMERO DE SOLICITUD: 60/205,029

FECHA DE SOLICITUD: Mayo 18,2000

Por autoridad del
COMISARIO DE PATENTES Y MARCAS
(Firmado.) P.R. GRANT
Funcionario que Certifica

(SELLO DE OBLEA DE LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA)

(En las siguientes hojas, sello a tinta: 60205029.051800)

CERTIFICADO DE ENVÍO POR "CORREO EXPRESO" (37 CFR 1.10)

Etiqueta No. EL327802397US

Por el presente certifico que los documentos adjuntos/derechos se depositan en el Servicio Postal de los Estados Unidos en la fecha indicada abajo como "Correo Expreso a la Oficina Postal del Destinatario" con una etiqueta de correo expreso como se indica arriba y en un sobre dirigido al Comisario Asistente para Marcas, Casilla de Solicitudes de Patentes Provisionales, Washington D.C. 20231.

<u>Mayo 18, 2000</u>	<u>SUSAN J. MIXON</u>	<u>(Firmado) Susan J. Mixon</u>
Fecha	Nombre en letra de imprenta	Firma
(Al margen izquierdo: código de barras jc829 Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, 05/18/00)		
(Al margen derecho: código de barras jc804 Oficina de Patentes y Marcas de los		

TRADUCCION OFICIAL No. 01/062
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUIRRA
TRADUCCION E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD DAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

199 207
192

Estados Unidos, 60/205029, 05/18/00)

CARÁTULA PARA SOLICITUD DE PATENTE PROVISIONAL

Esta es una petición de registro de SOLICITUD DE PATENTE PROVISIONAL
bajo 37CFR 1.53(b)(2), Expediente no. CPW 50885/US . Escriba un signo "mas"
(+) +

INVENTORE(es) SOLICITANTE(s)

COX TERRENCE (en blanco)

Apellido Primer Nombre Inicial Intermedia

Residencia: 25 Liverton Whin, Saltburn, Cleveland, TS12 1PO, Inglaterra

Nombre de la invención: FORMULACIONES DE ADITIVOS PARA
COMBUSTIBLES DE PETRÓLEO.

Dirección para correspondencia: Adiministrador para Patentes y Marcas
ICI Americas Inc.
Depatramento Legal
Concord Plaza
3411 Silvrside Road, PO Box 8340
Wilmington, DE 19803-8340

X Especificación 10 Número de Páginas Declaración de Entidad Pequeña
 Dibujo(s) Número de Hojas Otros (Especifique)

MÉTODO DE PAGO PARA LOS DERECHOS DE PRESENTACIÓN DE ESTA
SOLICITUD DE PATENTE PROVISIONAL (Marque Uno)

01/06/00
TRANSLACION OFICIAL No. 01/06/00
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUIRRE
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

200 208
(103)

(en blanco) se adjunta cheque o giro bancario para cubrir los derechos de presentación

X Por el presente el Comisario está autorizado para cargar los derechos de presentación t acreditar a la cuenta de Depósito Número 09-0011

Monto(s) de Presentación de Derechos \$150

La invención se hizo por una agencia del Gobierno de los Estados Unidos o bajo un contrato con una agencia del Gobierno de los Estados Unidos.

X No

(en blanco) Si el nombre de la agencia del Gobierno de los Estados Unidos y el número de contrato con el Gobierno son: (en blanco)

Respetuosamente Presentado

FIRMA (Firmado)

NOMBRE EN LETRA IMPRENTA O ESCRITO A MÁQUINA John M. Sheehan

FECHA 5/18/00 NO. DE REGISTRO 26.065

(X) Se mencionan inventores adicionales en hojas separadas numeradas adjuntas al presente.

JMS:sjm

P&TCOR\jms\50885pro.sam

INVENTOR (ES) SOLICITANTE (S)

Apellido	Primer Nombre	Inicial Intermedia
<u>GRAINGER</u>	<u>NEIL</u>	<u>(en blanco)</u>

Traducción del Documento de Prioridad US 60/205.029**FORMULACIONES ADITIVAS PARA COMBUSTIBLES DE PETROLEO**

Esta invención se refiere a formulaciones aditivas de uso en combustibles de petróleo y, en particular, a dichas formulaciones en donde un componente activo está disuelto en un fluido portador y en donde, concretamente, el fluido portador es un éster de ácido aromático, y al uso de tales formulaciones en la producción y procesado, incluyendo el refino, y uso de petróleo.

Se suelen utilizar aditivos en combustibles de petróleo para proporcionar efectos concretos durante el procesado o para dar lugar a propiedades particulares en el combustible. Normalmente, los aditivos para combustibles se formulan como soluciones en un fluido portador adecuado, el cual es habitualmente nafta aromática pesada (HAN- una mezcla de hidrocarburos aromáticos principalmente C₉ y C₁₀ - predominantemente trimetilbencenos, dietilbencenos y dimetiletilbencenos). La HAN es un disolvente muy eficaz que es fácil y ampliamente disponible. Las consideraciones respecto al medio ambiente están conduciendo a la obligación de reducir la proporción de compuestos aromáticos volátiles usados en tales aplicaciones, pero hasta la fecha no se ha encontrado ningún sustituto satisfactorio para la HAN o disolventes altamente aromáticos similares.

La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertos ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos, en particular ácido benzóico, son disolventes muy eficaces para aditivos para combustibles y, desde el punto de vista medioambiental, son mucho menos objetables que la HAN. Cuando en esa descripción se hace referencia al término "combustible de petróleo", se quiere dar a entender productos de petróleo refinado de utilidad como combustibles, particularmente en motores, incluyendo gasolina, diesel y fuelóleo, y las frases

24
108
203

relacionadas tienen los correspondientes significados.

La presente invención proporciona, por tanto, una formulación aditiva para combustibles de petróleo que incluye al menos un aditivo para combustibles de petróleo, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras parafínicas y/o al menos un agente desenturbador, disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

- R¹** es un grupo alquilo C₁ a C₁₀, en particular un grupo alquilo C₁ a C₄, más particularmente un grupo alquilo ramificado C₃ a C₄;
- AO** es un grupo alquilenoxi, en particular un grupo etilenoxi o propilenoxi, y puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;
- n** es 0 o es de 1 a 100, convenientemente 0;
- m** es 0, 1 o 2, convenientemente 0; y
- Ph** es un grupo fenilo, el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p, en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 o 2, convenientemente 0.

La invención incluye un método de tratamiento de un combustible de petróleo en donde se introduzca, en el combustible de producto, al menos un aditivo para combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente. La invención incluye además el uso de compuestos de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, como fluidos portadores para aditivos para combustibles de petróleo. Como se expondrá a continuación, convenientemente el fluido portador es o incluye benzoto de iso-propilo.

218
187
204

-4-

En particular, el aditivo para combustibles de petróleo consiste en al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras (desparafinador) y/o al menos un agente desenturbador. En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles de petróleo que comprende uno o más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras y/o por lo menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. Además, la invención incluye un método de tratamiento de un combustible de petróleo, en donde se introduce, en el combustible de petróleo, al menos un aditivo para el combustible, disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye también un combustible de petróleo que incluye una formulación aditiva de la invención.

Convenientemente, en el compuesto de fórmula (I) usado en la invención, R^1 es un grupo alquilo C_1 a C_6 y adecuadamente está ramificado, por ejemplo, es un grupo iso-propilo (prop-2-ilo), sec-butilo (but-2-ilo), iso-butilo (2-metil-prop-1-ilo) y/o terc-butilo, para reducir la facilidad con la cual puede ser hidrolizado el éster. A este respecto, son particularmente útiles los ésteres con alcoholes secundarios y, de este modo, R^1 es especialmente un grupo alquilo secundario C_3 a C_4 y muy adecuadamente un grupo iso-propilo. Aunque el ácido carboxílico usado en el éster puede ser un ácido dihidrocínámico o un ácido fenilacético, muy convenientemente es un ácido benzoico, es decir, deseablemente m es 0. De manera similar, aunque el anillo fenilo del ácido puede estar sustituido, es conveniente que esté insustituido, es decir, deseablemente p es 0.

Los ésteres usados en la invención pueden incluir una cadena (poli)alquilenoxi (AO)_n en la fórmula (I) entre el grupo carboxilo y el grupo R¹. Cuando está presente, la cadena (poli)alquilenoxi es adecuadamente una cadena (poli)etilenoxi, una cadena (poli)propilenoxi o una cadena que incluye ambos residuos etilenoxi y propilenoxi. En general, convenientemente no se incluye dicha cadena en el éster, es decir, deseablemente n es 0.

Un éster particularmente útil es el benzoato de iso-propilo y la invención incluye una formulación aditiva para petróleo, en particular una formulación de por lo menos uno de los aditivos indicados anteriormente, en donde al menos un aditivo para petróleo está disuelto en benzoato de iso-propilo como fluido portador. El benzoato de iso-propilo presenta una combinación de propiedades que hacen que el mismo sea excepcionalmente útil en su papel como fluido portador. Como un material puro, presenta una amplia gama de licuidez que tiene un alto punto de ebullición (PE alrededor de 219° C) y que permanece fluido a temperaturas por debajo de las temperaturas medioambientales normalmente esperadas (temperatura de fluidez crítica <-60° C); tiene una temperatura de inflamabilidad (alrededor de 99° C) de manera que es clasificado como no inflamable y, bajo condiciones de uso normales, tiene una baja presión de vapor, tiene una densidad similar a la del agua (1,008 kg.l⁻¹ a 25° C); y una baja densidad (2,32 cSt a 25° C; medida por el método del tubo U, equivalente a 2,34 mPa.s).

Convenientemente, el fluido portador usado en las formulaciones de la invención consiste totalmente en uno o más compuestos de fórmula (I). Sin embargo, si se desea, se pueden emplear, en mezcla, otros disolventes o fluidos portadores. Ejemplos de tales otros fluidos incluyen propileno tetramero y acetato de etilo. Aunque se puede incluir HAN, es improbable que HAN u otro fluido portador o

213
1285
205

189
206
24

-6-

disolvente que incluya una proporción sustancial de hidrocarburos aromáticos se utilice como principal componente de dicho fluido portador mezclado, debido a su impacto adverso sobre el medio ambiente. Cuando se emplean mezclas, los compuestos de fórmula (I) estarán presentes normalmente en una cantidad de por lo menos 40%, más generalmente de por lo menos 50%, convenientemente de por lo menos 60% y en particular de por lo menos 75%, en peso del fluido portador total usado. Cuando estén presentes, los otros componentes o disolventes del fluido portador se emplearán convenientemente a un nivel de 1 a 40%, más deseablemente de 2 a 25% y en particular de 5 a 15% en peso del fluido portador total usado.

Los aditivos para combustibles son materiales añadidos a materiales combustibles de petróleo, por ejemplo, combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, para proporcionar efectos particulares tales como depresión de la temperatura de fluidez crítica (desparafinado) y desenturbiamiento.

La cantidad del aditivo para combustibles incluido en la formulación es habitualmente de 1 a 99%, más generalmente de 5 a 90% en peso de la formulación. Generalmente, la cantidad añadida de aditivo al combustible es del orden de 1 a 5.000 ppm, más generalmente de 5 a 2.500 ppm, en peso del combustible tratado. Por tanto, la cantidad de formulación aditiva añadida al combustible es normalmente de 5 a 10.000 ppm, más generalmente de 10 a 5.000 ppm, en peso del petróleo tratado. Dentro de estas gamas generales, las cantidades para aditivos particulares pueden variarse en la forma que se describirá más adelante.

Los combustibles de destilados intermedios (combustible diesel) son mezclas complejas de moléculas hidrocarbonadas que incluyen parafinas normales (cadena lineal) con cadenas carbonadas que oscilan principalmente entre C_9 y C_{28} , pero posiblemente con algunos compuestos hasta C_{34} . A bajas temperaturas, las

parafinas más pesadas (cadena más larga) tienden a precipitar cristales cerosos, habitualmente como placas romboides, planas, finas, y con el descenso a temperaturas muy bajas dichos cristales pueden crecer a una dimensión transversal de 0,5 a 1 mm. Dichos cristales cerosos pueden causar directamente el bloqueo del filtro de combustible e indirectamente los cristales cerosos pueden formar una estructura gelificada en el combustible dando lugar a que el combustible líquido quede atrapado entre cristales cerosos entrelazados, de manera que una cantidad tan pequeña como 0,5 a 1% de cera precipitada puede causar la solidificación del combustible, bloqueando así las líneas de combustible, etc. Para inhibir o prevenir la precipitación de ceras, al combustible se añaden normalmente depresores de la temperatura de fluidez crítica de la cera de parafina. El efecto resultante es similar al de la separación, por ejemplo mediante cracking catalítico, de ceras en operaciones de refinería y a veces se conoce coloquialmente por la expresión "desparafinado". Dichos aditivos se presentan normalmente como soluciones en un fluido portador. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen copolímeros de etileno-acetato de vinilo y copolímeros de polimetacrilato de alquilo.

Cuando el aditivo del combustible es un depresor de la temperatura de fluidez crítica, la concentración en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 1 a 99%, en particular de 5 a 50% en peso de la formulación total y las formulaciones incluirán generalmente de 99 a 1%, en particular de 50 a 5% del fluido portador en peso de la formulación total. La cantidad de depresor de la temperatura de fluidez crítica incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 5.000 ppm, en particular de 5 a 2.500 ppm, en peso de la corriente de petróleo. Por tanto, la proporción de adición al combustible de petróleo de la formulación depresora de la temperatura de fluidez crítica será generalmente de 5 a 10.000 ppm,

216
165
208

en particular de 10 a 5.000 ppm, en peso del combustible de petróleo total.

Los combustibles tales como combustible diesel, petróleo de calefacción y gasolina, pueden contener cantidades menores de agua o material acuoso que se separa durante y/o después de la producción, llegando a ser visibles incluso cantidades pequeñas de agua en forma de una turbidez en el combustible. Para eliminar la turbidez, se añaden agentes desenturbadores, probablemente mediante solubilización o microemulsificación del material acuoso para proporcionar un combustible transparente, estable, o bien favoreciendo una separación de fase más completa del agua, de manera que la misma se pueda separar más fácilmente del combustible. El uso de agentes desenturbadores contribuye a que el agua esté presente como una fase separada en situaciones en donde ello es indeseable, por ejemplo, en tanques de almacenamiento en donde el agua separada puede conducir a corrosión o en motores en donde puede causar la corrosión o bloqueo de las toberas o chorros finos. La presencia de surfactantes detergentes en el combustible puede actuar para estabilizar emulsiones de agua en combustible, aumentando así la tendencia a formar turbidez.

Los agentes desenturbadores tienen químicamente de forma habitual propiedades surfactantes y ejemplos incluyen alcóxilatos de resinas de alquifenol-formaldehído y copolímeros de EO/PO, en bloque o al azar, que generalmente tienen pesos moleculares de 1.000 a 5.000, copolímeros en bloque de EO/PO reaccionados posteriormente, en particular reaccionados posteriormente con materiales de isocianatos tal como MDI [4,4'-metilenbis(fenilisocianato)], y alcóxilatos de poliaminas, en particular de alquilendiaminas, especialmente de etilendiamina, que normalmente tienen pesos moleculares de 10.000 a 100.000; y alcóxilatos de polioles, en particular de glicerol, que pueden tener una amplia gama de pesos

197
209

moleculares del orden de 1.000 a 20.000 o mayores. Es común usar combinaciones de 2 ó más materiales desenturbadores para adaptarse a las condiciones particulares existentes en una corriente de petróleo, por ejemplo, combinaciones de agentes realzadores de la coalescencia y de la floculación.

La concentración de los componentes desenturbadores en el fluido portador, o disolvente, es habitualmente de 10 a 90%, mas generalmente de 15 a 85%, en particular de 25 a 80% en peso de la formulación total. De manera correspondiente, las formulaciones desenturbadoras de la invención incluyen habitualmente de 90 a 10%, mas generalmente de 85 a 15%, en particular de 75 a 20% del fluido portador en peso de la formulación total. En la práctica, la cantidad de agente desenturbador incluido en un combustible de petróleo es habitualmente de 1 a 500 ppm, en particular de 5 a 150 ppm, en peso del combustible. Por tanto, la proporción de adición de la formulación desenturbadora al combustible será habitualmente de 5 a 1.000 ppm, en particular de 10 a 300 ppm, en peso del combustible total.

En consecuencia, la invención incluye una formulación aditiva para combustibles que comprende al menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de las ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzostato de iso-propilo. Además, la invención incluye un combustible a base de petróleo que comprende una formulación aditiva de por lo menos un agente aditivo para el combustible, en particular al menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o al menos un agente desenturbador, disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente,

en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además un método de tratamiento de un combustible a base de petróleo, en donde se introduce, en el combustible, al menos un aditivo para el combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo. La invención incluye además el uso de compuestos de la fórmula (I) como se ha definido anteriormente como fluidos portadores para aditivos de combustibles, en donde, en particular, el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en peso salvo que se indique lo contrario.

Materials

Sol1 benzoato de isopropilo

CSol1 nafta aromática pesada

DH1 Kemelix 3422X - propoxilato de polietilenimina de Uniqema

DH2 Kemelix D510 - alcóxilato de polietilenimina de Uniqema

Ejemplo 1

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 90 partes en peso de benzoato de isopropilo y 10 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de vinilo. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 2

Se preparó una formulación aditiva depresora de la temperatura de fluidez crítica de ceras de combustible diesel a partir de 40 partes en peso de benzoato de isopropilo y 60 partes en peso de copolímeros de etileno-acetato de

21
29
10/1

vinilo. El fluido era un líquido turbio, monofásico y estable.

Ejemplo 3

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 20 partes en peso de benzoato de isopropilo y 80 partes en peso de una mezcla de alcoxilatos de resinas de alquil (principalmente alquilo C₃, C₄ y C₉) fenol-formaldehído. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 4

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 60 partes en peso de benzoato de isopropilo, 20 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 20 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 5

Se preparó una formulación aditiva desenturbidora a partir de 29 partes en peso de benzoato de isopropilo, 54 partes en peso de etoxilato de resina de nonilfenol-formaldehído y 17 partes en peso de alcoxilato de etilendiamina. El fluido era un líquido transparente, monofásico, estable.

Ejemplo 6

Se ensayaron dos agentes desenturbidores comercialmente disponibles, DH1 y DH2, en diesel utilizando Sol1 (benzoato de isopropilo) o CSol1 (nafta aromática pesada) como disolvente para el aditivo. Por pruebas anteriores se sabía que el DH1 es eficaz y el DH2 es moderadamente eficaz como agentes desenturbidores. Los aditivos fueron preparados como soluciones al 40% en los disolventes y se ensayaron en la operación de desenturbiar combustible diesel empleando el siguiente método (modificación de ASTM D1094):

i añadir 150 ppm (vol/vol) de detergente comercial convencional al

220
197
212

-12-

combustible diesel seco y colocar 40 ml de combustible diesel en un cilindro medidor de 50 ml;

- ii añadir 8 µl de solución desenturbadora (2,5% en peso/peso* de agente desenturbador en disolvente- para proporcionar una concentración de ensayo de agente desenturbador de 5 ppm en peso/volumen), seguido por 10 ml de solución tampón acuosa de fosfato, pH 7;
- iii tapar el cilindro, sacudir durante 2 minutos (2/3 carreras por segundo) y dejar entonces el cilindro en reposo durante 5 minutos;
- iv pipetear una muestra de combustible diesel (de la parte media del cilindro) a una célula espectrofotométrica y medir la absorbancia (UV/visible).
- * La solución desenturbadora fue diluida a 2,5% antes de dosificar el combustible, para mejorar la precisión en la cantidad de aditivo usado en el ensayo.

Los resultados son registrados como la diferencia de absorbancia (Delta A) entre muestras del ensayo y combustible diesel seco sin tratar y se ofrecen en la siguiente Tabla 1.

213 227
106

Tabla 1

Ejemplo No.	Aditivo	Disolvente	Delta A
C3.1	Testigo		2,50
C3.2	DH1	CSol1	0,80
3.1	DH1	Sol1	0,80
C3.3	DH2	CSol1	1,00
3.2	DH2	Sol1	1,00
C3.4	DH3	CSol1	2,30
3.3	DH3	Sol1	2,40

214 222
197

REIVINDICACIONES

1.- Una formulación aditiva para combustibles de petróleo, caracterizada porque comprende al menos un aditivo para combustibles de petróleo disuelto en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de fórmula (I):



en donde:

R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₁₀

AO es un grupo alquilenoxi que puede variar a lo largo de la cadena (poli)alquilenoxi;

n es 0 o es de 1 a 100;

m es 0, 1 ó 2; y

Ph es un grupo fenilo el cual puede estar sustituido con grupos (R²)_p en donde cada R² es independientemente un grupo alquilo o alcoxi C₁ a C₄ y p es 0, 1 ó 2.

2.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 1, caracterizada porque R¹ es un grupo alquilo C₁ a C₄.

3.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 2, caracterizada porque R¹ es un grupo alquilo ramificado C₃ a C₅.

4.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque n es 0, m es 0 y p es 0.

5.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el fluido portador es o incluye benzoto de iso-propilo.

6.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el fluido portador incluye al menos 50%

en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

7.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o un agente desenturbador.

8.- Una formulación aditiva para combustible según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la concentración del aditivo para combustibles en el fluido portador es de 5 a 90% en peso de la formulación.

9.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 8, caracterizada porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la concentración del aditivo es de 5 a 50% en peso de la formulación.

10.- Una formulación aditiva para combustible según la reivindicación 8, caracterizada porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la concentración del aditivo es de 25 a 80% en peso de la formulación.

11.- Método de tratamiento de una corriente de combustible de petróleo, caracterizado porque se introduce, en la corriente de combustible de petróleo, al menos un aditivo para combustible de petróleo disuelto en un fluido portador que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

12.- Método según la reivindicación 11, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

13.- Método según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

14.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o

un agente desenturbador.

15.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la cantidad de la formulación aditiva para combustibles añadida al combustible es de 10 a 5.000 ppm en peso del combustible tratado.

16.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la cantidad añadida al combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

17.- Método según la reivindicación 15, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la cantidad añadida al combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 300 ppm.

18.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado porque la concentración del aditivo para combustibles en el combustible tratado es de 5 a 2.500 ppm.

19.- Método según la reivindicación 18, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la concentración del aditivo en el combustible tratado es de 5 a 150 ppm.

20.- Un combustible a base de petróleo, caracterizado porque comprende una formulación aditiva de uno ó más de por lo menos un depresor de la temperatura de fluidez crítica de ceras de parafinas y/o por lo menos un agente desenturbador disueltos en un fluido portador que incluye al menos un compuesto de la fórmula (I) como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

21.- Un combustible según la reivindicación 20, caracterizado porque el fluido portador es o incluye benzoato de iso-propilo.

22.- Un combustible según la reivindicación 20 ó 21, caracterizado

217-225
200

-17-

porque el fluido portador incluye al menos 50% en peso del fluido portador total de un compuesto de fórmula (I).

23.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y/o un agente desenturbador.

24.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 23, caracterizado porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

25.- Un combustible según la reivindicación 24, caracterizado porque el aditivo es un depresor de la temperatura de fluidez crítica y porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 5.000 ppm.

26.- Un combustible según la reivindicación 24, caracterizado porque el aditivo es un agente desenturbador y porque la cantidad incluida en el combustible de la formulación aditiva para combustibles es de 10 a 300 ppm.

27.- Un combustible según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 26, caracterizado porque incluye un aditivo para combustibles en una concentración de 5 a 2.500 ppm.

28.- Un combustible según la reivindicación 27, caracterizado porque incluye un agente desenturbador en una concentración de 5 a 150 ppm.